



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **115160** (13) **C2**
(51) МПК (2017.01)**C07D 309/06** (2006.01)**A01N 31/06** (2006.01)**A01N 43/40** (2006.01)**C07D 309/32** (2006.01)**C07C 49/543** (2006.01)**C07D 213/50** (2006.01)

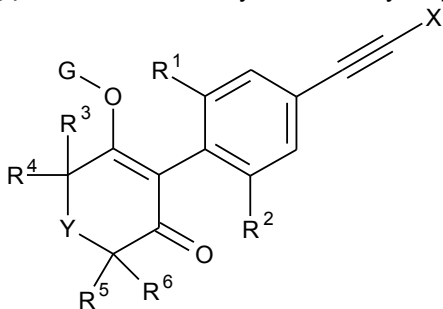
A01P 13/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки:	а 2015 07294	(72) Винахідник(и):	Маунд Вільям Родерік (GB), Скатт Джеймс Ніколас (GB), Слейтер Марк (GB), Уіллеттс Найджел Джеймс (GB)
(22) Дата подання заявки:	19.12.2013	(73) Власник(и):	СІНГЕНТА ЛІМІТЕД, European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford Surrey GU2 7YH, United Kingdom (GB)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.09.2017	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	1223429.0, 1309728.2, 1321553.8	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2008/110308 A2, 18.09.2008 WO 2008/110307 A1, 18.09.2008 WO 2010/046194 A1, 29.04.2010 WO 2008/145336 A1, 04.12.2008 WO 2010/081689 A2, 22.07.2010 WO 2010/081687 A1, 22.07.2010
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	21.12.2012, 31.05.2013, 04.12.2013		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	GB, GB, GB		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.09.2015, Бюл.№ 17		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.09.2017, Бюл.№ 18		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2013/077541, 19.12.2013		

(54) ГЕРБІЦИДНО АКТИВНІ ЦИКЛІЧНІ ДІОНОВІ СПОЛУКИ АБО ЇХНІ ПОХІДНІ, ЗАМІЩЕНІ ФЕНІЛОМ ІЗ ЗАМІСНИКОМ, ЩО МІСТИТЬ АЛКІНІЛ**(57)** Реферат:

Даний винахід стосується сполуки формули (I):



, (I)

UA 115160 C2

де

X являє собою метил або хлор;

R¹ являє собою метил або хлор;

R² являє собою водень, метил, етил, н-пропіл, циклопропіл, вініл, етиніл, фтор, хлор, бром, C₁-C₃алкокси, C₁-C₂фторалкокси, C₁-C₂алкокси-C₁-C₃алкокси- або C₁фторалкокси-C₁-C₃алкокси-; та

Y являє собою O, S, S(O), S(O)₂, N(C₁-C₂алкіл), N(C₁-C₂алкокси), C(O), CR⁸R⁹ або -CR¹⁰R¹¹CR¹²R¹³-; та

G, R³, R⁴, R⁵ та R⁶ є такими, як визначено раніше;

де сполука формули (I) необов'язково присутня у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

Такі сполуки є придатними для застосування як гербіцидів. Таким чином, винахід також стосується способу контролю бур'янів, зокрема трав'янистих однодольних бур'янів, в культурах корисних рослин, що передбачає застосування сполуки формули (I) або гербіцидної композиції, що містить таку сполуку, до рослин або до місця їхнього зростання.

Даний винахід відноситься до гербіцидно активних циклічних діонів, зокрема, до пірандіонових, тіопірандіонових, циклогександіонових, з'єднаних алкандііловим містком циклогександіонових, циклогексантрионових або циклогептандіонових сполук або їхніх похідних (наприклад, їхніх енол-кетон-таутомерних похідних), до способів їхнього одержання, до гербіцидних композицій, що містять такі сполуки, а також до їхнього застосування для контролю бур'янів, таких як трав'янисті однодольні бур'яни, зокрема, в культурах корисних рослин, або для інгібування небажаного росту рослин. Зокрема, даний винахід відноситься до гербіцидно активних циклічних діонових сполук або їхніх похідних (наприклад, їхніх енол-кетон-таутомерних похідних), які заміщені фенілом із замісником, що містить алкініл.

В WO 01/17972 A2 (Syngenta Participations AG) розкриваються заміщені фенілом (такі як заміщені 4-метил-2,6-діетил-фенілом) гетероцикли, придатні для застосування у якості гербіцидів.

В WO 03/013249 A1 (Bayer AG) та еквівалентному їй US 2005/0054535 A1 розкриваються селективні гербіцидні композиції, що містять (а) заміщений (заміщеним фенілом) циклічний кето-енол та (b) сполуку, яка поліпшує сумісність культурних рослин, зокрема, клоквінтосет-мексил або мефенпір-діетил.

В WO 2007/068427 A2 (Bayer CropScience AG) та еквівалентному їй US 2009/0227563 A1 розкривається композиція, що містить (а) заміщений (заміщеним фенілом) циклічний кето-енол у якості гербіциду та (b) сіль амонію або фосфонію для стимулювання активності.

В кожній з WO 2008/071405 A1 та WO 2009/074314 A1 (обидві належать Syngenta Limited та Syngenta Participations AG) розкриваються гербіцидно активні піран-3,5-діони, тіопіран-3,5-діони та циклогексан-1,3,5-триони, кожний з яких заміщений в 4-положенні циклічного діону або триону арил-заміщеним-фенілом або гетероарил-заміщеним-фенілом.

В кожній з WO 2010/081755 A1 та WO 2010/089211 A1 (обидві належать Syngenta Limited) розкриваються гербіцидно активні піран-3,5-діони, тіопіран-3,5-діони, циклогександіони, циклогептандіони та циклогексантриони, кожний з яких заміщений арилокси-заміщеним-фенілом або гетероарилокси-заміщеним-фенілом.

В WO 2008/110308 A1 (Syngenta Participations AG) розкриваються 2-(заміщений феніл)-циклогексан-1,3-діонові сполуки та похідні, що містять замісник $R^8-X-(CR^6R^7)_n$ (де X являє собою O, S, S(O) або S(O)₂) або гетероатом, що містить спіроцикл, в 5-положенні циклогексан-1,3-діону, та мають гербіцидні властивості. В WO 2008/110307 A1 (Syngenta Participations AG) розкриваються 2-(заміщений феніл)-5-гетероцикліл-циклогексан-1,3-діонові сполуки та похідні, а також їхнє застосування у якості гербіцидів. В WO 2010/046194 A1 (Syngenta Limited) розкриваються 2-(заміщений феніл)-циклогексан-1,3-діонові сполуки та похідні, що містять замісник $Q-CR^6R^7$ в 5-положенні циклогексан-1,3-діону (де Q являє собою насичений або мононенасичений гетероцикл) та мають гербіцидні властивості.

В WO 2008/145336 A1 та A8 (Syngenta Limited) розкриваються гербіцидно активні заміщені фенілом біциклічні (з містковим вуглецем, наприклад, з містковим алкандіілом) 1,3-діонові сполуки, такі як 3-(заміщений феніл)-біцикло[3.2.1]октан-2,4-діони.

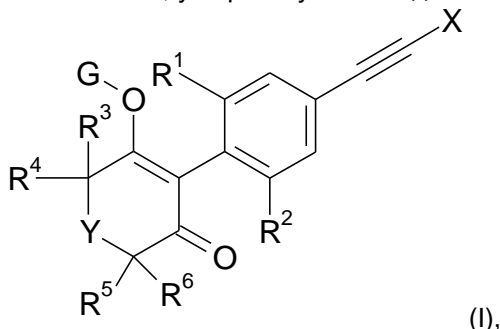
У заявці PCT, що знаходиться на одночасному розгляді, PCT/EP2012/074118, поданій 30 листопада 2012 р. та опублікованій 6 червня 2013 р. як WO 2013/079672 A1 (Syngenta Limited та Syngenta Participations AG), розкривається, що визначені заміщені спірогетероциклічні піролідіндіонові сполуки з алкініл-фенільною головною групою характеризуються гербіцидними властивостями.

У заявці PCT, що знаходиться на одночасному розгляді, PCT/EP2012/074172, поданій 30 листопада 2012 р. та опублікованій 6 червня 2013 р. як WO 2013/079708 A1 (Syngenta Limited та Syngenta Participations AG), розкриваються сполуки циклопентан-1,3-діону та їхні похідні (наприклад, конденсовані та/або спіроциклічні біциклічні похідні), які заміщені в 2-положенні циклопентан-1,3-діону фенілом, який сам заміщений у 4-положенні (зокрема) або проп-1-інілом, або хлоретинілом, та похідні енол-кетонного таутомеру таких циклопентандіонів, які мають гербіцидну активність та/або властивості інгібування росту рослин, зокрема, при контролі трав'янистих однодольних бур'янів та/або при післясходовому застосуванні.

На сьогодні виявлені циклічні діонові сполуки, зокрема, піран-3,5-діонові, тіопіран-3,5-діонові, циклогексан-1,3-діонові, з алкандііловим містком циклогексан-1,3-діонові, циклогексан-1,3,5-трионові або циклогептан-1,3-діонові сполуки, які є заміщеними за атомом вуглецю в кільці циклічного діону, який знаходиться між двома оксо-заміщеними атомами вуглецю в кільці циклічного діону, фенілом, який сам заміщений у 4-положенні (як правило) або проп-1-інілом, або хлоретинілом та в 2-положенні (як правило) метилом або хлором, або похідні енол-кетонного таутомеру таких циклічних діонів з гербіцидною активністю та/або властивостями інгібування росту рослин, зокрема, при контролі трав'янистих однодольних бур'янів. Доступні

дані про гербіциди, показані далі у біологічних прикладах, підтверджують, що такі 4-(проп-1-ініл)-2-(метил або хлор)-феніл- або 4-(хлоретиніл)-2-(метил або хлор)-феніл- циклічні діонові сполуки є більш ефективними гербіцидами щодо трав'янистих однодольних бур'янів (наприклад, при післясходовому застосуванні), ніж відповідні 4-етиніл-2-(метил або хлор)-феніл-циклічні діонові сполуки. Гербіцидна активність щодо "вегетуючих у теплий сезон" (вегетуючих у теплому кліматі) трав'янистих однодольних бур'янів більшості сполук згідно з винаходом, які були наведені у якості прикладу та протестовані у даному документі (сполуки А-1 - А-17, А-18 - А-24, Р-1 - Р-5 або Р-7), виявилася сильною, зокрема, після післясходового застосування сполук при нормі внесення приблизно 250 г/га. Також, багато з наведених у якості прикладу сполук виявляють помірно низьку фітотоксичність щодо пшениці та/або визначених дводольних культур, зокрема, до сої та/або цукрового буряку (див. біологічні приклади 1В та 3 далі).

Таким чином, у першому аспекті даного винаходу передбачена сполука формули (I),



(I),

де

X являє собою метил або хлор;

R¹ являє собою метил або хлор;

R² являє собою водень, метил, етил, н-пропіл, циклопропіл, вініл, етиніл, фтор, хлор, бром, C₁-C₃алкокси, C₁-C₂фторалкокси, C₁-C₂алкокси-C₁-C₃алкокси- або C₁фторалкокси-C₁-C₃алкокси-; та

R³, R⁴, R⁵ та R⁶ незалежно один від одного являють собою водень, C₁-C₅алкіл (зокрема, C₁-C₄алкіл, наприклад, C₁-C₂алкіл), C₂-C₄алкеніл (зокрема, C₂-C₃алкеніл-CH₂-, наприклад, етеніл-CH₂-), C₂-C₄алкініл (зокрема, C₂-C₃алкініл-CH₂-, наприклад, етиніл-CH₂-), C₁-C₂фторалкіл, C₁-C₃алкокси-C₁-C₃алкіл, C₁-C₃алкілтіо-C₁-C₃алкіл, C₁-C₃алкілсульфініл-C₁-C₃алкіл, C₁-C₃алкілсульфоніл-C₁-C₃алкіл; C₃-C₄циклоалкіл (зокрема, циклопропіл) або незаміщений 4-, 5- або 6- (наприклад, 4- або 5-) членний моноциклічний гетероциклічний з одним гетероатомом в кільці, незалежно вибраним з кисню, сірки та азоту та приєднаним до атома вуглецю в кільці в гетероциклілі (зокрема, в тетрагідрофуранілі, такому як тетрагідрофуран-3-іл, або в тетрагідропіранілі, такому як тетрагідропіран-4-іл);

за умови, що не більш ніж один (зокрема, ні одного) з R³, R⁴, R⁵ та R⁶ являє собою алкеніл, алкініл, алкоксіалкіл, алкілтіоалкіл, алкілсульфінілалкіл, алкілсульфонілалкіл, циклоалкіл або гетероциклічний;

або взяті разом R³ та R⁴ являють собою -(CH₂)_{n1}- або -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}-, а R⁵ та R⁶ визначені у даному документі (наприклад, вище), або взяті разом R⁵ та R⁶ являють собою -(CH₂)_{n1}- або -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}-, а R³ та R⁴ визначені у даному документі (наприклад, вище);

де X¹ являє собою O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₂алкіл), N(C₁-C₂алкокси), C(H)(C₁-C₂алкіл), C(C₁-C₂алкіл)₂ або C(H)(C₁-C₂алкокси);

n₁ дорівнює 2, 3, 4 або 5 (зокрема, 4 або 5); та

n₂ та n₃ незалежно дорівнюють 1, 2 або 3, за умови, що n₂ + n₃ дорівнює 2, 3 або 4 (зокрема, 3 або 4);

або взяті разом R⁴ та R⁵ являють собою -(CH₂)_{n4}- або -(CH₂)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH₂)_{n6}-, або -C(R^{7c})=C(R^{7d})-;

де R^{7a} являє собою C₁-C₂алкіл або C₁-C₂алкокси; та R^{7b} являє собою водень або C₁-C₂алкіл, за умови, що R^{7b} являє собою водень, якщо R^{7a} являє собою C₁-C₂алкокси;

n₄ дорівнює 1, 2 або 3; та

n₅ та n₆ незалежно дорівнюють 0, 1 або 2, за умови, що n₅ + n₆ дорівнює 0, 1 або 2;

та R^{7c} та R^{7d} незалежно являють собою водень або C₁-C₂алкіл; та

Y являє собою O, S, S(O), S(O)₂, N(C₁-C₂алкіл), N(C₁-C₂алкокси), C(O), CR⁸R⁹ або -CR¹⁰R¹¹CR¹²R¹³-; та

R⁸ та R⁹ незалежно один від одного являють собою

водень, C₁-C₆алкіл (зокрема, C₁-C₄алкіл, наприклад, C₁-C₂алкіл), C₂-C₄алкеніл (зокрема, C₂-C₃алкеніл-CH₂-, наприклад, етеніл-CH₂-), C₂-C₄алкініл (зокрема, C₂-C₃алкініл-CH₂-, наприклад,

етиніл-CH₂-), C₁-C₂фторалкіл, C₁-C₃алкокси-C₁-C₃алкіл, C₁-C₃алкілтіо-C₁-C₃алкіл, C₁-C₃алкілсульфініл-C₁-C₃алкіл або C₁-C₃алкілсульфоніл-C₁-C₃алкіл;

5 C₃-C₆циклоалкіл або C₃-C₆циклоалкіл, заміщений одним або двома замісниками, які незалежно являють собою C₁-C₃алкіл (зокрема, метил або етил) або C₁-C₂фторалкіл; та в яких один фрагмент CH₂ в кільці з C₄-C₆циклоалкілу необов'язково (наприклад, переважно) заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₃алкіл), N(C₁-C₂фторалкіл), N[C(O)C₁-C₃алкіл], N[C(O)C₁-C₂фторалкіл] або N(C₁-C₂алкокси);

10 C₃-C₆циклоалкіл, заміщений одним замісником, що являє собою C₁-C₃алкокси (зокрема, C₁-C₂алкокси), та необов'язково додатково заміщений одним замісником, що являє собою C₁-C₂алкіл (зокрема, метил);

C₅-C₆циклоалкеніл або C₅-C₆циклоалкеніл, заміщений одним або двома замісниками C₁-C₃алкіл (зокрема, метил);

15 C₃-C₆циклоалкіл-C₁-C₂алкіл- (зокрема, C₃-C₆циклоалкілметил-) або C₃-C₆циклоалкіл-C₁-C₂алкіл- (зокрема, C₃-C₆циклоалкілметил-), заміщений одним або двома замісниками в кільці, які незалежно являють собою C₁-C₃алкіл або C₁-C₂фторалкіл; та в яких один фрагмент CH₂ в кільці з C₄-C₆циклоалкіл-C₁-C₂алкіл- (зокрема, C₄-C₆циклоалкілметилу-) необов'язково (наприклад, переважно) заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₂алкіл), N(C₁-C₂фторалкіл), N[C(O)C₁-C₃алкіл], N[C(O)C₁-C₂фторалкіл] або N(C₁-C₂алкокси);

20 C₃-C₆циклоалкіл-C₁-C₂алкіл- (зокрема, C₃-C₆циклоалкілметил-), заміщений одним замісником в кільці, що являє собою C₁-C₃алкокси (зокрема, C₁-C₂алкокси) та необов'язково додатково заміщений одним замісником в кільці, що являє собою C₁-C₂алкіл (зокрема, метил); або

25 Het або Het-CH₂-, де Het являє собою гетероарил, приєднаний до атома вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений 1, 2 або 3 (зокрема, 1 або 2, наприклад, 1) замісниками атома вуглецю в кільці, що незалежно являють собою C₁-C₃алкіл (наприклад, C₁-C₂алкіл), C₁-C₂фторалкіл, C₁-C₃алкіл-C(O)-, C₁-C₂фторалкіл-C(O)-, гідроксі (у тому числі будь-який оксо-таутомер), C₂-C₃алкеніл (наприклад, етеніл або проп-1-еніл), C₂-C₃алкініл (наприклад, етиніл або проп-1-ініл), C₁-C₃алкокси (наприклад, C₁-C₂алкокси), C₁-C₂фторалкокси, галоген (наприклад, фтор або хлор), ціано або нітро, за умови, що будь-який відмінний від фтору галоген, алкокси або фторалкокси не заміщені на будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо приєднаному до атома азоту в кільці гетероарилу; та/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, що містить атом азоту в кільці, який не бере участь в утворенні подвійного зв'язку C=N в кільці, гетероарил необов'язково заміщений при атомі азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку C=N в кільці, одним замісником C₁-C₃алкіл, C₁-C₂фторалкіл, C₁-C₃алкіл-C(O)-, C₁-C₂фторалкіл-C(O)- або C₁-C₂алкіл-S(O)₂-;

35 за умови, що не більш ніж один з R⁸ та R⁹ являє собою необов'язково заміщений циклоалкіл; необов'язково заміщений циклоалкіл, у якому один фрагмент CH₂ в кільці був заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₃алкіл), N(C₁-C₂фторалкіл), N[C(O)C₁-C₃алкіл], N[C(O)C₁-C₂фторалкіл] або N(C₁-C₂алкокси); необов'язково заміщений циклоалкеніл; необов'язково заміщений циклоалкіл-алкіл-; необов'язково заміщений циклоалкіл-алкіл-, у якому один фрагмент CH₂ в кільці був заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₃алкіл), N(C₁-C₂фторалкіл), N[C(O)C₁-C₃алкіл], N[C(O)C₁-C₂фторалкіл] або N(C₁-C₂алкокси); або Het або Het-CH₂-;

45 або R⁸ являє собою водень або C₁-C₂алкіл (зокрема, H або Me), а R⁹ являє собою C₁-C₂алкокси (зокрема, метоксі);

або взяті разом R⁸ та R⁹ являють собою -(CH₂)_{n7}- або -(CH₂)_{n8}-X²-(CH₂)_{n9}-;

де X² являє собою O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₃алкіл), N(C₁-C₂фторалкіл), N[C(O)C₁-C₃алкіл], N[C(O)C₁-C₂фторалкіл], N(C₁-C₂алкокси), C(H)(C₁-C₃алкіл), C(C₁-C₂алкіл)₂ або C(H)(C₁-C₃алкокси);

50 n7 дорівнює 2, 3, 4, 5 або 6 (зокрема, 4 або 5); та

n8 та n9 незалежно дорівнюють 0, 1, 2 або 3, за умови, що n8 + n9 дорівнює 2, 3, 4 або 5 (зокрема, 3 або 4); та

R¹⁰, R¹¹, R¹² та R¹³ незалежно один від одного являють собою водень або C₁-C₄алкіл (зокрема, C₁-C₂алкіл), за умови, що не більш ніж один з R¹⁰, R¹¹, R¹² та R¹³ являє собою C₃-C₄алкіл; та

де

G являє собою водень; прийнятний з точки зору сільського господарства метал або прийнятну з точки зору сільського господарства сульфонієву або амонійну групу; або

60 G являє собою -C(X^a)-R^a, -C(X^b)-X^c-R^b, -C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g, -CH₂-X^f-R^h; або феніл-CH₂-, або феніл-CH(C₁-C₂алкіл)- (у кожному з яких феніл необов'язково незалежно

заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₂алкілу, C₁фторалкілу, C₁-C₂алкокси, C₁фторалкокси, фтору, хлору, бром, ціано або нітро), або гетероарил-CH₂-, або гетероарил-CH(C₁-C₂алкіл)- (у кожному з яких гетероарил необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₂алкілу, C₁фторалкілу, C₁-C₂алкокси, C₁фторалкокси, фтору, хлору, бром, ціано або нітро), або феніл-C(O)-CH₂- (де феніл необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₂алкілу, C₁фторалкілу, C₁-C₂алкокси, C₁фторалкокси, фтору, хлору, бром, ціано або нітро); або C₁-C₆алкокси-C(O)-CH₂-, C₁-C₆алкокси-C(O)-CH=CH-, C₂-C₇алкен-1-іл-CH₂-, C₂-C₇алкен-1-іл-CH(C₁-C₂алкіл)-, C₂-C₄фторалкен-1-іл-CH₂-, C₂-C₇алкін-1-іл-CH₂- або C₂-C₇алкін-1-іл-CH(C₁-C₂алкіл)-;

де X^a , X^b , X^c , X^d , X^e та X^f незалежно один від одного являють собою кисень або сірку (зокрема, кисень); та де

R^a являє собою Н, С₁-С₂₁алкіл, С₂-С₂₁алкеніл, С₂-С₁₈алкініл, С₁-С₁₀фторалкіл, С₁₀ціаноалкіл, С₁-С₁₀нітроалкіл, С₁-С₁₀аміноалкіл, С₁-С₅алкіламіно(С₁-С₅)алкіл, С₂-С₈діалкіламіно(С₁-С₅)алкіл, С₃-С₇циклоалкіл(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкокси(С₁-С₅)алкіл, С₃-С₅алкенілокси(С₁-С₅)алкіл, С₃-С₅алкінілокси(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкілтіо(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкілсульфініл(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкілсульфоніл(С₁-С₅)алкіл, С₂-С₈алкіліденаміноокси(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкілкарбоніл(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкоксикарбоніл(С₁-С₅)алкіл, амінокарбоніл(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкіламінокарбоніл(С₁-С₅)алкіл, С₂-С₈діалкіламінокарбоніл(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкілкарбоніламіно(С₁-С₅)алкіл, N-(С₁-С₅)алкілкарбоніл-N-(С₁-С₅)алкіламіно(С₁-С₅)алкіл, С₃-С₆триалкілсиліл(С₁-С₅)алкіл, феніл(С₁-С₅)алкіл (де феніл необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, С₁-С₃алкілтіо, С₁-С₃алкілсульфінілу, С₁-С₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарил(С₁-С₅)алкіл (де гетероарил необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, С₁-С₃алкілтіо, С₁-С₃алкілсульфінілу, С₁-С₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), С₂-С₅фторалкеніл, С₃-С₈циклоалкіл; феніл або феніл, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; або гетероарил, або гетероарил, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро;

R^b являє собою C_1 - C_{18} алкіл, C_3 - C_{18} алкеніл, C_3 - C_{18} алкініл, C_2 - C_{10} фторалкіл, C_1 - C_{10} ціаноалкіл, C_1 - C_{10} нітроалкіл, C_2 - C_{10} аміноалкіл, C_1 - C_5 алкіламіно(C_1 - C_5)алкіл, C_2 - C_8 діалкіламіно(C_1 - C_5)алкіл, C_3 - C_7 циклоалкіл(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкокси(C_1 - C_5)алкіл, C_3 - C_5 алкенілокси(C_1 - C_5)алкіл, C_3 - C_5 алкінілокси(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкілтіо(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкілсульфініл(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкілсульфоніл(C_1 - C_5)алкіл, C_2 - C_8 алкіліденамінокси(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкілкарбоніл(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкоксикарбоніл(C_1 - C_5)алкіл, амінокарбоніл(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкіламінокарбоніл(C_1 - C_5)алкіл, C_2 - C_8 діалкіламінокарбоніл(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкілкарбоніламіно(C_1 - C_5)алкіл, N-(C_1 - C_5)алкілкарбоніл-N-(C_1 - C_5)алкіламіно(C_1 - C_5)алкіл, C_3 - C_6 триалкілсиліл(C_1 - C_5)алкіл, феніл(C_1 - C_5)алкіл (де феніл необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, C_1 - C_3 алкілтіо, C_1 - C_3 алкілсульфінілу, C_1 - C_3 алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарил- C_1 - C_5 алкіл (де гетероарил необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, C_1 - C_3 алкілтіо, C_1 - C_3 алкілсульфінілу, C_1 - C_3 алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), C_3 - C_5 фторалкеніл, C_3 - C_8 циклоалкіл; феніл або феніл, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, галогену, ціано або нітро; або гетероарил, або гетероарил, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, галогену, ціано або нітро; та

кожний з R^C та R^C незалежно один від одного являє собою водень, C_1 - C_{10} алкіл, C_3 - C_{10} алкеніл, C_3 - C_{10} алкініл, C_2 - C_{10} фторалкіл, C_1 - C_{10} ціаноалкіл, C_1 - C_{10} нітроалкіл, C_1 - C_{10} аміноалкіл, C_1 - C_5 алкіламіно(C_1 - C_5)алкіл, C_2 - C_8 діалкіламіно(C_1 - C_5)алкіл, C_3 - C_7 циклоалкіл(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкоксі(C_1 - C_5)алкіл, C_3 - C_5 алкенілоксі(C_1 - C_5)алкіл, C_3 - C_5 алкінілоксі(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкілтіо(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкілсульфініл(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкілсульфоніл(C_1 - C_5)алкіл, C_2 - C_8 алкіліденамінооксі(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкілкарбоніл(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкоксикарбоніл(C_1 - C_5)алкіл, амінокарбоніл(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкіламінокарбоніл(C_1 - C_5)алкіл, C_2 - C_8 діалкіламінокарбоніл(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкілкарбоніламіно(C_1 - C_5)алкіл, N -(C_1 - C_5)алкілкарбоніл- N -(C_2 - C_5)алкіламіноалкіл, C_3 - C_6 триалкілсиліл(C_1 - C_5)алкіл, феніл(C_1 - C_5)алкіл (де феніл необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкоксі, C_1 - C_3 фторалкоксі, C_1 - C_3 алкілтіо, C_1 - C_3 алкілсульфінілу, C_1 - C_3 алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарил(C_1 - C_5)алкіл (де гетероарил необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкоксі, C_1 - C_3 фторалкоксі, C_1 - C_3 алкілтіо, C_1 - C_3 алкілсульфінілу, C_1 - C_3 алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), C_2 - C_5 фторалкеніл, C_3 - C_8 циклоалкіл; феніл або феніл, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкоксі, C_1 - C_3 фторалкоксі, галогену, ціано або нітро;

гетероарил або гетероарил, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкоксі, С₁-С₃фторалкоксі, галогену, ціано або нітро; гетероариламіно або гетероариламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкоксі, С₁-С₃фторалкоксі, галогену, ціано або нітро; дигетероариламіно або дигетероариламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкоксі, С₁-С₃фторалкоксі, галогену, ціано або нітро; феніламіно або феніламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкоксі, С₁-С₃фторалкоксі, галогену, ціано або нітро; дифеніламіно або дифеніламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкоксі, С₁-С₃фторалкоксі, галогену, ціано або нітро; або С₃-С₇циклоалкіламіно, ди(С₃-С₇циклоалкіл)аміно або С₃-С₇циклоалкоксі;

або R^c та R^d разом з атомом азоту, з яким вони зв'язані, утворюють незаміщене 4-, 5-, 6- або 7-членне (наприклад, 5- або 6-членне) кільце, що необов'язково містить один гетероатом, вибраний з O або S; та

R^e являє собою C_1-C_{10} алкіл, C_2-C_{10} алкеніл, C_2-C_{10} алкініл, C_1-C_{10} фторалкіл, C_1-C_{10} ціаноалкіл, C_1-C_{10} нітроалкіл, C_1-C_{10} аміноалкіл, C_1-C_5 алкіламіно(C_1-C_5)алкіл, C_2-C_8 діалкіламіно(C_1-C_5)алкіл, C_3-C_7 циклоалкіл(C_1-C_5)алкіл, C_1-C_5 алкоксі(C_1-C_5)алкіл, C_3-C_5 алкенілоксі(C_1-C_5)алкіл, C_3-C_5 алкінілоксі(C_1-C_5)алкіл, C_1-C_5 алкілтіо(C_1-C_5)алкіл, C_1-C_5 алкілсульфініл(C_1-C_5)алкіл, C_1-C_5 алкілсульфоніл(C_1-C_5)алкіл, C_2-C_8 алкіліденамінооксі(C_1-C_5)алкіл, C_1-C_5 алкілкарбоніл(C_1-C_5)алкіл, C_1-C_5 алкоксикарбоніл(C_1-C_5)алкіл, амінокарбоніл(C_1-C_5)алкіл, C_1-C_5 алкіламінокарбоніл(C_1-C_5)алкіл, C_2-C_8 діалкіламінокарбоніл(C_1-C_5)алкіл, C_1-C_5 алкілкарбоніламіно(C_1-C_5)алкіл, N-(C_1-C_5)алкілкарбоніл-N-(C_1-C_5)алкіламіно(C_1-C_5)алкіл, C_3-C_6 триалкілсиліл(C_1-C_5)алкіл, феніл(C_1-C_5)алкіл (де феніл необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1-C_3 алкілу, C_1-C_3 фторалкілу, C_1-C_3 алкоксі, C_1-C_3 фторалкоксі, C_1-C_3 алкілтіо, C_1-C_3 алкілсульфінілу, C_1-C_3 алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарил(C_1-C_5)алкіл (де гетероарил необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1-C_3 алкілу, C_1-C_3 фторалкілу, C_1-C_3 алкоксі, C_1-C_3 фторалкоксі, C_1-C_3 алкілтіо, C_1-C_3 алкілсульфінілу, C_1-C_3 алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), C_2-C_5 фторалкеніл, C_3-C_8 циклоалкіл; феніл або феніл, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1-C_3 алкілу, C_1-C_3 фторалкілу, C_1-C_3 алкоксі, C_1-C_3 фторалкоксі, галогену, ціано або нітро; гетероарил або гетероарил, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1-C_3 алкілу, C_1-C_3 фторалкілу, C_1-C_3 алкоксі, C_1-C_3 фторалкоксі, галогену, ціано або нітро; гетероариламіно або гетероариламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1-C_3 алкілу, C_1-C_3 фторалкілу, C_1-C_3 алкоксі, C_1-C_3 фторалкоксі, галогену, ціано або нітро; дигетероариламіно або дигетероариламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1-C_3 алкілу, C_1-C_3 фторалкілу, C_1-C_3 алкоксі, C_1-C_3 фторалкоксі, галогену, ціано або нітро; феніламіно або феніламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1-C_3 алкілу, C_1-C_3 фторалкілу, C_1-C_3 алкоксі, C_1-C_3 фторалкоксі, галогену, ціано або нітро; дифеніламіно або дифеніламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1-C_3 алкілу, C_1-C_3 фторалкілу, C_1-C_3 алкоксі, C_1-C_3 фторалкоксі, галогену, ціано або нітро; або C_3-C_7 циклоалкіламіно, ди(C_3-C_7 циклоалкіл)аміно, C_3-C_7 циклоалкоксі; C_1-C_{10} алкоксі, C_1-C_{10} фторалкоксі, C_1-C_5 алкіламіно або ді(C_1-C_4 алкіл)аміно;

кожний з R¹ та R⁹ незалежно один від одного являє собою C₁-C₁₀алкіл, C₂-C₁₀алкеніл, C₂-C₁₀алкініл, C₁-C₁₀алкокси, C₁-C₁₀фторалкіл, C₁-C₁₀ціаноалкіл, C₁-C₁₀нітроалкіл, C₁-C₁₀аміноалкіл, C₁-C₅алкіламіно(C₁-C₅)алкіл, C₂-C₈діалкіламіно(C₁-C₅)алкіл, C₃-C₇циклоалкіл(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкокси(C₁-C₅)алкіл, C₃-C₅алкенілокси(C₁-C₅)алкіл, C₃-C₅алкінілокси(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкілтіо(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкілсульфініл(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкілсульфоніл(C₁-C₅)алкіл, C₂-C₈алкіліденамінокси(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкілкарбоніл(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкоксикарбоніл(C₁-C₅)алкіл, амінокарбоніл(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкіламінокарбоніл(C₁-C₅)алкіл, C₂-C₈діалкіламінокарбоніл(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкілкарбоніламіно(C₁-C₅)алкіл, N-(C₁-C₅)алкілкарбоніл-N-(C₂-C₅)алкіламіноалкіл, C₃-C₆триалкілсиліл(C₁-C₅)алкіл, феніл(C₁-C₅)алкіл (де феніл необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, C₁-C₃алкілтіо, C₁-C₃алкілсульфінілу, C₁-C₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарил(C₁-C₅)алкіл (де гетероарил необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, C₁-C₃алкілтіо, C₁-C₃алкілсульфінілу, C₁-C₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), C₂-C₅фторалкеніл, C₃-C₈циклоалкіл; феніл або феніл, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; гетероарил або гетероарил, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; гетероариламіно або гетероариламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; дигетероариламіно або дигетероариламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро.

нітро; феніламіно або феніламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; дифеніламіно або дифеніламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; або C₃-C₇циклоалкіламіно, ди(C₃-C₇циклоалкіл)аміно, C₃-C₇циклоалкокси, C₁-C₁₀фторалкокси, C₁-C₅алкіламіно або ді(C₁-C₄алкіл)аміно; або бензилокси, або фенокси, де бензильна та фенільна групи в свою чергу необов'язково незалежно заміщені 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; та

R^h являє собою C₁-C₁₀алкіл, C₃-C₁₀алкеніл, C₃-C₁₀алкініл, C₁-C₁₀фторалкіл, C₁-C₁₀ціаноалкіл, C₁-C₁₀нітроалкіл, C₂-C₁₀аміноалкіл, C₁-C₅алкіламіно(C₁-C₅)алкіл, C₂-C₈діалкіламіно(C₁-C₅)алкіл, C₃-C₇циклоалкіл(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкокси(C₁-C₅)алкіл, C₃-C₅алкенілокси(C₁-C₅)алкіл, C₃-C₅алкінілокси(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкілтіо(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкілсульфініл(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкілсульфоніл(C₁-C₅)алкіл, C₂-C₈алкіліденамінокси(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкілкарбоніл(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкоксикарбоніл(C₁-C₅)алкіл, амінокарбоніл(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкілкарбоніламіно(C₁-C₅)алкіл, N-(C₁-C₅)алкілкарбоніл-N-(C₁-C₅)алкіламіно(C₁-C₅)алкіл, C₃-C₆тріалкілсиліл(C₁-C₅)алкіл, феніл(C₁-C₅)алкіл (де феніл необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, C₁-C₃алкілтіо, C₁-C₃алкілсульфінілу, C₁-C₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарил(C₁-C₅)алкіл (де гетероарил необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, C₁-C₃алкілтіо, C₁-C₃алкілсульфінілу, C₁-C₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), фенокси(C₁-C₅)алкіл (де феніл необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, C₁-C₃алкілтіо, C₁-C₃алкілсульфінілу, C₁-C₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарилокси(C₁-C₅)алкіл (де гетероарил необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, C₁-C₃алкілтіо, C₁-C₃алкілсульфінілу, C₁-C₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), C₃-C₅фторалкеніл, C₃-C₈циклоалкіл; феніл або феніл, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; гетероарил або гетероарил, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; C₁-C₆алкіл-C(O)-; або феніл-C(O)-, де феніл необов'язково незалежно заміщений 1 або 2 з C₁-C₂алкілу, C₁фторалкілу, C₁-C₂алкокси, C₁фторалкокси, фтору, хлору, бром, ціано або нітро;

де "гетероарил" означає ароматичну кільцеву систему, що містить щонайменше один гетероатом в кільці та складається або з одного кільця, або з двох конденсованих кілець;

та де сполука формули (I) необов'язково присутня (наприклад, де хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

При визначеннях замісника сполук формули I кожний алкільний фрагмент або сам по собі, або як частина більшої групи (такої як алкокси, алкілтіо, алкоксикарбоніл, алкілкарбоніл, алкіламінокарбоніл або діалкіламінокарбоніл тощо) може бути з прямим ланцюгом або розгалужений. Як правило, алкіл являє собою, наприклад, метил, етил, н-пропіл, ізопропіл, н-бутил, втор-бутил, ізобутил, трет-бутил, н-пентил, неопентил або н-гексил. Алкільні групи можуть, наприклад, являти собою C₁-C₆алкільні групи (за виключенням випадків, коли вже визначені у більш вузькому значенні), але переважно являють собою C₁-C₄алкільні або C₁-C₃алкільні групи (за виключенням випадків, коли вже визначені у більш вузькому значенні) та більш переважно являють собою C₁-C₂алкільні групи, такі як метил.

Алкенільні та алкінільні фрагменти можуть знаходитися у формі нерозгалужених або розгалужених ланцюгів, а алкенільні фрагменти, якщо необхідно, можуть знаходитися або в (E)-, або в (Z)-конфігурації. Алкеніл або алкініл, як правило, являють собою C₂-C₃алкеніл або C₂-C₃алкініл, такі як вініл, аліл, етиніл, пропаргіл або проп-1-ініл. Алкенільні та алкінільні фрагменти можуть містити один або декілька подвійних та/або потрійних зв'язків у будь-якій комбінації; але переважно містять лише один подвійний зв'язок (для алкенілу) або лише один потрійний зв'язок (для алкінілу).

Галоген являє собою фтор, хлор, бром або йод. Переважними галогенами є фтор, хлор або бром.

Фторалкільні групи являють собою алкільні групи, які є заміщеними одним або декількома (наприклад, 1, 2, 3, 4 або 5; зокрема, 1, 2 або 3; наприклад, 1 або 2) атомами фтору. Фторалкіл являє собою, як правило, C₁-C₃фторалкіл або C₁-C₂фторалкіл (переважно C₁фторалкіл), такий як CF₃, CHF₂, CH₂F, CH₃CHF-, CF₃CH₂-, CHF₂CH₂-, CH₂FCH₂-, CHF₂CF₂- або (CH₃)₂CF-. Фторалкокси являє собою, як правило, C₁-C₃фторалкокси або C₁-C₂фторалкокси (переважно

С₁фторалкокси), такий як CF₃O-, CHF₂O-, CH₂FO-, CH₃CHFO-, CF₃CH₂O-, CHF₂CH₂O- або CH₂FCH₂O-.

В контексті даного опису вираз "арил" означає феніл або нафтил. Переважна арильна група являє собою феніл.

5 Вираз "гетероарил", застосовуваний у даному документі, означає ароматичну кільцеву систему, що містить щонайменше один гетероатом в кільці та складається або з одного кільця, або з двох конденсованих кілець. Переважно окремі кільця будуть містити 1, 2 або 3 гетероатоми в кільці, а біциклічні системи будуть містити 1, 2, 3 або 4 гетероатоми в кільці, які будуть переважно вибрані з азоту, кисню та сірки. Як правило, "гетероарил" являє собою 10 фурил, тієніл, піроліл, піразоліл, імідазоліл, 1,2,3-триазоліл, 1,2,4-триазоліл, оксазоліл, ізоксазоліл, тiazоліл, ізотіазоліл, 1,2,4-оксадіазоліл, 1,3,4-оксадіазоліл, 1,2,5-оксадіазоліл, 1,2,3-тіадіазоліл, 1,2,4-тіадіазоліл, 1,3,4-тіадіазоліл, 1,2,5-тіадіазоліл, піридил, піримідиніл, піридазиніл, піразиніл, 1,2,3-триазиніл, 1,2,4-триазиніл, 1,3,5-триазиніл, бензофурил, бензизофурил, бензотієніл, бензизотієніл, індоліл, ізоіндоліл, індазоліл, бензотіазоліл, 15 бензизотіазоліл, бензоксазоліл, бензизоксазоліл, бензімідазоліл, 2,1,3-бензоксадіазол, хінолініл, ізохінолініл, цинолініл, фталазиніл, хіназолініл, хіноксалініл, нафтиридиніл, бензотриазиніл, пуриніл, птеридиніл або індолізиніл; необов'язково присутній, де хімічно можливо, у вигляді його агрохімічно прийнятної солі.

Вираз "гетероцикліл", застосовуваний у даному документі, за виключенням випадків, коли 20 явно вказано інше, означає 4-, 5-, 6- або 7-членне (зокрема, 5-, 6- або 7-членне) моноциклічне органічне кільце або 8-, 9-, 10- або 11-членну (зокрема, 8-, 9- або 10-членну) конденсовану біциклічну органічну кільцеву систему, яка є повністю насиченою та яка містить один або два (переважно один) гетероатоми в кільці, незалежно вибрані з кисню, сірки та азоту. У випадках, коли гетероцикліл містить два гетероатоми в кільці, переважно два гетероатоми в кільці 25 розділені щонайменше двома атомами вуглецю в кільці. Переважно гетероцикліл приєднаний до атома вуглецю в кільці в гетероциклілі. Зокрема, гетероциклілом може бути тетрагідрофураніл, тетрагідропіраніл, тетрагідротіофеніл, 1,4-діоксаніл, 1,4-дитіаніл, морфолініл, тіоморфолініл, піролідиніл, піперидиніл або піперазиніл; більш конкретно тетрагідрофураніл (наприклад, тетрагідрофуран-2-іл або особливо тетрагідрофуран-3-іл), 30 тетрагідропіраніл (наприклад, тетрагідропіран-2-іл, тетрагідропіран-3-іл або особливо тетрагідропіран-4-іл), морфолініл, піролідиніл (наприклад, піролідин-2-іл або особливо піролідин-3-іл), піперидиніл (наприклад, піперидин-2-іл, піперидин-3-іл або особливо піперидин-4-іл) або піперазиніл. У конкретному варіанті здійснення гетероцикліл, у випадку, коли необов'язково заміщений, необов'язково заміщений 1 або 2 (наприклад, 1) замісниками атома 35 вуглецю в кільці, що незалежно являють собою С₁-С₃алкіл (наприклад, С₁-С₂алкіл), С₁-С₂фторалкіл або оксо (=O), та/або необов'язково заміщений одним замісником з С₁-С₃алкілу (наприклад, С₁-С₂алкілу), С₁-С₂фторалкілу або С₁-С₃алкоксі (наприклад, С₁-С₂алкілу або С₁-С₂фторалкілу) за атомом азоту в кільці, якщо присутній, та/або необов'язково заміщений одним або двома оксо-замісниками (=O) за атомом сірки в кільці, якщо присутній.

40 Переважно циклоалкіл являє собою циклопропіл, циклобутил, циклопентил або циклогексил. (Циклоалкіл)алкіл являє собою переважно (циклоалкіл)метил, такий як (С₃-С₆циклоалкіл)метил, зокрема, циклопропілметил. Переважно циклоалкеніл являє собою циклопентеніл або циклогексеніл.

Даний винахід відноситься також до прийнятних з точки зору сільського господарства солей, 45 які сполуки формули I здатні утворювати з основами перехідних металів, лужних металів та лужноземельних металів, амінами, основами четвертинного амонію або основами третинного сульфонію.

Серед солеутворювачів перехідних металів, лужних металів та лужноземельних металів особливо слід згадати гідроксиди міді, заліза, літію, натрію, калію, магнію і кальцію і переважно 50 гідроксиди, бікарбонати і карбонати натрію і калію. Згідно з одним конкретним варіантом здійснення винаходу G являє собою прийнятний з точки зору сільського господарства метал, такий як мідь, залізо, літій, натрій, калій, магній або кальцій (більш конкретно прийнятний з точки зору сільського господарства лужний метал або лужноземельний метал).

Приклади амінів, придатних для утворення солей амонію, включають в себе аміак, а також 55 первинні, вторинні та третинні С₁-С₁₈алкіламіни, С₁-С₄гідроксіалкіламіни та С₂-С₄алкоксіалкіламіни, наприклад, метиламін, етиламін, н-пропіламін, ізопропіламін, чотири ізомери бутиламіну, н-аміламін, ізоаміламін, гексиламін, гептиламін, октиламін, ноніламін, дециламін, пентадециламін, гексадециламін, гептадециламін, октадециламін, метилетиламін, метилізопропіламін, метилгексиламін, метилноніламін, метилпентадециламін, 60 метилоктадециламін, етилбутиламін, етилгептиламін, етилоктиламін, гексилгептиламін,

гексилоктиламін, диметиламін, діетиламін, ди-н-пропіламін, діізопропіламін, ди-н-бутиламін, ди-н-аміламін, діізоаміламін, дигексиламін, дигептиламін, диоктиламін, етаноламін, н-пропаноламін, ізопропаноламін, N,N-діетаноламін, N-етилпропаноламін, N-бутилетаноламін, аліламін, н-бут-2-еніламін, н-пент-2-еніламін, 2,3-диметилбут-2-еніламін, дибут-2-еніламін, н-гекс-2-еніламін, пропілендіамін, триметиламін, триетиламін, три-н-пропіламін, триізопропіламін, три-н-бутиламін, триізобутиламін, три-втор-бутиламін, три-н-аміламін, метоксіетиламін та етоксіетиламін; гетероциклічні аміни, наприклад, піридин, хінолін, ізохінолін, морфолін, піперидин, піролідін, індолін, хінуклідін та азепін; первинні арилами́ни, наприклад, аніліни, метоксіаніліни, етоксіаніліни, о-, м- та п-толуїдини, фенілендіаміни, бензидини, нафтиламіни та о-, м- та п-хлораніліни; але особливо триетиламін, ізопропіламін та діізопропіламін. Згідно з одним конкретним варіантом здійснення винаходу G являє собою прийнятну з точки зору сільського господарства амонійну групу, де сполука формули (I) являє собою сіль амонію, утворену з аміаку, первинного, вторинного або третинного C₁-C₁₈алкіламіну, C₁-C₄гідроксіалкіламіну або C₂-C₄алкоксіалкіламіну.

Переважні основи четвертинного амонію, придатні для утворення солей, відповідають, наприклад, формулі $[N(R^{aa} R^{bb} R^{cc} R^{dd})]OH$, де кожний з R^{aa}, R^{bb}, R^{cc} та R^{dd} незалежно від інших являє собою водень або C₁-C₄алкіл. Також придатні тетраалкіламонієві основи з іншими аніонами можна одержати, наприклад, за допомогою реакцій аніонного обміну. Згідно з одним конкретним варіантом здійснення винаходу G являє собою прийнятну з точки зору сільського господарства амонійну групу, де сполука формули (I) являє собою сіль, утворену з основи четвертинного амонію формули $[N(R^{aa} R^{bb} R^{cc} R^{dd})]OH$, де кожний з R^{aa}, R^{bb}, R^{cc} та R^{dd} незалежно від інших являє собою водень або C₁-C₄алкіл.

Переважні третинні сульфонієві основи, придатні для утворення солей, відповідають, наприклад, формулі $[SR^{ee} R^{ff} R^{gg}]OH$, де кожний з R^{ee}, R^{ff} та R^{gg} незалежно від інших являє собою C₁-C₄алкіл. Гідроксид триметилсульфонію є особливо переважним. Придатні основи сульфонію можна одержати з реакції тіоетерів, зокрема, діалкілсульфідів, з алкілгалогенідами, з наступним перетворенням на придатну основу, наприклад, гідроксид, за допомогою реакцій аніонного обміну. Згідно з одним конкретним варіантом здійснення винаходу G являє собою прийнятну з точки зору сільського господарства сульфонієву групу, де сполука формули (I) являє собою сіль, утворену з основи третинного сульфонію формули $[SR^{ee} R^{ff} R^{gg}]OH$, де кожний з R^{ee}, R^{ff} та R^{gg} незалежно від інших являє собою C₁-C₄алкіл.

Слід розуміти, що в тих сполуках формули I, де G являє собою метал, амонійну групу або сульфонієву групу, як згадувалося вище, та по суті являє собою катіон, відповідний негативний заряд широко делокалізований уздовж всієї ланки O=C=C=C=O формули (I).

Сполуки формули I згідно з винаходом також включають гідрати, які можуть утворюватися під час солеутворення.

Якщо G являє собою -C(X^a)-R^a, -C(X^b)-X^c-R^b, -C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g, -CH₂-X^f-R^h; або феніл-CH₂-, або феніл-CH(C₁-C₂алкіл)- (у кожному з яких феніл є необов'язково заміщеним), або гетероарил-CH₂-, або гетероарил-CH(C₁-C₂алкіл)- (у кожному з яких гетероарил є необов'язково заміщеним), або феніл-C(O)-CH₂- (де феніл є необов'язково заміщеним); або C₁-C₆алкокси-C(O)-CH₂-, C₁-C₆алкокси-C(O)-CH=CH-, C₂-C₇алкен-1-іл-CH₂-, C₂-C₇алкен-1-іл-CH(C₁-C₂алкіл)-, C₂-C₄фторалкен-1-іл-CH₂-, C₂-C₇алкін-1-іл-CH₂- або C₂-C₇алкін-1-іл-CH(C₁-C₂алкіл)-; то, як правило, такі G групи є захисними групами (тобто групами, що відходять або які вилучають), які, як правило, вибирають для забезпечення їхнього вилучення, як правило, одним або комбінацією біохімічних, хімічних або фізичних процесів з одержанням відповідної сполуки формули (I), де G являє собою H, до, в ході або після (переважно в ході або після, більш переважно після) застосування сполуки формули (I) щодо оброблюваної площі (наприклад, поля) або до рослин. Приклади таких процесів включають в себе ферментативне розщеплення або інше розщеплення у рослині/на рослині (наприклад, розщеплення естерних та/або карбонатних фрагментів), хімічний гідроліз та/або фотоліз. Деякі сполуки, що несуть такі групи G, можуть у той самий час мати визначені переваги або різні технічні властивості, такі як поліпшена, та/або більш відповідна, та/або інша проникність кутикули оброблюваних рослин, підвищена та/або інша витривалість визначених культур, поліпшена та/або інша сумісність або стабільність у складених сумішах, що містять інші гербіциди, антидоти гербіцидів, регулятори росту рослин, фунгіциди або інсектициди, або знижене та/або інше вилуговування ґрунту.

Переважні придатні та/або визначені значення замісників у сполучі формули (I) або інших ознак сполуки формули (I), зокрема, G, X, R¹, R², R^{2A}, R^{2B}, R^{2C}, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g, R^h, X^a, X^b, X^c, X^d, X^e, X^f, Q, Het, X¹, n1, n2 та/або n3, викладені нижче (та/або загалом у даному документі), при цьому вони можуть бути або взяті самі по собі, або взяті разом з одним або декількома з будь-яких

інших переважних придатних та/або визначених ознак у будь-якій їхній комбінації(ях). У цьому абзаці "переважний" охоплює більш переважний, ще або все ще, або навіть більш переважний, особливо або високо переважний, найбільш переважний та всі схожі вирази.

Згідно з конкретним варіантом здійснення G являє собою водень; прийнятний з точки зору сільського господарства метал (наприклад, прийнятний з точки зору сільського господарства лужний метал або лужноземельний метал, наприклад, літій, натрій, калій, магній або кальцій), або прийнятну з точки зору сільського господарства сульфонієву або амонійну групу; або G являє собою $-C(X^a)-R^a$, $-C(X^b)-X^c-R^b$ або $-SO_2-R^e$, де X^a , R^a , X^b , X^c , R^b та R^e визначені у даному документі.

Згідно з одним переважним варіантом здійснення G являє собою водень; прийнятний з точки зору сільського господарства метал (наприклад, прийнятний з точки зору сільського господарства лужний метал або лужноземельний метал, наприклад, літій, натрій, калій, магній або кальцій), або прийнятну з точки зору сільського господарства сульфонієву або амонійну групу; або G являє собою $-C(X^a)-R^a$ або $-C(X^b)-X^c-R^b$, де X^a , R^a , X^b , X^c та R^b визначені у даному документі.

У конкретному варіанті здійснення G являє собою групу $-C(X^a)-R^a$ або $-C(X^b)-X^c-R^b$, де X^a , R^a , X^b , X^c та R^b визначені у даному документі.

Переважно X^a , X^b , X^c , X^d , X^e та/або X^f являють собою кисень. У якості альтернативи, переважно X^c являє собою сірку.

Більш переважно X^a , X^b , X^c , X^d , X^e та X^f являють собою кисень.

Переважно R^a являє собою C_1 - C_{10} алкіл (наприклад, C_1 - C_6 алкіл), C_2 - C_6 алкеніл (наприклад, C_2 - C_4 алкеніл), C_2 - C_6 алкініл (наприклад, C_2 - C_4 алкініл), C_3 - C_6 циклоалкіл або C_1 - C_4 алкокси- C_1 - C_4 алкіл. У якості альтернативи, переважно R^a являє собою C_3 - C_7 циклоалкіл(C_1 - C_5)алкіл, або феніл, або феніл, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, галогену, ціано або нітро.

Переважно R^b являє собою C_1 - C_{10} алкіл (наприклад, C_1 - C_6 алкіл), C_2 - C_5 алкеніл- CH_2 - (наприклад, C_2 - C_3 алкеніл- CH_2 -), C_2 - C_4 алкеніл- $CH(Me)$ - (наприклад, C_2 - C_3 алкеніл- $CH(Me)$ -), C_2 - C_5 алкініл- CH_2 - (наприклад, C_2 - C_3 алкініл- CH_2 -), C_2 - C_4 алкініл- $CH(Me)$ - (наприклад, C_2 - C_3 алкініл- $CH(Me)$ -), C_3 - C_6 циклоалкіл або C_1 - C_4 алкокси- C_1 - C_4 алкіл. У якості альтернативи, переважно R^b являє собою C_3 - C_7 циклоалкіл(C_1 - C_5)алкіл, або феніл, або феніл, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, галогену, ціано або нітро.

Переважно R^e являє собою C_1 - C_{10} алкіл (наприклад, C_1 - C_6 алкіл або C_1 - C_4 алкіл) або C_1 - C_{10} фторалкіл (наприклад, C_1 - C_3 фторалкіл). Зокрема, R^e являє собою C_1 - C_{10} алкіл (наприклад, C_1 - C_6 алкіл або C_1 - C_4 алкіл).

Якщо G являє собою $-C(X^a)-R^a$ або $-C(X^b)-X^c-R^b$, то переважно X^a , X^b та X^c являють собою кисень, R^a являє собою C_1 - C_{10} алкіл (наприклад, C_1 - C_6 алкіл), C_2 - C_6 алкеніл (наприклад, C_2 - C_4 алкеніл), C_2 - C_6 алкініл (наприклад, C_2 - C_4 алкініл), C_3 - C_6 циклоалкіл або C_1 - C_4 алкокси- C_1 - C_4 алкіл; та R^b являє собою C_1 - C_{10} алкіл (наприклад, C_1 - C_6 алкіл), C_2 - C_5 алкеніл- CH_2 - (наприклад, C_2 - C_3 алкеніл- CH_2 -), C_2 - C_4 алкеніл- $CH(Me)$ - (наприклад, C_2 - C_3 алкеніл- $CH(Me)$ -), C_2 - C_5 алкініл- CH_2 - (наприклад, C_2 - C_3 алкініл- CH_2 -), C_2 - C_4 алкініл- $CH(Me)$ - (наприклад, C_2 - C_3 алкініл- $CH(Me)$ -), C_3 - C_6 циклоалкіл або C_1 - C_4 алкокси- C_1 - C_4 алкіл.

У переважному варіанті здійснення G являє собою водень, або прийнятний з точки зору сільського господарства лужний метал або лужноземельний метал, або прийнятну з точки зору сільського господарства сульфонієву або амонійну групу. Більш переважно G являє собою водень або прийнятний з точки зору сільського господарства лужний метал або лужноземельний метал.

У переважному варіанті здійснення G являє собою водень, $-C(X^a)-R^a$ або $-C(X^b)-X^c-R^b$.

Найбільш переважно G являє собою водень.

Згідно з одним конкретним варіантом здійснення винаходу X являє собою хлор.

Однак у даному винаході найбільш переважно X являє собою метил.

Згідно з одним переважним варіантом здійснення винаходу R^1 являє собою хлор.

Однак, у даному винаході найбільш переважно R^1 являє собою метил.

Тому, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу найбільш переважно X являє собою метил, та R^1 являє собою метил.

Згідно з альтернативним, також високо переважним, варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) X являє собою метил, та R^1 являє собою хлор.

Згідно з іншим альтернативним переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) X являє собою хлор, та R^1 являє собою метил.

Згідно з альтернативним конкретним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) X являє собою хлор, та R^1 являє собою хлор.

Згідно з винаходом R^2 являє собою водень, метил, етил, н-пропіл, циклопропіл, вініл, етиніл, фтор, хлор, бром, C_1 - C_3 алкокси (наприклад, метоксі, етоксі, н-пропокси або ізопропокси), C_1 - C_2 фторалкокси (наприклад, C_1 фторалкокси, такий як дифторметоксі або трифторметоксі; або, наприклад, CF_3CH_2O-), C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_3 алкокси- або C_1 фторалкокси- C_1 - C_3 алкокси-.

Переважно, якщо R^2 являє собою C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_3 алкокси- або C_1 фторалкокси- C_1 - C_3 алкокси-, то R^2 являє собою $R^{2A}O-CH(R^{2B})-CH(R^{2C})-O-$;

де R^{2A} являє собою C_1 - C_2 алкіл (зокрема, метил) або C_1 фторалкіл; та

R^{2B} та R^{2C} незалежно являють собою водень або метил, за умови, що один або обидва з R^{2B} та R^{2C} являють собою водень.

Переважно R^{2A} являє собою метил або C_1 фторалкіл, більш переважно метил.

Переважно обидва з R^{2B} та R^{2C} являють собою водень.

Більш переважно, якщо R^2 являє собою C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_3 алкокси- або C_1 фторалкокси- C_1 - C_3 алкокси- (зокрема, якщо R^2 являє собою $R^{2A}O-CH(R^{2B})-CH(R^{2C})-O-$), то R^2 являє собою $MeO-CH_2-CH_2-O-$.

Переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^2 являє собою водень, метил, етил, н-пропіл, циклопропіл, вініл, етиніл, фтор, хлор, бром, метоксі, етоксі або фторметоксі (тобто C_1 фторалкокси). У якості альтернативи, переважно R^2 являє собою $MeO-CH_2-CH_2-O-$.

Переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^2 являє собою метил, етил, н-пропіл, циклопропіл, вініл, етиніл, фтор, хлор, бром, метоксі, етоксі або фторметоксі (тобто C_1 фторалкокси). У якості альтернативи, переважно R^2 являє собою $MeO-CH_2-CH_2-O-$.

У якості альтернативи або додатково, переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^2 являє собою водень, метил, етил, етиніл, хлор, метоксі або фторметоксі (тобто C_1 фторалкокси, наприклад, монофторметоксі, дифторметоксі або трифторметоксі). У якості альтернативи, переважно R^2 являє собою етоксі або $MeO-CH_2-CH_2-O-$.

Більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^2 не є воднем.

Більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^2 являє собою метил, етил, етиніл, хлор, метоксі або фторметоксі (тобто C_1 фторалкокси, наприклад, монофторметоксі, дифторметоксі або трифторметоксі). У якості альтернативи, більш переважно R^2 являє собою етоксі або $MeO-CH_2-CH_2-O-$, переважно етоксі.

Ще більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^2 являє собою метил, етиніл, хлор або метоксі. У якості альтернативи, ще більш переважно R^2 являє собою етоксі.

Все ще більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^2 являє собою метил, хлор або метоксі. У якості альтернативи, все ще більш переважно R^2 являє собою етоксі.

Навіть більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^2 являє собою метил або метоксі.

Найбільш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^2 являє собою метил.

Таким чином, більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу

R^1 являє собою метил, та

R^2 являє собою метил, етил, етиніл, хлор, метоксі або фторметоксі; все ще більш переважно метил, хлор або метоксі; навіть більш переважно метил або метоксі; найбільш переважно метил.

Згідно з альтернативним більш переважним варіантом здійснення, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу

R^1 являє собою хлор, та

R^2 являє собою етил, етиніл, хлор, метоксі або фторметоксі; все ще більш переважно хлор або метоксі; найбільш переважно метоксі.

Згідно з наступним альтернативним більш переважним варіантом здійснення, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу

R^1 являє собою хлор, та

R^2 являє собою етоксі або $\text{MeO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, все ще більш переважно етоксі.

Згідно з найбільш переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R^1 являє собою метил, R^2 являє собою метил, та X являє собою метил або хлор (найбільш переважно метил).

5 Згідно з альтернативним високо переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R^1 являє собою метил, R^2 являє собою хлор, та X являє собою метил або хлор (переважно метил).

Згідно з альтернативним переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R^1 являє собою метил, R^2 являє собою етиніл, та X являє собою метил або хлор (переважно метил).

10 Згідно з альтернативним переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R^1 являє собою метил, R^2 являє собою метоксі, та X являє собою метил або хлор (переважно метил).

15 Згідно з альтернативним конкретним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R^1 являє собою метил, R^2 являє собою водень, та X являє собою метил або хлор (переважно метил).

20 Згідно з альтернативним дуже високо переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R^1 являє собою хлор, R^2 являє собою метоксі, та X являє собою метил або хлор (переважно метил).

Згідно з альтернативним високо переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R^1 являє собою хлор, R^2 являє собою хлор, та X являє собою метил або хлор (переважно метил).

25 Згідно з альтернативним конкретним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R^1 являє собою хлор, R^2 являє собою водень, та X являє собою метил або хлор (переважно метил).

Згідно з альтернативним високо переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R^1 являє собою хлор, R^2 являє собою етоксі, та X являє собою метил або хлор (переважно метил).

30 Переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу, якщо R^4 та R^5 взяті разом, то взяті разом R^4 та R^5 являють собою $-(\text{CH}_2)_{n4}-$ або $-(\text{CH}_2)_{n5}-\text{C}(\text{R}^{7a})(\text{R}^{7b})-(\text{CH}_2)_{n6}-$.

Переважно R^{7a} являє собою $\text{C}_1\text{-C}_2$ алкіл; та R^{7b} являє собою водень або $\text{C}_1\text{-C}_2$ алкіл.

Переважно $n4$ дорівнює 2 або 3.

35 Переважно $n5$ та $n6$ незалежно дорівнюють 0, 1 або 2, за умови, що $n5 + n6$ дорівнює 1 або 2.

Переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу, якщо R^4 та R^5 взяті разом (що є переважним), то взяті разом R^4 та R^5 являють собою $-(\text{CH}_2)_{n4}-$ або $-(\text{CH}_2)_{n5}-\text{C}(\text{R}^{7a})(\text{R}^{7b})-(\text{CH}_2)_{n6}-$;

де R^{7a} являє собою $\text{C}_1\text{-C}_2$ алкіл; R^{7b} являє собою водень або $\text{C}_1\text{-C}_2$ алкіл;

40 $n4$ дорівнює 1, 2 або 3 (переважно 2 або 3); та

$n5$ та $n6$ незалежно дорівнюють 0, 1 або 2, за умови, що $n5 + n6$ дорівнює 0, 1 або 2 (переважно 1 або 2).

45 Переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^3 , R^4 , R^5 та/або R^6 незалежно один від одного являють собою водень, $\text{C}_1\text{-C}_4$ алкіл (наприклад, $\text{C}_1\text{-C}_2$ алкіл), $\text{C}_2\text{-C}_4$ алкініл (зокрема, $\text{C}_2\text{-C}_3$ алкініл- CH_2- , наприклад, етиніл- CH_2-), $\text{C}_1\text{-C}_3$ алкокси- $\text{C}_1\text{-C}_3$ алкіл, $\text{C}_1\text{-C}_3$ алкілтіо- $\text{C}_1\text{-C}_3$ алкіл, $\text{C}_1\text{-C}_3$ алкілсульфініл- $\text{C}_1\text{-C}_3$ алкіл, $\text{C}_1\text{-C}_3$ алкілсульфоніл- $\text{C}_1\text{-C}_3$ алкіл; $\text{C}_3\text{-C}_4$ циклоалкіл (зокрема, циклопропіл); або незаміщений 4-, 5- або 6- (наприклад, 4- або 5-) членний моноциклічний гетероциклілі з одним гетероатомом в кільці, незалежно вибраним з кисню, сірки та азоту та приєднаним до атома вуглецю в кільці в гетероциклілі (зокрема, тетрагідрофуранілі, такому як тетрагідрофуран-3-іл, або тетрагідропіранілі, такому як тетрагідропіран-4-іл);

за умови, що не більш ніж один (зокрема, ні одного) з R^3 , R^4 , R^5 та R^6 являє собою алкеніл, алкініл, алкоксиалкіл, алкілтіоалкіл, алкілсульфінілалкіл, алкілсульфонілалкіл, циклоалкіл або гетероциклілі;

55 або взяті разом R^3 та R^4 являють собою $-(\text{CH}_2)_{n1}-$ або $-(\text{CH}_2)_{n2}-\text{X}^1-(\text{CH}_2)_{n3}-$, а R^5 та R^6 визначені у даному документі (наприклад, вище), або взяті разом R^5 та R^6 являють собою $-(\text{CH}_2)_{n1}-$ або $-(\text{CH}_2)_{n2}-\text{X}^1-(\text{CH}_2)_{n3}-$, а R^3 та R^4 визначені у даному документі (наприклад, вище);

де X^1 являє собою O, S, S(O), S(O)₂, NH, N($\text{C}_1\text{-C}_2$ алкіл), N($\text{C}_1\text{-C}_2$ алкокси), C(H)($\text{C}_1\text{-C}_2$ алкіл), C($\text{C}_1\text{-C}_2$ алкіл)₂ або C(H)($\text{C}_1\text{-C}_2$ алкокси);

60 $n1$ дорівнює 4 або 5; та

n_2 та n_3 незалежно дорівнюють 1, 2 або 3, за умови, що $n_2 + n_3$ дорівнює 3 або 4;
та/або взяті разом R^4 та R^5 являють собою $-(CH_2)_{n_4}-$ або $-(CH_2)_{n_5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n_6}-$;
де R^{7a} являє собою C_1-C_2 алкіл; R^{7b} являє собою водень або C_1-C_2 алкіл;
 n_4 дорівнює 1, 2 або 3 (зокрема, 2 або 3); та

n_5 та n_6 незалежно дорівнюють 0, 1 або 2, за умови, що $n_5 + n_6$ дорівнює 0, 1 або 2 (зокрема, 1 або 2).

Більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^3 , R^4 , R^5 та/або R^6 незалежно один від одного являють собою водень, C_1-C_4 алкіл (наприклад, C_1-C_2 алкіл), C_2-C_4 алкініл (зокрема, C_2-C_3 алкініл- CH_2- , наприклад, етиніл- CH_2-), C_1-C_3 алкокси- C_1-C_3 алкіл (зокрема, C_1-C_2 алкокси- C_1-C_2 алкіл), C_1-C_3 алкілтіо- C_1-C_3 алкіл (зокрема, C_1-C_2 алкілтіо- C_1-C_2 алкіл), C_1-C_3 алкілсульфініл- C_1-C_3 алкіл (зокрема, C_1-C_2 алкілсульфініл- C_1-C_2 алкіл), C_1-C_3 алкілсульфоніл- C_1-C_3 алкіл (зокрема, C_1-C_2 алкілсульфоніл- C_1-C_2 алкіл); C_3-C_4 циклоалкіл (зокрема, циклопропіл) або незаміщений 4-, 5- або 6- (наприклад, 4- або 5-) членний моноциклічний гетероцикліл з одним гетероатомом в кільці, незалежно вибраним з кисню, сірки та азоту та приєднаним до атома вуглецю в кільці в гетероциклілі (зокрема, тетрагідрофуранілі, такому як тетрагідрофуран-3-іл, або тетрагідропіранілі, такому як тетрагідропіран-4-іл);

за умови, що не більш ніж один (зокрема, ні одного) з R^3 , R^4 , R^5 та R^6 являє собою алкеніл, алкініл, алкоксиалкіл, алкілтіоалкіл, алкілсульфінілалкіл, алкілсульфонілалкіл, циклоалкіл або гетероцикліл;

та/або взяті разом R^4 та R^5 являють собою $-(CH_2)_{n_4}-$ або $-(CH_2)_{n_5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n_6}-$;
де R^{7a} являє собою C_1-C_2 алкіл; R^{7b} являє собою водень або C_1-C_2 алкіл;
 n_4 дорівнює 2 або 3; та

n_5 та n_6 незалежно дорівнюють 0, 1 або 2, за умови, що $n_5 + n_6$ дорівнює 1 або 2.

Все ще більш переважно, R^3 , R^4 , R^5 та/або R^6 незалежно один від одного являють собою водень, C_1-C_3 алкіл (зокрема, C_1-C_2 алкіл, такий як метил) або C_1-C_3 алкокси- C_1-C_3 алкіл (зокрема, C_1-C_2 алкокси- C_1-C_2 алкіл); за умови, що не більш ніж один (зокрема, ні одного) з R^3 , R^4 , R^5 та R^6 являє собою алкоксиалкіл;

та/або взяті разом R^4 та R^5 являють собою $-(CH_2)_{n_4}-$ або $-(CH_2)_{n_5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n_6}-$;
де R^{7a} являє собою C_1-C_2 алкіл; R^{7b} являє собою водень або C_1-C_2 алкіл;

n_4 дорівнює 2 або 3; та

n_5 та n_6 незалежно дорівнюють 0, 1 або 2, за умови, що $n_5 + n_6$ дорівнює 1 або 2.

Ще більш переважно R^3 , R^4 , R^5 та/або R^6 незалежно один від одного являють собою водень або C_1-C_2 алкіл (переважно водень або метил); та/або взяті разом R^4 та R^5 являють собою $-(CH_2)_{n_4}-$, де n_4 дорівнює 2 або 3.

Найбільш переважно (особливо, якщо Y являє собою CR^8R^9 або $-CR^{10}R^{11}CR^{12}R^{13}-$), R^3 , R^4 , R^5 та R^6 являють собою водень; або взяті разом R^4 та R^5 являють собою $-(CH_2)_{n_4}-$, де n_4 дорівнює 2 або 3, та R^3 та R^6 являють собою водень.

Переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу щонайменше один (більш переважно 2, 3 або 4, все ще більш переважно 3 або 4, найбільш переважно всі чотири) з R^3 , R^4 , R^5 та R^6 незалежно один від одного являють собою водень або C_1-C_4 алкіл (наприклад, H або C_1-C_3 алкіл, або H , або C_1-C_2 алкіл);

або R^4 та R^5 взяті разом, як описано у даному документі.

Переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу Y являє собою O , S , $S(O)$, $S(O)_2$, $C(O)$, CR^8R^9 або $-CR^{10}R^{11}CR^{12}R^{13}-$.

Більш переважно Y являє собою O , $C(O)$, CR^8R^9 або $-CR^{10}R^{11}CR^{12}R^{13}-$.

Ще більш переважно Y являє собою O або CR^8R^9 , зокрема, O або CH_2 .

Найбільш переважно Y являє собою CR^8R^9 , зокрема, CH_2 .

Переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу в R^8 та R^9 один або обидва з R^8 та R^9 являє собою або являють собою водень; або взяті разом R^8 та R^9 являють собою $-(CH_2)_{n_7}-$ або переважно

$-(CH_2)_{n_8}-X^2-(CH_2)_{n_9}-$. Згідно з цим варіантом здійснення переважно Y являє собою CR^8R^9 та/або переважно X^2 являє собою O .

Згідно з одним конкретним варіантом здійснення R^8 та R^9 взяті разом та являють собою $-(CH_2)_{n_7}-$ або переважно

$-(CH_2)_{n_8}-X^2-(CH_2)_{n_9}-$. Згідно з цим варіантом здійснення переважно Y являє собою CR^8R^9 та/або переважно X^2 являє собою O .

Переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу X^2 являє собою O , S , $S(O)$, $S(O)_2$, $C(H)(C_1-C_3$ алкіл), $C(C_1-C_2$ алкіл) $_2$ або $C(H)(C_1-C_3$ алкокси). Найбільш переважно X^2 являє собою O .

Переважно n_7 дорівнює 2, 3, 4 або 5, більш переважно 4 або 5.

Переважно n_8 та n_9 незалежно дорівнюють 1, 2 або 3, за умови, що $n_8 + n_9$ дорівнює 2, 3 або 4.

Переважно $n_8 + n_9$ дорівнює 3 або 4. Найбільш переважно n_8 дорівнює 2, а n_9 дорівнює 2 (у цьому випадку переважно X^2 являє собою O).

5 Переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^8 та R^9 незалежно один від одного являють собою

водень, C_1 - C_4 алкіл (зокрема, C_1 - C_2 алкіл), C_2 - C_3 алкеніл- CH_2 - (зокрема, етеніл- CH_2 -), C_2 - C_3 алкініл- CH_2 - (зокрема, етиніл- CH_2 -), C_1 - C_2 фторалкіл (зокрема, C_1 фторалкіл), C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкіл, C_1 - C_3 алкілтіо- C_1 - C_3 алкіл, C_1 - C_3 алкілсульфініл- C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_3 алкілсульфоніл- C_1 - C_3 алкіл;

10 C_3 - C_6 циклоалкіл або C_3 - C_6 циклоалкіл, заміщений одним або двома замісниками, які незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (зокрема, метил або етил) або C_1 - C_2 фторалкіл; та в яких один фрагмент CH_2 в кільці з C_4 - C_6 циклоалкілу необов'язково (наприклад, переважно) заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_3$ алкіл), $N(C_1-C_2$ фторалкіл), $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл], $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл] або $N(C_1-C_2$ алкокси);

15 C_3 - C_6 циклоалкіл, заміщений одним замісником, що являє собою C_1 - C_3 алкокси (зокрема, C_1 - C_2 алкокси), та необов'язково додатково заміщений одним замісником, що являє собою C_1 - C_2 алкіл (зокрема, метил);

20 C_3 - C_6 циклоалкіл- C_1 - C_2 алкіл- (зокрема, C_3 - C_6 циклоалкілметил-) або C_3 - C_6 циклоалкіл- C_1 - C_2 алкіл- (зокрема, C_3 - C_6 циклоалкілметил-), заміщений одним або двома замісниками в кільці, які незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 фторалкіл; та в яких один фрагмент CH_2 в кільці з C_4 - C_6 циклоалкіл- C_1 - C_2 алкілу- (зокрема, C_4 - C_6 циклоалкілметилу-) необов'язково (наприклад, переважно) заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_2$ алкіл), $N(C_1-C_2$ фторалкіл), $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл], $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл] або $N(C_1-C_2$ алкокси);

25 C_3 - C_6 циклоалкіл- C_1 - C_2 алкіл- (зокрема, C_3 - C_6 циклоалкілметил-), заміщений одним замісником в кільці, що являє собою C_1 - C_3 алкокси (зокрема, C_1 - C_2 алкокси) та необов'язково додатково заміщений одним замісником в кільці, що являє собою C_1 - C_2 алкіл (зокрема, метил); або

30 Het або Het- CH_2 -, де Het являє собою гетероарил, приєднаний до атома вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений 1, 2 або 3 (зокрема, 1 або 2, наприклад, 1) замісниками атома вуглецю в кільці, що незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (наприклад, C_1 - C_2 алкіл), C_1 - C_2 фторалкіл, C_1 - C_3 алкіл- $C(O)$ -, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)$ -, гідроксі (у тому числі будь-який оксо-таутомер), C_2 - C_3 алкеніл (наприклад, етеніл або проп-1-еніл), C_2 - C_3 алкініл (наприклад, етиніл або проп-1-ініл), C_1 - C_3 алкокси (наприклад, C_1 - C_2 алкокси), C_1 - C_2 фторалкокси, галоген (наприклад, фтор або хлор), ціано або нітро, за умови, що будь-який відмінний від фтору галоген, алкокси або фторалкокси не заміщені на будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо приєднаному до атома азоту в кільці гетероарилу; та/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, що містить атом азоту в кільці, який не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, гетероарил необов'язково заміщений при атомі азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, одним замісником C_1 - C_3 алкіл, C_1 - C_2 фторалкіл, C_1 - C_3 алкіл- $C(O)$ -, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)$ - або C_1 - C_2 алкіл- $S(O)_2$ -;

40 за умови, що не більш ніж один з R^8 та R^9 являє собою необов'язково заміщений циклоалкіл; необов'язково заміщений циклоалкіл, у якому один фрагмент CH_2 в кільці був заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_3$ алкіл), $N(C_1-C_2$ фторалкіл), $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл], $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл] або $N(C_1-C_2$ алкокси); необов'язково заміщений циклоалкеніл; необов'язково заміщений циклоалкіл-алкіл-; необов'язково заміщений циклоалкіл-алкіл-, у якому один фрагмент CH_2 в кільці був заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_3$ алкіл), $N(C_1-C_2$ фторалкіл), $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл], $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл] або $N(C_1-C_2$ алкокси); або Het або Het- CH_2 -;

50 або R^8 являє собою водень або C_1 - C_2 алкіл (зокрема, H або Me), а R^9 являє собою C_1 - C_2 алкокси (зокрема, метоксі);

або взяті разом R^8 та R^9 являють собою $-(CH_2)_{n_7}-$ або $-(CH_2)_{n_8}-X^2-(CH_2)_{n_9}-$.

Згідно з вищезгаданим переважним варіантом здійснення переважно Y являє собою CR^8R^9 та/або переважно X^2 являє собою O.

55 Більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^8 являє собою водень або C_1 - C_2 алкіл (переважно H або Me, більш переважно водень); та R^9 являє собою

C_1 - C_2 алкокси (зокрема, метоксі);

C_2 - C_3 алкініл- CH_2 - (зокрема, етиніл- CH_2 -);

60 C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкіл;

C_1 - C_3 алкілтіо- C_1 - C_3 алкіл (переважно C_1 - C_2 алкілтіо- CH_2CH_2 - або більш переважно C_1 - C_2 алкілтіо- $CH(Me)CH_2$ -);

C_1 - C_3 алкілсульфініл- C_1 - C_3 алкіл;

C_1 - C_3 алкілсульфоніл- C_1 - C_3 алкіл;

5 C_3 - C_6 циклоалкіл або C_3 - C_6 циклоалкіл, заміщений одним або двома замісниками, які незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (зокрема, метил або етил) або C_1 - C_2 фторалкіл; та в яких один фрагмент CH_2 в кільці з C_4 - C_6 циклоалкілу необов'язково (наприклад, переважно) заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_3$ алкіл), $N(C_1-C_2$ фторалкіл), $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл], $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл] або $N(C_1-C_2$ алкокси) (або більш переважно заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_3$ алкіл) або $N(C_1-C_2$ алкокси); або все ще більш переважно заміщений атомом кисню або сірки);

C_3 - C_6 циклоалкіл, заміщений одним замісником, що являє собою C_1 - C_3 алкокси (зокрема, C_1 - C_2 алкокси), та необов'язково додатково заміщений одним замісником, що являє собою C_1 - C_2 алкіл (зокрема, метил);

15 C_3 - C_6 циклоалкілметил- або C_3 - C_6 циклоалкілметил-, заміщений одним або двома замісниками в кільці, які незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (зокрема, C_1 - C_2 алкіл) або C_1 - C_2 фторалкіл; та в яких один фрагмент CH_2 в кільці з C_4 - C_6 циклоалкілметилу- необов'язково (наприклад, переважно) заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_2$ алкіл), $N(C_1-C_2$ фторалкіл), $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл], $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл] або $N(C_1-C_2$ алкокси) (або більш переважно заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл] або $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл]);

C_3 - C_6 циклоалкілметил-, заміщений одним замісником в кільці, що являє собою C_1 - C_3 алкокси (зокрема, C_1 - C_2 алкокси) та необов'язково додатково заміщений одним замісником в кільці, що являє собою C_1 - C_2 алкіл (зокрема, метил); або

25 Het або $Het-CH_2$ -, де Het являє собою гетероарил, приєднаний до атома вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений 1, 2 або 3 (зокрема, 1 або 2, наприклад, 1) замісниками атома вуглецю в кільці, що незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (зокрема, C_1 - C_2 алкіл), C_1 - C_2 фторалкіл (зокрема, C_1 фторалкіл), C_1 - C_3 алкіл- $C(O)$ -, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)$ -, гідроксі (у тому числі будь-який оксо-таутомер), C_2 - C_3 алкеніл (зокрема, етеніл або проп-1-еніл), C_2 - C_3 алкініл (зокрема, етиніл або проп-1-ініл), C_1 - C_3 алкокси (зокрема, C_1 - C_2 алкокси), C_1 - C_2 фторалкокси (зокрема, C_1 фторалкокси), галоген (зокрема, фтор або хлор), ціано або нітро, за умови, що будь-який відмінний від фтору галоген, алкокси або фторалкокси не заміщені на будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо приєднаному до атома азоту в кільці гетероарилу; та/або, у випадку 5-членного гетероарильного кільця, що містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, гетероарил необов'язково заміщений на атомі азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, одним замісником C_1 - C_3 алкіл, C_1 - C_2 фторалкіл, C_1 - C_3 алкіл- $C(O)$ -, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)$ - або C_1 - C_2 алкіл- $S(O)_2$ -;

або взяті разом R^8 та R^9 являють собою $-(CH_2)_{n7}$ - або $-(CH_2)_{n8}-X^2-(CH_2)_{n9}$ -.

Згідно з вищезгаданим більш переважним варіантом здійснення переважно Y являє собою CR^8R^9 та/або переважно X^2 являє собою O .

Ще більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу:

R^8 являє собою водень або C_1 - C_2 алкіл (переважно H або Me , більш переважно водень); та

R^9 являє собою

C_1 - C_3 алкілтіо- C_1 - C_3 алкіл (переважно C_1 - C_2 алкілтіо- CH_2CH_2 - або більш переважно C_1 - C_2 алкілтіо- $CH(Me)CH_2$ -);

45 C_3 - C_6 циклоалкіл або C_3 - C_6 циклоалкіл, заміщений одним або двома замісниками, які незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (зокрема, метил або етил) або C_1 - C_2 фторалкіл; та в яких один фрагмент CH_2 в кільці з C_4 - C_6 циклоалкілу заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_3$ алкіл), $N(C_1-C_2$ фторалкіл), $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл], $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл] або $N(C_1-C_2$ алкокси) (або переважно заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_3$ алкіл) або $N(C_1-C_2$ алкокси); або більш переважно заміщений атомом кисню або сірки);

C_3 - C_6 циклоалкілметил- або C_3 - C_6 циклоалкілметил-, заміщений одним або двома замісниками в кільці, які незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (зокрема, C_1 - C_2 алкіл) або C_1 - C_2 фторалкіл; та в яких один фрагмент CH_2 в кільці з C_4 - C_6 циклоалкілметилу- заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_2$ алкіл), $N(C_1-C_2$ фторалкіл), $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл], $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл] або $N(C_1-C_2$ алкокси) (або переважно заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл] або $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл]); або

60 Het або $Het-CH_2$ -, де Het являє собою гетероарил, приєднаний до атома вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений 1, 2 або 3 (зокрема, 1 або 2, наприклад, 1) замісниками атома

вуглецю в кільці, що незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (зокрема, C_1 - C_2 алкіл), C_1 - C_2 фторалкіл (зокрема, C_1 фторалкіл), C_1 - C_3 алкіл- $C(O)-$, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)-$, гідроксі (у тому числі будь-який оксо-таутомер), C_2 - C_3 алкеніл (зокрема, етеніл або проп-1-еніл), C_2 - C_3 алкініл (зокрема, етиніл або проп-1-ініл), C_1 - C_3 алкоксі (зокрема, C_1 - C_2 алкоксі), C_1 - C_2 фторалкоксі (зокрема, C_1 фторалкоксі), галоген (зокрема, фтор або хлор), ціано або нітро, за умови, що будь-який відмінний від фтору галоген, алкоксі або фторалкоксі не заміщені на будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо приєднаному до атома азоту в кільці гетероарилу; та/або, у випадку 5-членного гетероарильного кільця, що містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, гетероарил необов'язково заміщений на атомі азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, одним замісником C_1 - C_3 алкіл, C_1 - C_2 фторалкіл, C_1 - C_3 алкіл- $C(O)-$, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)-$ або C_1 - C_2 алкіл- $S(O)_2-$; або взяті разом R^8 та R^9 являють собою $-(CH_2)_{n7}-$ або $-(CH_2)_{n8}-X^2-(CH_2)_{n9}-$.

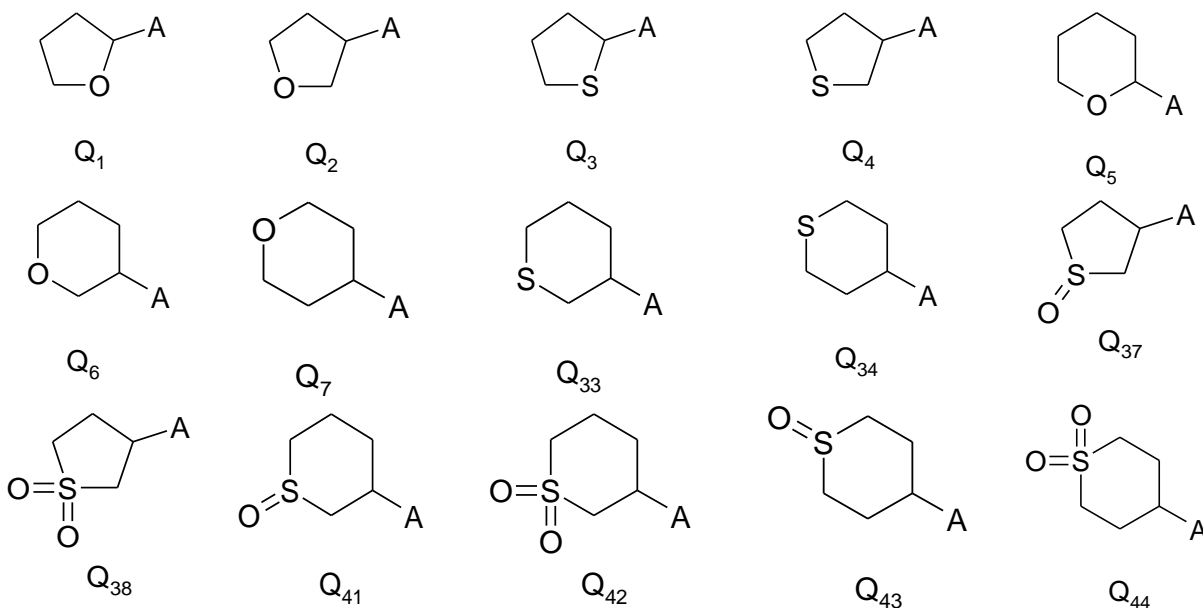
Згідно з вищезгаданим ще більш переважним варіантом здійснення переважно Y являє собою CR^8R^9 та/або переважно X^2 являє собою O .

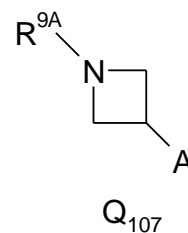
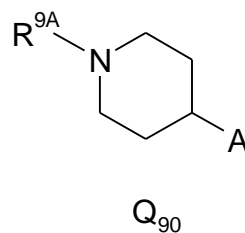
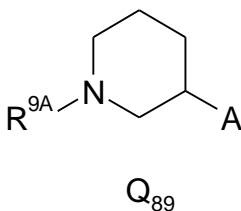
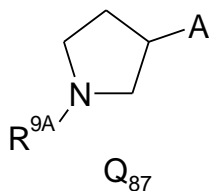
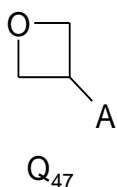
Згідно з одним переважним варіантом здійснення (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R^8 та R^9 незалежно один від одного являють собою водень або C_1 - C_3 алкіл (переважно водень або C_1 - C_2 алкіл, наприклад, водень або метил). Згідно з цим варіантом здійснення переважно Y являє собою CR^8R^9 .

Згідно з іншим переважним варіантом здійснення (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R^8 являє собою водень, а R^9 являє собою C_1 - C_3 алкілтіо- C_1 - C_3 алкіл. Згідно з цим варіантом здійснення R^9 переважно являє собою C_1 - C_2 алкілтіо- CH_2CH_2- або більш переважно являє собою C_1 - C_2 алкілтіо- $CH(Me)CH_2-$. Згідно з цим варіантом здійснення переважно Y являє собою CR^8R^9 .

Згідно з іншим переважним варіантом здійснення (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R^8 являє собою водень, та R^9 являє собою C_4 - C_6 циклоалкілметил- або C_4 - C_6 циклоалкілметил-, заміщений одним або двома замісниками в кільці, які незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (зокрема, C_1 - C_2 алкіл) або C_1 - C_2 фторалкіл, та в яких один фрагмент CH_2 в кільці заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_2$ алкіл), $N(C_1-C_2$ фторалкіл), $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл], $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл] або $N(C_1-C_2$ алкоксі) (або більш переважно заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл] або $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл]). Згідно з цим варіантом здійснення переважно Y являє собою CR^8R^9 .

Згідно з цим переважним варіантом здійснення більш переважно R^8 являє собою водень, та R^9 являє собою гетероцикліл-метил-, де гетероцикліл являє собою Q , де Q являє собою одну з наступних підформул Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 , Q_5 , Q_6 , Q_7 , Q_{33} , Q_{34} , Q_{37} , Q_{38} , Q_{41} , Q_{42} , Q_{43} , Q_{44} , Q_{47} , Q_{87} , Q_{89} , Q_{90} або Q_{107} :





де

A знаходиться в положенні приєднання до фрагмента -метил-; та

5 R^{9A} являє собою водень, C₁-C₂алкіл (наприклад, метил), C₁-C₂фторалкіл (наприклад, C₁фторалкіл), -C(O)C₁-C₃алкіл (наприклад, -C(O)метил), -C(O)C₁-C₂фторалкіл (наприклад, -C(O)C₁фторалкіл) або C₁-C₂алкокси.

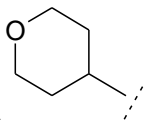
Більш переважно Q являє собою одну з підформул Q₁, Q₂, Q₄, Q₆, Q₇, Q₃₃, Q₃₄, Q₄₁, Q₄₂, Q₄₃, Q₄₄, Q₈₇, Q₈₉ або Q₉₀. Ще більш переважно Q являє собою одну з підформул Q₂, Q₆, Q₇, Q₃₃, Q₃₄, Q₄₁, Q₄₂, Q₄₃, Q₄₄, Q₈₇, Q₈₉ або Q₉₀.

10 Навіть більш переважно Q являє собою одну з підформул Q₂, Q₇, Q₈₇ або Q₉₀. Більш того переважно Q являє собою одну з підформул Q₂, Q₇ або Q₉₀.

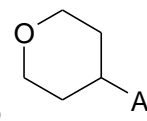
Найбільш переважно Q являє собою підформулу Q₇.

Переважно R^{9A} являє собою -C(O)C₁-C₃алкіл (наприклад, -C(O)метил) або -C(O)C₁-C₂фторалкіл (наприклад, -C(O)C₁фторалкіл).

15 Згідно з одним переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R⁸ являє собою водень,



а R⁹ являє собою тетрагідро-2H-піран-4-іл () або (тетрагідро-2H-піран-4-іл)-метил-. Згідно з цим варіантом здійснення переважно Y являє собою CR⁸R⁹. Якщо R⁹ являє собою



20 (тетрагідро-2H-піран-4-іл)-метил-, то R⁹ являє собою Q₇-метил-, де Q₇ являє собою де A знаходиться в положенні приєднання до фрагмента -метил-.

Згідно з іншим переважним варіантом здійснення (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) R⁸ являє собою водень, та R⁹ являє собою Het або Het-CH₂-, як визначено у даному документі. Згідно з цим варіантом здійснення більш переважно R⁸ являє собою водень, та R⁹ являє собою Het, як визначено у даному документі.

25 Згідно з цим варіантом здійснення переважно Y являє собою CR⁸R⁹.

Переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу Het являє собою гетероарил (зокрема, моноциклічний гетероарил), приєднаний за атомом вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений 1, 2 або 3 (зокрема, 1 або 2, наприклад, 1) замісниками атома вуглецю в кільці, що незалежно являють собою C₁-C₂алкіл, C₁фторалкіл, C₁-C₂алкіл-C(O)-, C₁фторалкіл-C(O)-, гідроксі (у тому числі будь-який оксо-таутомер), етиніл, проп-1-ініл, C₁-C₂алкокси, C₁фторалкокси, фтор, хлор, бром, ціано або нітро, за умови, що будь-який з хлору, бром, алкокси або фторалкокси не є заміщеним при будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо зв'язаному з атомом азоту в кільці гетероарилу;

30 та/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, що містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку C=N в кільці, гетероарил необов'язково заміщений за атомом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку C=N в кільці, одним замісником з C₁-C₃алкілу, C₁-C₂фторалкілу, C₁-C₃алкіл-C(O)-, C₁-C₂фторалкіл-C(O)- або C₁-C₂алкіл-S(O)₂-.

40 Більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу Het являє собою гетероарил (зокрема, моноциклічний гетероарил), приєднаний до атома вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений 1 або 2 (зокрема, 1) замісниками атома вуглецю в кільці, що незалежно являють собою C₁-C₂алкіл (зокрема, метил), C₁фторалкіл (зокрема, CF₃), C₁-C₂алкіл-C(O)- (зокрема, Me-C(O)-), C₁фторалкіл-C(O)-, етиніл, проп-1-ініл, фтор або ціано;

45 та/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, що містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку C=N в кільці, гетероарил необов'язково заміщений за атомом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку C=N в кільці, одним

замісником з C_1 - C_2 алкілу (наприклад, метилу), C_1 фторалкілу, метил- $C(O)$ - або C_1 фторалкіл- $C(O)$ -.

Більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу Het являє собою гетероарил (зокрема, моноциклічний гетероарил), приєднаний до атома вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений 1 або 2 (зокрема, 1) замісниками атома вуглецю в кільці, що незалежно являють собою C_1 - C_2 алкіл (зокрема, метил), C_1 фторалкіл (зокрема, CF_3), фтор або ціано;

та/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, що містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, гетероарил необов'язково заміщений за атомом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, одним замісником метилом.

Переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу Het являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний до атома вуглецю в кільці. Наприклад, моноциклічний гетероарил може являти собою 5-членний або 6-членний моноциклічний гетероарил.

Більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу Het являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний до атома вуглецю в кільці, який являє собою

піридиніл (переважно піридин-3-іл або найбільш переважно піридин-2-іл), піразоліл (переважно піразол-5-іл, або піразол-4-іл, або найбільш переважно піразол-3-іл), імідазоліл (переважно імідазол-2-іл), піразиніл, піримідиніл (переважно піримідин-4-іл), піридазиніл (переважно піридазин-3-іл), триазоліл (наприклад, 1,2,3-триазоліл), тетразол-5-іл, оксазоліл, тіазоліл, ізоксазоліл, ізотіазоліл або оксадіазоліл; необов'язково присутній (наприклад, де хімічно можливо) у вигляді його агрохімічно прийнятної солі (такої як його агрохімічно прийнятна сіль приєднання кислоти).

Ще більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу Het являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний до атома вуглецю в кільці, який являє собою

піридиніл (переважно піридин-3-іл або найбільш переважно піридин-2-іл), піразоліл (переважно піразол-5-іл, або піразол-4-іл, або найбільш переважно піразол-3-іл), імідазоліл (переважно імідазол-2-іл), піразиніл, піримідиніл (переважно піримідин-4-іл), піридазиніл (переважно піридазин-3-іл), триазоліл (наприклад, 1,2,3-триазоліл) або тетразол-5-іл; необов'язково присутній (наприклад, де хімічно можливо) у вигляді його агрохімічно прийнятної солі (такої як його агрохімічно прийнятна сіль приєднання кислоти).

Все ще більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу Het являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний до атома вуглецю в кільці, який являє собою

піридиніл (переважно піридин-3-іл або найбільш переважно піридин-2-іл), піразоліл (переважно піразол-5-іл, або піразол-4-іл, або найбільш переважно піразол-3-іл), імідазоліл (переважно імідазол-2-іл), піразиніл, піримідиніл (переважно піримідин-4-іл) або піридазиніл (переважно піридазин-3-іл); необов'язково присутній (наприклад, де хімічно можливо) у вигляді його агрохімічно прийнятної солі (такої як його агрохімічно прийнятна сіль приєднання кислоти).

Навіть більш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу Het являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний до атома вуглецю в кільці, який являє собою

піридин-3-іл, піридин-2-іл або піразоліл (переважно піразол-5-іл, або піразол-4-іл, або найбільш переважно піразол-3-іл); необов'язково присутній (наприклад, де хімічно можливо) у вигляді його агрохімічно прийнятної солі (такої як його агрохімічно прийнятна сіль приєднання кислоти).

Найбільш переважно, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу Het являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний до атома вуглецю в кільці, який являє собою піридин-2-іл або піразол-3-іл; необов'язково присутній (наприклад, де хімічно можливо) у вигляді його агрохімічно прийнятної солі (такої як його агрохімічно прийнятна сіль приєднання кислоти).

Особливо переважно (наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу), що в Het будь-який атом вуглецю в кільці, який безпосередньо зв'язаний з атомом вуглецю в кільці, який є точкою приєднання (наприклад або тобто який є точкою приєднання до центрального атома вуглецю у фрагменті $Y = CR^8R^9$ (для Het) або який є точкою приєднання до фрагмента - CH_2 - (для Het- CH_2 -), є незаміщеним. Таким чином, наприклад, переважно, якщо Het являє собою необов'язково заміщений піридин-2-іл (необов'язково присутній у вигляді його агрохімічно

прийнятної солі), то атом вуглецю в кільці в 3-положенні кільця (розраховано по відношенню до атома азоту в піридиновому кільці) є незаміщеним.

Переважає, наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу R^{10} , R^{11} , R^{12} та/або R^{13} незалежно один від одного являють собою водень або C_1 - C_2 алкіл (зокрема, водень або метил).

Переважає два, три або всі з R^{10} , R^{11} , R^{12} та R^{13} являють собою водень.

Найбільш переважно R^{10} , R^{11} , R^{12} та R^{13} являють собою водень.

Згідно з особливо переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу):

Y являє собою O або CR^8R^9 (переважає CR^8R^9); та

R^4 та R^5 взяті разом та являють собою $-(CH_2)_{n4}$ або $-(CH_2)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n6}$;

де R^{7a} являє собою C_1 - C_2 алкіл; R^{7b} являє собою водень або C_1 - C_2 алкіл;

$n4$ дорівнює 2 або 3; та

$n5$ та $n6$ незалежно дорівнюють 0, 1 або 2, за умови, що $n5 + n6$ дорівнює 1 або 2.

Згідно з цим особливо переважним варіантом здійснення більш переважно Y являє собою O або CR^8R^9 (переважає CR^8R^9), де R^8 та R^9 незалежно один від одного являють собою водень або C_1 - C_3 алкіл (зокрема, цей C_1 - C_3 алкіл може бути C_1 - C_2 алкілом, таким як метил).

Згідно з цим особливо переважним варіантом здійснення ще більш переважно Y являє собою O або CH_2 ; або найбільш переважно Y являє собою CH_2 .

Згідно з цим особливо переважним варіантом здійснення більш переважно R^3 та R^6 незалежно один від одного являють собою водень, C_1 - C_3 алкіл (зокрема, C_1 - C_2 алкіл, такий як метил) або C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкіл (зокрема, C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл); за умови, що не більш ніж один (зокрема, ні одного) з R^3 та R^6 являє собою алкоксіалкіл.

Згідно з цим особливо переважним варіантом здійснення ще більш переважно R^3 та R^6 незалежно один від одного являють собою водень або C_1 - C_2 алкіл (переважає водень або метил); та взяті разом R^4 та R^5 являють собою $-(CH_2)_{n4}$, де $n4$ дорівнює 2 або 3.

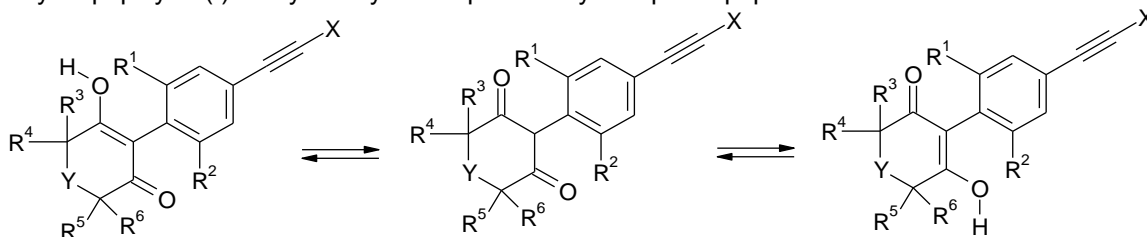
Згідно з особливо переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) сполука формули (I) являє собою сполуку, описану у будь-якій з таблиць 1-25, як описано та/або проілюстровано у даному документі, необов'язково присутню (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі. Згідно з альтернативним особливо переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) сполука формули (I) являє собою сполуку, описану у будь-якій з таблиць 26 або 27, як описано та/або проілюстровано у даному документі, необов'язково присутню (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі. Більш переважно (наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) сполука формули (I) являє собою сполуку, описану у будь-якій з таблиць 1, 3, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 або 25 (або у якості альтернативи в таблиці 26 або 27), як описано та/або проілюстровано у даному документі, необов'язково присутню (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі. Ще більш переважно (наприклад, в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) сполука формули (I) являє собою сполуку, описану у будь-якій з таблиць 1, 3, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16 або 25 (або у якості альтернативи в таблиці 26 або 27), як описано та/або проілюстровано у даному документі, необов'язково присутню (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

Згідно з одним більш конкретним переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) сполука формули (I) являє собою сполуку A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-13, A-14 або A-15, як описано та/або проілюстровано у даному документі, необов'язково присутню (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі. Згідно з альтернативним більш конкретно переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) сполука формули (I) являє собою сполуку A-16, A-17 або A-18, як описано та/або проілюстровано у даному документі, необов'язково присутню (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі. Згідно з наступним альтернативним більш конкретним переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) сполука формули (I) являє собою сполуку A-20 (= сполуку 11.10), A-22 (= сполуку 1.10), A-25 (= сполуку 14.23), A-27 (= сполуку 12.02), A-28 (= сполуку 12.10), A-30 (= сполуку 12.15), A-31 (= сполуку 9.02), A-32 (= сполуку 9.10), A-33 (= сполуку 1.02), A-34 (= сполуку 1.15), A-35 (= сполуку 5.02), A-36 (= сполуку 5.10), A-37 (= сполуку 5.15), A-38 (= сполуку

11.02), A-39 (= сполуку 11.15), A-40 (= сполуку 25.10) або A-41 (= сполуку 14.06), як описано та/або проілюстровано у даному документі, необов'язково присутню (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі. Згідно з наступним альтернативним більш конкретним переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) сполука формули (I) являє собою сполуку A-19, A-21, A-23, A-24, A-26, A-29, P-3, P-4, P-5 або P-7, як описано та/або проілюстровано у даному документі, необов'язково присутню (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

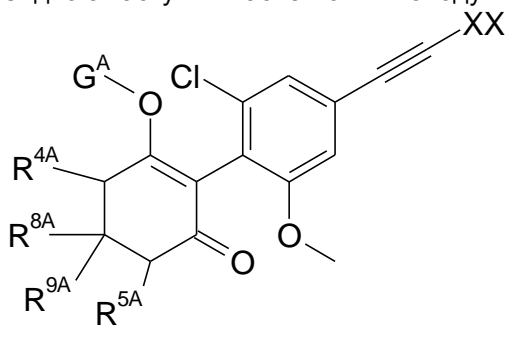
Згідно з навіть більш конкретним переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) сполука формули (I) являє собою сполуку A-2, A-3, A-4, A-5, A-8, A-9, A-10, A-12, A-13, A-14, A-15, A-16, A-17 або A-18, як описано та/або проілюстровано у даному документі, необов'язково присутню (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі; або, у якості альтернативи, являє собою сполуку A-6, як описано та/або проілюстровано у даному документі, необов'язково присутню у вигляді її агрохімічно прийнятної солі. Згідно з альтернативним навіть більш конкретним переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) сполука формули (I) являє собою сполуку A-20, A-22, A-27, A-28, A-33, A-34, A-35, A-36, A-38, A-39, A-40 або A-41, як описано та/або проілюстровано у даному документі, необов'язково присутню (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі. Згідно з наступним альтернативним навіть більш конкретним переважним варіантом здійснення винаходу (який, наприклад, може застосовуватися в усіх аспектах та/або варіантах здійснення винаходу) сполука формули (I) являє собою сполуку A-19, A-21, A-23, A-24, A-26, P-3, P-5 або P-7, як описано та/або проілюстровано у даному документі, необов'язково присутню (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

Залежно від природи замісників G, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ та R⁸, сполуки формули (I) можуть існувати в різних ізомерних формах. Якщо G являє собою, наприклад, водень, то сполуки формули (I) можуть існувати в різних таутомерних формах:



Крім того, якщо замісники містять подвійні зв'язки, то можуть існувати цис- та транс-ізомери. Даний винахід охоплює всі такі ізомери і таутомери та їхні суміші в усіх кількісних співвідношеннях. Ці ізомери також знаходяться в межах обсягу заявлених сполук формули (I).

Згідно з наступним аспектом винаходу передбачена сполука формули (ZZ),



де

XX являє собою водень або етил; та

R^{8A} являє собою водень, а R^{9A} являє собою водень, метил, C₁-C₂алкілтіо-CH₂CH₂-, C₁-C₂алкілтіо-CH(Me)CH₂-, тетрагідро-2H-піран-4-іл, (тетрагідро-2H-піран-4-іл)-метил- або піридин-2-іл;

або R^{8A} та R^{9A} являють собою метил;

або взяті разом R^{8A} та R^{9A} являють собою -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-; та

R^{4A} та R^{5A} являють собою водень; або взяті разом R^{4A} та R^{5A} являють собою -CH₂-CH₂-;

за умови, що якщо взяті разом R^{4A} та R^{5A} являють собою $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, то R^{8A} та R^{9A} являють собою водень; та

G^A являє собою водень, прийнятний з точки зору сільського господарства метал або прийнятну з точки зору сільського господарства сульфонієву або амонійну групу; або G являє собою $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{a1}$ або $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}^{b1}$;

де R^{a1} являє собою C_1 - C_6 алкіл, C_2 - C_4 алкеніл, C_2 - C_4 алкініл, C_3 - C_6 циклоалкіл, C_3 - C_6 циклоалкіл-метил-, C_1 - C_4 алкокси- C_1 - C_4 алкіл або феніл, або феніл, незалежно заміщений 1, 2 або 3 із метилу, C_1 фторалкілу, метоксі, C_1 фторалкокси, галогену, ціано або нітро;

та R^{b1} являє собою C_1 - C_6 алкіл, C_2 - C_3 алкеніл- CH_2- , C_2 - C_3 алкеніл- $\text{CH}(\text{Me})-$, C_2 - C_3 алкініл- CH_2- , C_2 - C_3 алкініл- $\text{CH}(\text{Me})-$, C_3 - C_6 циклоалкіл, C_3 - C_6 циклоалкіл-метил-, C_1 - C_4 алкокси- C_1 - C_4 алкіл або феніл, або феніл, незалежно заміщений 1, 2 або 3 із метилу, C_1 фторалкілу, метоксі, C_1 фторалкокси, галогену, ціано або нітро;

та де сполука формули (ZZ) необов'язково присутня (наприклад, де хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

Переважно R^{8A} являє собою водень, а R^{9A} являє собою водень, C_1 - C_2 алкілтіо- $\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2-$, (тетрагідро-2H-піран-4-іл)-метил- або піридин-2-іл;

або R^{8A} та R^{9A} являють собою метил;

або взяті разом R^{8A} та R^{9A} являють собою $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Більш переважно R^{8A} являє собою водень, а R^{9A} являє собою водень, C_1 - C_2 алкілтіо- $\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2-$ або піридин-2-іл;

або R^{8A} та R^{9A} являють собою метил;

або взяті разом R^{8A} та R^{9A} являють собою $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

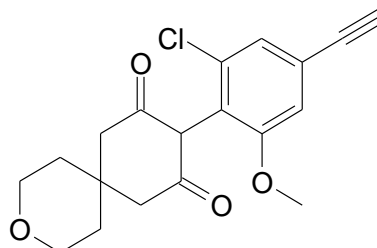
Найбільш переважно R^{8A} та R^{9A} являють собою водень; або взяті разом R^{8A} та R^{9A} являють собою $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Переважно R^{a1} являє собою C_1 - C_6 алкіл. Переважно R^{b1} являє собою C_1 - C_6 алкіл.

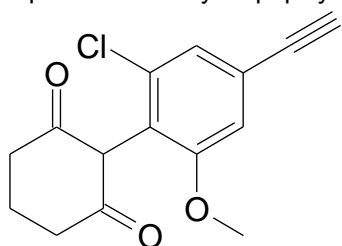
Переважно G^A являє собою водень, прийнятний з точки зору сільського господарства метал або прийнятну з точки зору сільського господарства сульфонієву або амонійну групу. Найбільш переважно G^A являє собою водень.

Згідно з одним конкретним варіантом здійснення XX являє собою водень. Згідно з альтернативним конкретним варіантом здійснення XX являє собою етил.

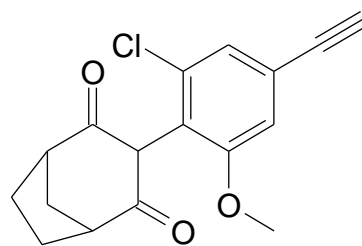
Переважно сполука формули (ZZ) являє собою



(B-1),

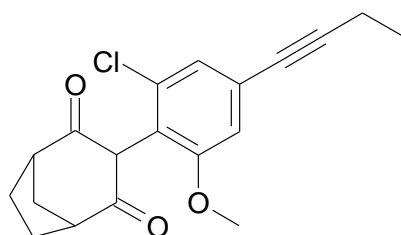


(B-2),



(B-3)

або



(B-4),

необов'язково присутню у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

Згідно з додатковим аспектом винаходу представлений спосіб контролю бур'янів в культурах корисних рослин, що передбачає застосування сполуки формули (ZZ), як визначено у даному документі, або гербіцидної композиції, що містить таку сполуку, щодо рослин або щодо місця їхнього зростання. Переважно бур'яни включають в себе трав'янисті однодольні бур'яни. Більш

переважно трав'янисті однодольні бур'яни включають в себе "вегетуючі в теплий сезон" (вегетуючі в теплому кліматі) трав'янисті однодольні бур'яни, ще більш переважно бур'яни з родів *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Ottocloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Rottboellia*, *Setaria* та/або *Sorghum*. Переважно культури корисних рослин включають в себе пшеницю, ячмінь, жито, тритикале, цукрову тростину, сою, арахіс, зернобобові культури, бавовник, рапс, соняшник, льон, цукровий буряк, кормовий буряк, картоплю та/або дводольні овочеві культури. Як правило, норма внесення (як правило, щодо бур'янів, та/або до культур корисних рослин, та/або щодо місця їхнього зростання) сполуки формули (ZZ) (яка необов'язково може бути її агрохімічно прийнятною сіллю) буде складати від 1 до 2000 г, зокрема, від 5 до 1000 г/га, або від 10 до 1000 г/га, або від 10 до 500 г/га сполуки формули (ZZ) (виміряна як відмінна від сольової форми сполука, тобто не враховуючи вагу будь-якого зв'язаного протиіона(ів) солі). Сполука формули (ZZ) може бути застосована (як правило, щодо бур'янів, та/або щодо культур корисних рослин, та/або щодо місця їхнього зростання) в до- та/або в післясходовий період, але переважно застосована в післясходовий період.

Способи одержання сполук, наприклад, сполук формули (I)

Способи одержання сполук, наприклад, сполуки формули (I) (яка необов'язково може являти собою її агрохімічно прийнятну сіль), описуються далі, та являють собою додаткові аспекти даного винаходу.

Сполука формули I, де G являє собою

$-C(X^a)-R^a$, $-C(X^b)-X^c-R^b$, $-C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$, $-CH_2-X^f-R^h$; або феніл- CH_2- , або феніл- $CH(C_1-C_2\text{алкіл})-$ (у кожному з яких феніл необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1-C_2 алкілу, C_1 фторалкілу, C_1-C_2 алкокси, C_1 фторалкокси, фтору, хлору, броду, ціано або нітро), або гетероарил- CH_2- , або гетероарил- $CH(C_1-C_2\text{алкіл})-$ (у кожному з яких гетероарил необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1-C_2 алкілу, C_1 фторалкілу, C_1-C_2 алкокси, C_1 фторалкокси, фтору, хлору, броду, ціано або нітро), або феніл- $C(O)-CH_2-$ (де феніл необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з C_1-C_2 алкілу, C_1 фторалкілу, C_1-C_2 алкокси, C_1 фторалкокси, фтору, хлору, броду, ціано або нітро); або C_1-C_6 алкокси- $C(O)-CH_2-$, C_1-C_6 алкокси- $C(O)-CH=CH-$, C_2-C_7 алкен-1-іл- CH_2- , C_2-C_7 алкен-1-іл- $CH(C_1-C_2\text{алкіл})-$, C_2-C_4 фторалкен-1-іл- CH_2- , C_2-C_7 алкін-1-іл- CH_2- або C_2-C_7 алкін-1-іл- $CH(C_1-C_2\text{алкіл})-$;

може бути одержана шляхом обробки сполуки формули (A), яка являє собою сполуку формули I, де G являє собою H,

(а) реагентом G1-Z, де G1-Z являє собою алкілюючий засіб (де G1 являє собою органічну групу згідно з G в сполуці формули (I), яка зв'язується некарбонільним, нетіокарбонільним атомом вуглецю), такий як органічний галогенід (у якому Z = галоген, такий як хлор, бром або йод); де органічний галогенід (наприклад, хлорид), як правило, може бути заміщеним алкілгалогенідом (наприклад, хлоридом), таким як хлорметилалкіловий етер $Cl-CH_2-X^f-R^h$, де X^f являє собою кисень, хлорметилалкілсульфід $Cl-CH_2-X^f-R^h$, де X^f являє собою сірку, придатним необов'язково заміщеним бензилгалогенідом (наприклад, хлоридом), таким як $Cl-CH_2$ -[необов'язково заміщений феніл], [необов'язково заміщений феніл]- $C(O)-CH_2$ -[галоген, наприклад, Cl], C_1-C_6 алкокси- $C(O)-CH_2$ -[галоген, наприклад, Cl], C_1-C_6 алкокси- $C(O)-CH=CH$ -[галоген, наприклад, Cl], придатним алкеніл- або алкінілгалогенідом (наприклад, хлоридом), таким як C_2-C_7 алкен-1-іл- CH_2 -[галоген, наприклад, Cl] або C_2-C_7 алкін-1-іл- CH_2 -[галоген, наприклад, Cl], або іншим органічним галогенідом, придатним для одержання зв'язаної з (некарбонільним, нетіокарбонільним вуглецем) групи G (або G1); або

(b) [наприклад, для одержання зв'язаних з карбонільним вуглецем або зв'язаних з тіокарбонільним вуглецем груп G] ацилюючим засобом, таким як карбонова кислота, $HO-C(X^a)R^a$, де X^a являє собою кисень, хлорангідрид, $Cl-C(X^a)R^a$, де X^a являє собою кисень або ангідрид кислоти, $[R^aC(X^a)]_2O$, де X^a являє собою кисень або ізоціанат, $R^cN=C=O$ або карбамоїлхлорид, $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$ (де X^d являє собою кисень, за умови, що ні R^c , ні R^d не є воднем), або тіокарбамоїлхлорид $Cl-(X^d)-N(R^c)-R^d$ (де X^d являє собою сірку, за умови, що ні R^c , ні R^d не є воднем), або хлорформіат, $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ (де X^b та X^c являють собою кисень), або хлортіоформіат $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ (де X^b являє собою кисень, а X^c являє собою сірку), або хлордитіоформіат $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ (де X^b та X^c являють собою сірку), або ізотіоціанат, $R^cN=C=S$; або

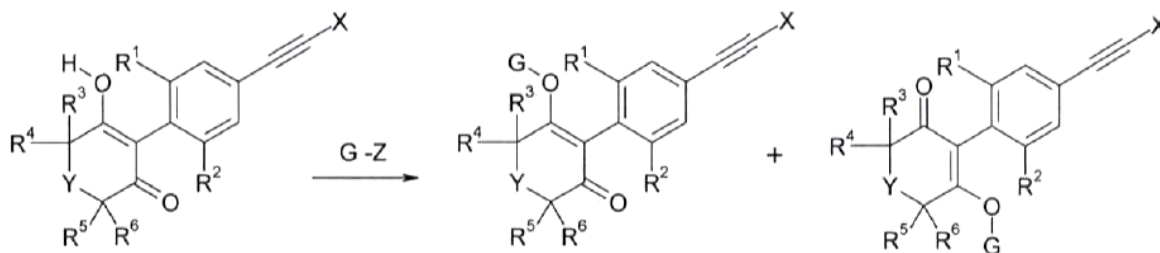
(c) послідовно сірковуглецем та алкілюючим засобом; або

(d) фосфорилуючим засобом, таким як фосфорилхлорид, $Cl-P(X^e)(R^f)-R^g$; або

(e) сульфонілюючим засобом, таким як сульфонілхлорид $Cl-SO_2-R^e$, переважно у присутності щонайменше одного еквівалента основи.

Якщо замісники R^4 та R^5 є відмінними від замісників R^6 та R^7 , то в таких реакціях на додаток до сполуки формули I може утворюватися друга сполука формули (IA).

Даний винахід охоплює як сполуку формули (I), так і сполуку формули (IA) наряду із сумішами таких сполук у будь-якому співвідношенні.



формула (A)

формула I

(IA)

Відомо О-алкілювання циклічних 1,3-діонів; придатні способи описуються, наприклад, в Т. Wheeler, патент США № 4436666. Альтернативні процедури викладені в М. Pizzorno and S. Albonico, Chem. Ind. (London), (1972), 425-426; Н. Born et al., J. Chem. Soc., (1953), 1779-1782; М. G. Constantino et al., Synth. Commun., (1992), 22 (19), 2859-2864; Y. Tian et al., Synth. Commun., (1997), 27 (9), 1577-1582; S. Chandra Roy et al., Chem. Letters, (2006), 35 (1), 16-17; P. K. Zubaidha et al., Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187-7188.

О-ацилювання циклічних 1,3-діонів може бути здійснено, наприклад, за допомогою процедур, аналогічних таким, описаним, наприклад, R. Haines, патент США № 4175135, та Т. Wheeler, патенти США №№ 4422870, 4659372 та 4436666. Як правило, діони формули (A) можуть бути оброблені ацилюючим засобом переважно в присутності щонайменше одного еквівалента придатної основи та необов'язково в присутності придатного розчинника. Основа може бути неорганічною, такою як карбонат або гідроксид лужного металу або гідрид металу, або органічною основою, такою як третинний амін або алкоксид металу. Приклади придатних неорганічних основ включають карбонат натрію, гідроксид натрію або калію, гідрид натрію, та придатні органічні основи включають триалкіламіни, такі як триметиламін та триетиламін, піридини, або інші аміні основи, такі як 1,4-діазобіцикло[2.2.2]октан та 1,8-діазобіцикло[5.4.0]ундец-7-ен. Переважні основи включають триетиламін та піридин. Придатні розчинники для цієї реакції вибирають так, щоб вони були сумісними з реагентами, та вони включають етери, такі як тетрагідрофуран та 1,2-диметоксietан, та галогеновані розчинники, такі як дихлорметан та хлороформ. Деякі основи, такі як піридин та триетиламін, можна успішно застосовувати як у якості основи, так і у якості розчинника. Для випадків, де ацилюючий засіб являє собою карбонову кислоту, ацилювання переважно виконують в присутності відомого зв'язуючого засобу, такого як 2-хлор-1-метилпіридинію йодид, N,N'-дициклогексилкарбодіімід, 1-(3-диметиламінопропіл)-3-етилкарбодіімід та N,N'-карбодіімідазол, та необов'язково в присутності основи, такої як триетиламін або піридин, в придатному розчиннику, такому як тетрагідрофуран, дихлорметан або ацетонітрил. Придатні процедури описані, наприклад, в W. Zhang and G. Pugh, Tetrahedron Lett., (1999), 40 (43), 7595-7598; T. Isobe and T. Ishikawa, J. Org. Chem., (1999), 64 (19), 6984-6988, та K. Nicolaou, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. Mathison, J. Am. Chem. Soc., (2005), 127(24), 8872-8888.

Фосфорилування циклічних 1,3-діонів може здійснюватися, наприклад, із застосуванням фосфорилгалогеніду або тіофосфорилгалогеніду та основи, наприклад, за допомогою процедур, аналогічних таким, описаним L. Hodakowski, патент США № 4409153.

Сульфонілювання сполуки формули (A) можна досягти, наприклад, із застосуванням алкіл- або арилсульфонілгалогеніду переважно в присутності щонайменше одного еквівалента основи, наприклад, за допомогою процедури C. Kowalski and K. Fields, J. Org. Chem., (1981), 46, 197-201.

Сполуки формули (A), де Y являє собою S(O) або S(O)₂, можуть бути одержані зі сполук формули (A), де Y являє собою S, шляхом окиснення, наприклад, згідно з процедурою, аналогічною такій згідно з E. Fehnel and A. Paul, J. Am. Chem. Soc., (1955), 77, 4241-4244.

Сполука формули (A), де Y являє собою O, S, C(O) або CR⁸R⁹, може бути одержана шляхом циклізації сполуки формули (B), переважно в присутності кислоти або основи та необов'язково в присутності придатного розчинника, наприклад, за допомогою способів, аналогічних таким згідно з Т. Wheeler, патент США № 4209532. Сполуки формули (B), зокрема, були передбачені у якості проміжних сполук при синтезі сполук формули I. Сполуки формули (B), де R являє собою водень або C₁-C₄алкіл, (зокрема, метил, етил та трет-бутил), можуть циклізуватися в кислотних

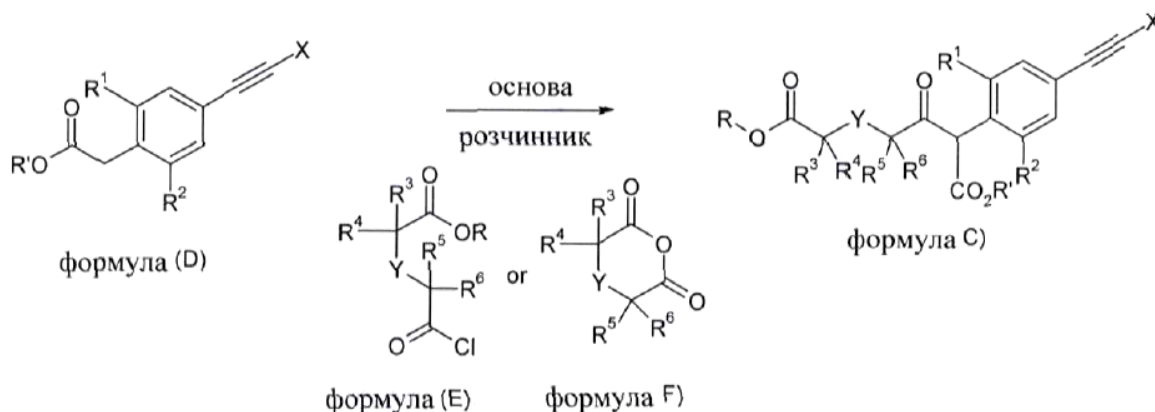
умовах, переважно в присутності сильної кислоти, такої як сірчана кислота, поліфосфорна кислота або реагент Ітона, необов'язково в присутності придатного розчинника, такого як оцтова кислота, толуол або дихлорметан. Сполука формули (B), де R являє собою алкіл (переважно метил або етил), також може бути циклізована в основних умовах в присутності щонайменше
 5 одного еквівалента сильної основи в розчиннику, такому як тетрагідрофуран, толуол, диметилсульфоксид або N,N-диметилформамід. Придатні основи включають трет-бутоксид калію, діізопропіламід літію, біс(триметилсиліл)амід натрію або гідрид натрію. Сполука формули (B), де R являє собою алкіл, також може бути одержана зі сполуки формули (B), де R являє собою H, шляхом естерифікації при відомих умовах (наприклад, шляхом обробки спиртом R-OH
 10 в присутності кислотного каталізатора).



Сполука формули (B), де R являє собою H, може бути одержана шляхом гідролізу сполуки формули (C), де R являє собою H або алкіл, та R' являє собою алкіл (переважно метил або етил), з наступним підкисленням реакційної суміші для здійснення декарбоксилювання,
 15 наприклад, за допомогою способів, аналогічних описаним, наприклад, T. Wheeler, патент США № 4209532. У якості альтернативи, сполука формули (B), де R являє собою алкіл або H, може бути одержана зі сполуки формули (C), де R' являє собою алкіл (переважно метил), за допомогою процедури декарбоксилювання Крапчо, наприклад, при відомих умовах із застосуванням відомих реагентів (див., наприклад, G. Quallich, P. Morrissey, Synthesis, (1993),
 20 (1), 51-53).
 р. 44

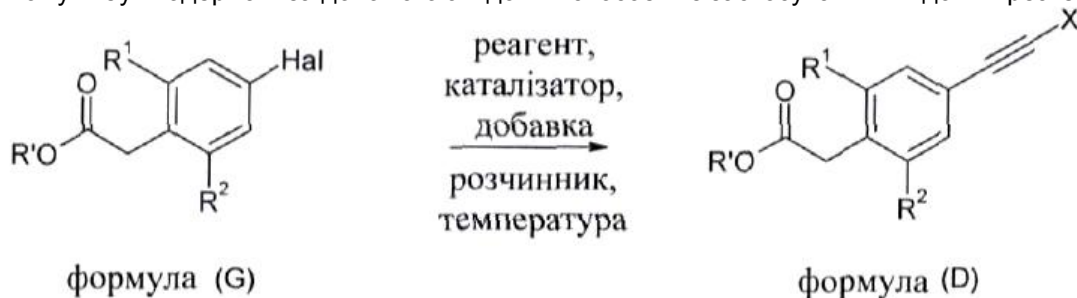


Сполука формули (C), де R являє собою алкіл, може бути одержана шляхом обробки сполуки формули (D) придатним хлоридом карбонової кислоти формули (E), де R являє собою алкіл, при основних умовах. Придатні основи включають трет-бутоксид калію, біс(триметил-
 25 силіл)амід натрію та діізопропіламід літію, а реакцію переважно проводять в придатному розчиннику (такому як тетрагідрофуран або толуол) при температурі в діапазоні від -78 °C до 30 °C. При аналогічних умовах сполука формули (C), де R являє собою H, може бути одержана з придатного ангідриду формули (F).



Сполуки формули (E) та формули (F) відомі (див., наприклад, T. Terasawa and T. Okada, J. Org. Chem., (1977), 42 (7), 1163-1169; G. Bennett, W. Houlihan, R. Mason; R. Engstrom, J. Med. Chem., (1976), 19 (5), 709-14; L. J. J. Hronowski, Lucjan W. A. Szarek, Canadian Journal of Chemistry (1988), 66(1), 61-70; S. F. Birch, V. E. Gripp, D. T. McAllan, W. S. Nathan, Journal of the
 5 Chemical Society (1952), 1363-8; S. Kitamura, T. D. Aicher, Gonzales, Steve; Y. Le Huerou, S. A. Pratt, Y. Nakada, WO 2008011130; O. Jentzer, M. Guglieri, WO 2009092795) або можуть бути одержані подібними способами з комерційно доступних вихідних матеріалів.

Сполуки формули (D), де X являє собою метил, а R' являє собою C₁-C₄алкіл, можуть бути одержані шляхом реакції сполук формули (G) з пропіном в присутності придатного каталізатора, необов'язково придатної добавки, необов'язково придатного розчинника при придатній температурі. Придатні каталізатори включають солі перехідних металів або комплекси солей перехідних металів (наприклад, ацетат паладію, дихлорид біс(трифенілфосфін)паладію (II), тетракіс(трифенілфосфін)паладій (0), дихлорид біс(трифенілфосфін)нікелю (II) та трис(ацетилацетонато)залізо (III)) в кількості, як правило, 0,001-25% по відношенню до сполуки формули (G). Придатні добавки включають солі міді (наприклад, йодид міді (I) в кількості, як правило, 0,001-50% по відношенню до сполуки формули (G)) та солі тетраалкіламонію. Придатні основи включають діетиламін, триетиламін, піперидин та піролідін, а придатні розчинники включають 1,4-діоксан, N,N-диметилацетамід або N,N-диметилформамід. Переважно реакцію проводять із застосуванням 0,05-10% біс(трифенілфосфін)паладію (II) дихлориду (по відношенню до сполуки формули (G)), 0,05-10% трифенілфосфіну (по відношенню до сполуки формули (G)), 0,05-25% йодиду міді (I) (по відношенню до сполуки формули (G)), 5-200% тетрабутиламонію йодиду (по відношенню до сполуки формули (G)), триетиламіну та N,N-диметилформаміду при температурі в діапазоні від 25 °C до 150 °C. Така реакція являє собою приклад сполучення Соногашира, при цьому подібні реакції відомі в літературі (див., наприклад, F. Labrie, S. Gauthier, J. Cloutier, J. Mailhot, S. Potvin, S. Dion, J-Y. Sanceau, WO 2008124922; M. S. Viciu, S. P. Nolan, Modern Arylation Methods (2009), 183-220; R. Chinchilla, C. Najera, Chemical Reviews (2007), 107(3), 874-922; I. P. Beletskaya, G. V. Latyshev, A. V. Tsvetkov, N. V. Lukashev, Tetrahedron Letters (2003), 44(27), 5011-5013, та J. Mao, G. Xie, M. Wu, J. Guo, S. Ji, Advanced Synthesis & Catalysis (2008), 350(16), 2477-2482). В альтернативному підході сполука формули (D) може бути одержана зі сполуки формули (G) шляхом реакції з реагентом переносу пропінілу, таким як 1-пропініллітій, 1-пропінілмагнію бромід, 1-пропінілмагнію хлорид, 1-пропінілмагнію йодид, 1-пропінілцинку хлорид, 1-пропінілцинку бромід, 1-пропінілцинку йодид, трибутилпропінілстанан, 1-пропін-1-боронова кислота (або її естер), 2-бутинова кислота або 1-(триметилсиліл)пропін, із застосуванням каталітичної системи на основі перехідного металу при придатних умовах (див., наприклад, P. Wessig, G. Mueller, C. Pick, A. Matthes, Synthesis (2007), (3), 464-477; J. H. Chaplin, G. S. Gill, D. W. Grobelny, B. L. Flynn, G. Kremmidiotis, WO 07087684; A. Akao, T. Tsuritani, S. Kii, K. Sato, N. Nonoyama, T. Mase, N. Yasuda, Synlett (2007), (1), 31-36. A. Coelho Coton, E. Sotelo Perez, F. Guitian Rivera, A. Gil Gonzalez, WO 2011048247; C. H. Oh, S. H. Jung, Tetrahedron Letters (2000), 41(44), 8513-8516; D. Zhao, C. Gao, X. Su, Y. He, J. You, Y. Xue, Chemical Communications (2010), 46(47), 9049-9051; C. Yang, S. P. Nolan, Organometallics (2002), 21(6), 1020-1022). В іншому наборі переважних умов сполука формули (G) реагує з 1-пропінілмагнію бромідом в присутності 0,05-10% біс(трифенілфосфін)паладію (II) дихлориду (по відношенню до сполуки формули (G)) в тетрагідрофурані при температурі в діапазоні від 25 °C до 100 °C, як описано J. H. Chaplin, G. S. Gill, D. W. Grobelny, B. L. Flynn, G. Kremmidiotis, WO 07087684. Сполуки формули (G) є відомими або можуть бути одержані за допомогою відомих способів із застосуванням відомих реагентів.

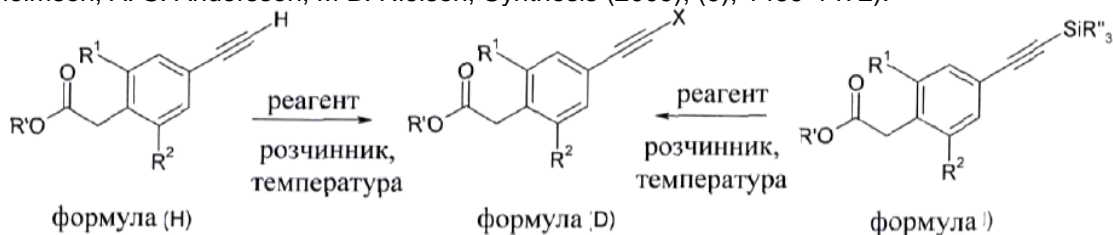


Сполуки формули (D), де X являє собою хлор, а R' являє собою C₁-C₄алкіл, можуть бути одержані зі сполук формули (H) або сполук формули (I). В одному підході сполуку формули (H) спочатку депротонують основою, такою як бутиллітій, гідрид натрію, діізопропіламід літію або етилмагнію бромід, потім проводять реакцію з джерелом хлору, таким як N-хлорсукцинімід, хлор

або чотирьоххлористий вуглець. Конкретне джерело хлору вибирають таким чином, щоб одержати необхідний хлорацетилен. Подібні реакції та умови згадуються в літературі (див., наприклад, M. Tajbakhsh, S. Habibzadeh, *Letters in Organic Chemistry* (2007), 4(7), 512-514; D. Sud, T. J. Wigglesworth, N. R. Branda, *Angewandte Chemie, International Edition* (2007), 46(42), 8017-8019; M. A. P. Martins, D. J. Emmerich, C. M. P. Pereira, W. Cunico, M. Rossato, N. Zanatta, H. G. Bonacorso, *Tetrahedron Letters* (2004), 45(25), 4935-4938; A. Poloukhine, V. Rassadin, A. Kuzmin, V. V. Popik, *Journal of Organic Chemistry* (2010), 75(17), 5953-5962; C. R. Hickenboth, J. D. Rule, J. S. Moore, *Tetrahedron* (2008), 64(36), 8435-8448; F. H. M. Graichen, A. C. Warden, S. Kyi, M. S. O'Shea, *Australian Journal of Chemistry* (2010), 63(4), 719-722; and M. L. Narayana, M. L. N. Rao, M. Periasamy, *Synthetic Communications* (1995), 25(15), 2295-9).

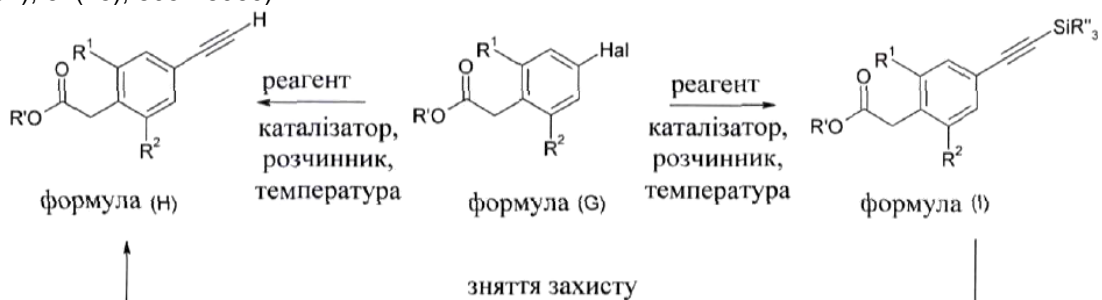
В іншому підході сполука формули (D), де X являє собою хлор, а R' являє собою C₁-C₄алкіл, може бути одержана зі сполуки формули (H) шляхом обробки сумішшю реагентів, які відомі для забезпечення хлорування, такі як карбонат калію, тетрабутиламонію бромід та чотирьоххлористий вуглець (див., наприклад, T. Matsuda, S. Kadowaki, Y. Yamaguchi, M. Murakami, *Chemical Communications* (2008), (24), 2744-2746), піридин та хлор (див., наприклад, R. B. Gutsulyak, V. N. Britsuk, L. A. Kostrikina, Y. Serguchev, *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal* (1993), 59(10), 1062-7), нітрат срібла та N-хлорсукцинімід, N-хлорсукцинімід та гексаметилфосфорамід (див., наприклад, G. Pangon, J. L. Philippe, P. Cadiot, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques* (1973), 277(18), 879-81) та/або перхлорна кислота та оцтова кислота (див., наприклад, J. P. Montheard, M. Camps, M. Chatzopoulos, M. O. A. Yahia, R. Guilluy, D. Deruaz, *Journal of Chemical Research, Synopses* (1983), (9), 224-5). Умови вибирають таким чином, щоб одержати необхідний хлорацетилен. Якщо X являє собою хлор, то переважні умови включають реакцію сполуки формули (H) з 1-5 еквівалентами N-хлорсукцинімиду та 0,05-50% ацетату срібла (по відношенню до сполуки формули (H)) в ацетоні при температурі в діапазоні від 25 °C до 100 °C.

Сполуки формули (I), де R' являє собою C₁-C₄алкіл, а R'' являє собою C₁-C₄алкіл, також можуть безпосередньо перетворювати на сполуки формули (D), наприклад, шляхом обробки ізоціануровим хлоридом або N-хлорсукцинімідом та нітратом срібла (див., наприклад, M. H. Vilhelmsen, A. S. Andersson, M. B. Nielsen, *Synthesis* (2009), (9), 1469-1472).

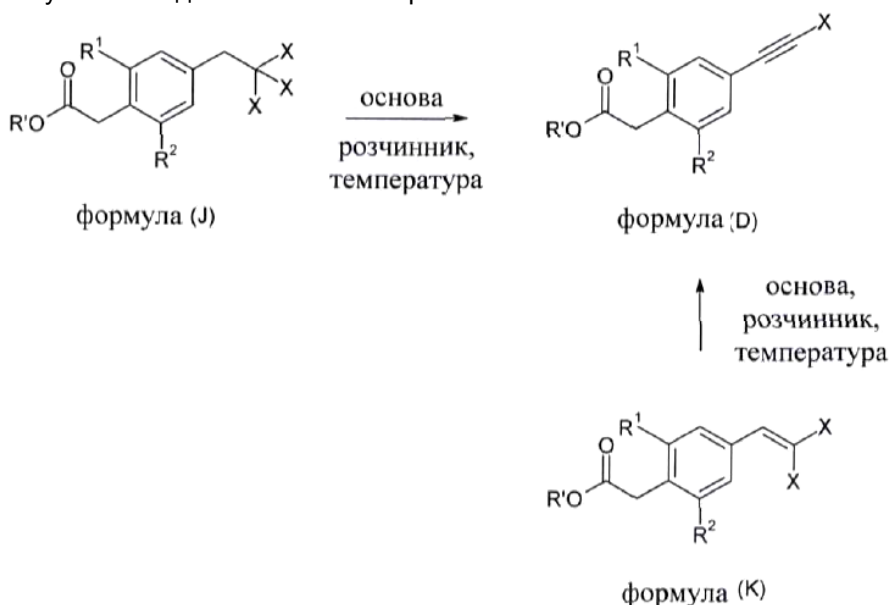


Сполука формули (I), де R' являє собою C₁-C₄алкіл, а R'' являє собою C₁-C₄алкіл, може бути одержана шляхом реакції сполуки формули G з триалкілсилілацетиленом при аналогічних умовах, описаних раніше, з перетворенням сполуки формули (G) на сполуку формули (D) (де X являє собою метил).

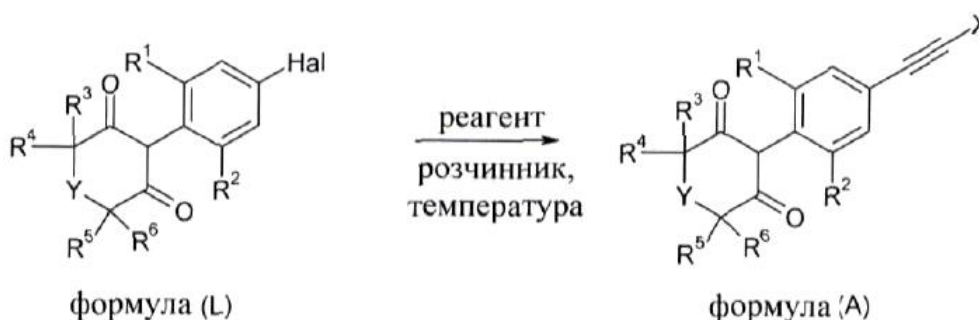
Сполука формули (H) може бути одержана або шляхом зняття захисту сполуки формули (I), наприклад, при відомих умовах, або шляхом реакції сполуки формули (G) з реагентом переносу етинілу, таким як трибутилстанілацетилен, комплекс ацетилініду літію та етилендіаміну, етинілцинку бромід або етинілмагнію хлорид, в присутності придатної каталітичної системи, наприклад, при умовах, подібних на такі, описані раніше (див., наприклад, C. Fischer, J. Methot, H. Zhou, A. J. Schell, B. Munoz, A. A. Rivkin, S. P. Ahearn, S. Chichetti, R. N. Maccoss, S. D. Kattar, M. Christopher, C. Li, A. Rosenau, W. C. Brown, WO 2010071741; M. Behler, A. Eluntlaut, C. Ferman, A. Chapuf, CN 101195641; G. Wang, G. Zhu, E. Negishi, *Journal of Organometallic Chemistry* (2007), 692(21), 4731-4736 та E. Negishi, M. Kotora, C. Xu, *Journal of Organic Chemistry* (1997), 62(25), 8957-8960).



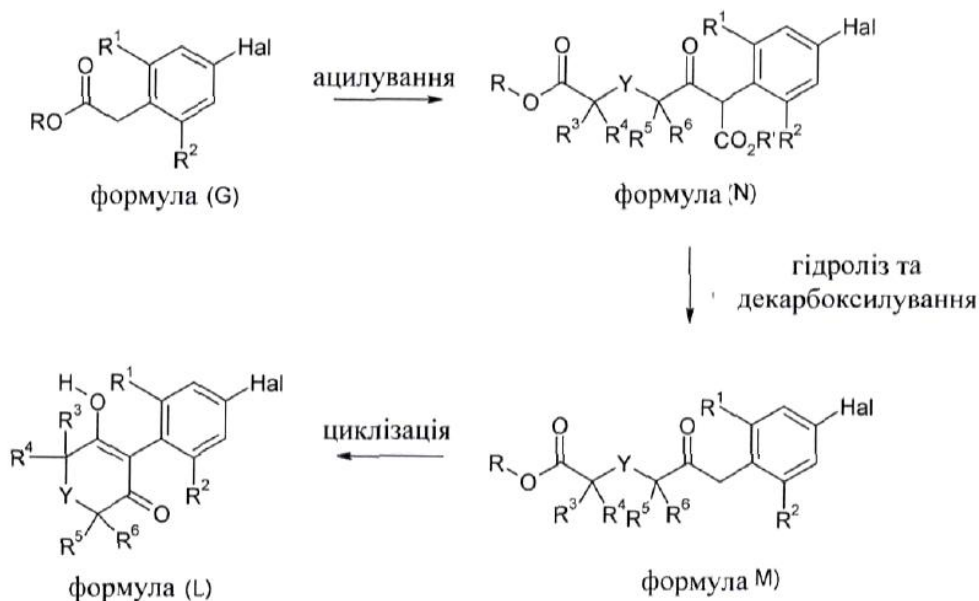
У додатковому підході сполука формули (D) (де X являє собою хлор) може бути одержана або зі сполуки формули (J), або сполуки формули (K) шляхом обробки придатною основою в придатному розчиннику при придатній температурі. Сполуку формули (J) можна перетворювати у сполуку формули (D) при умовах, подібних до таких, описаних у літературі, наприклад, шляхом обробки із застосуванням трет-бутоксиду калію в трет-бутанолі при температурі в діапазоні від 25 °C до 150 °C, або 2,2,6,6-тетраметилпєридині літію в тетрагідрофурані при температурі в діапазоні від -25 °C до 50 °C (див., наприклад, E. Bartmann, R. Hittich, H. Plach, U. Finkenzeller, US5188759 та Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry, 1978, vol. 16, 1051-1054). Сполуку формули (K) можна також перетворювати на сполуку формули (D) при умовах, подібних до таких, описаних в літературі, наприклад, шляхом обробки карбонатом цезію в N,N-диметилформаміді при температурі в діапазоні від 25 °C до 150 °C, трет-бутоксидом натрію в толуолі при температурі в діапазоні від 25 °C до 150 °C, 1,8-дізабіцікло[5.4.0]ундец-7-еном в диметилсульфоксиді при температурі в діапазоні від 0 °C до 50 °C або трет-бутоксидом калію в тетрагідрофурані при температурі в діапазоні від -78 °C до 25 °C (див., наприклад, B. C. G. Soederberg, S. P. Gorugantula, C. R. Howerton, J. L. Petersen, S. W. Dantale, Tetrahedron (2009), 65(36), 7357-7363; S-C. Lo, R. E. Harding, E. Brightman, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, Journal of Materials Chemistry (2009), 19(20), 3213-3227; S. Wang, T. Kohn, Z. Fu, X. Y. Jiao, S. Lai, M. Schmitt, Tetrahedron Letters (2008), 49(51), 7284-7286 та M. L. G. Borst, R. E. Bulo, D. J. Gibney, Y. Alem, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, Journal of the American Chemical Society (2005), 127(48), 16985-16999). Сполуки формули (J) та (K) (де X являє собою хлор) можуть бути одержані з відомих сполук із застосуванням відомих способів та реагентів.



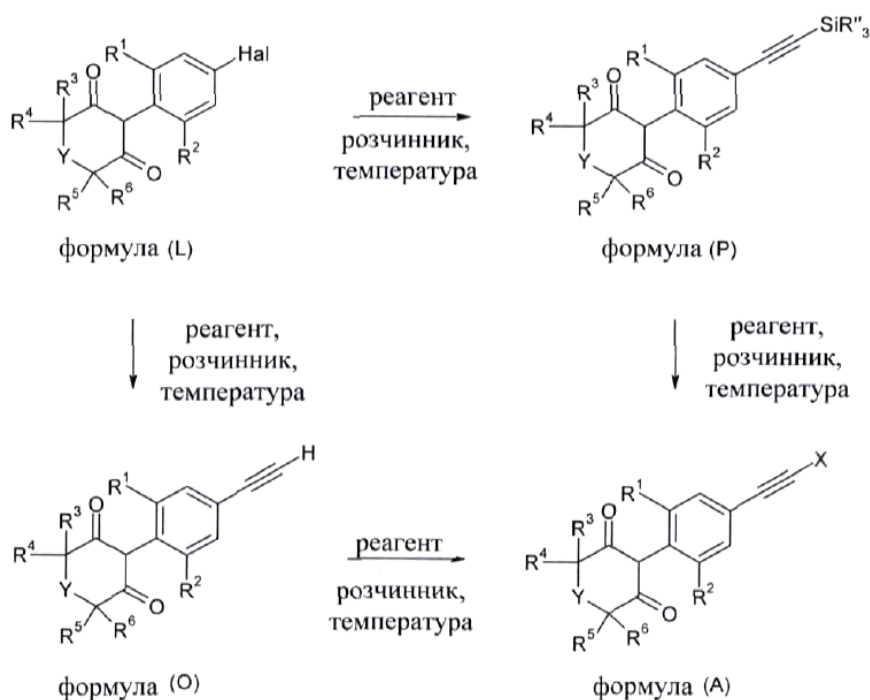
У додатковому підході сполука формули (A), де X являє собою метил, може бути одержана безпосередньо зі сполуки формули (L) при аналогічних умовах, описаних раніше, з перетворенням сполуки формули (G) на сполуку формули (D).



Сполука формули (L) може бути одержана зі сполуки формули (G) із застосуванням процедур, подібних до таких, відзначених раніше.

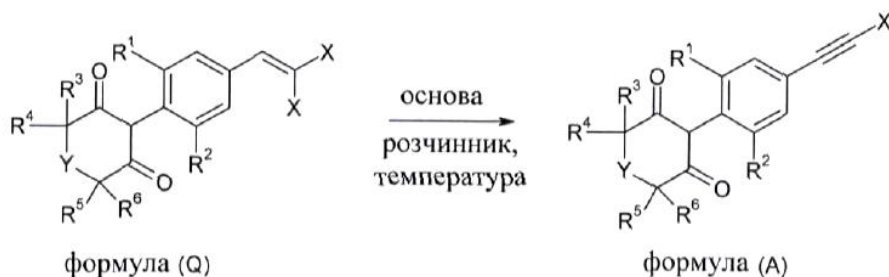


Сполука формули (A), де X являє собою хлор, може бути одержана зі сполуки формули (L), через або сполуку формули (O), або сполуку формули (P) (де R'' являє собою C₁-C₄алкіл), наприклад, при умовах, аналогічних таким, описаним раніше.



5

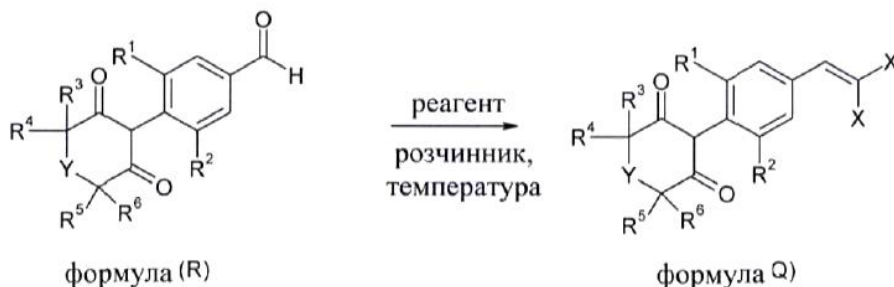
Сполука формули (A), де X являє собою хлор, також може бути одержана зі сполуки формули (Q), наприклад, при умовах, подібних до таких, описаних для перетворення сполуки формули (K) на сполуку формули (D).



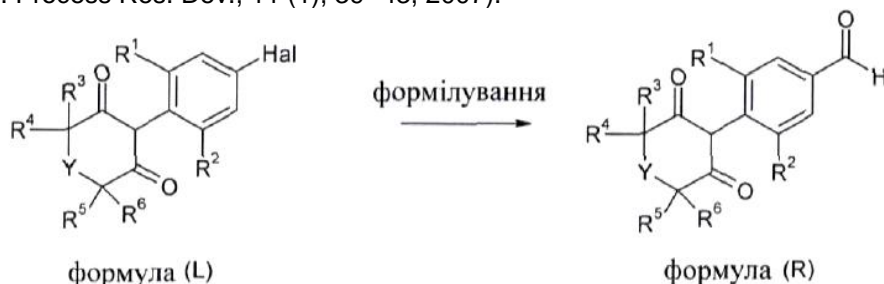
10

Сполука формули (Q), де X являє собою хлор, може бути одержана з альдегіду формули (R) шляхом обробки трифенілфосфіном в присутності чотирьоххлористого вуглецю в придатному

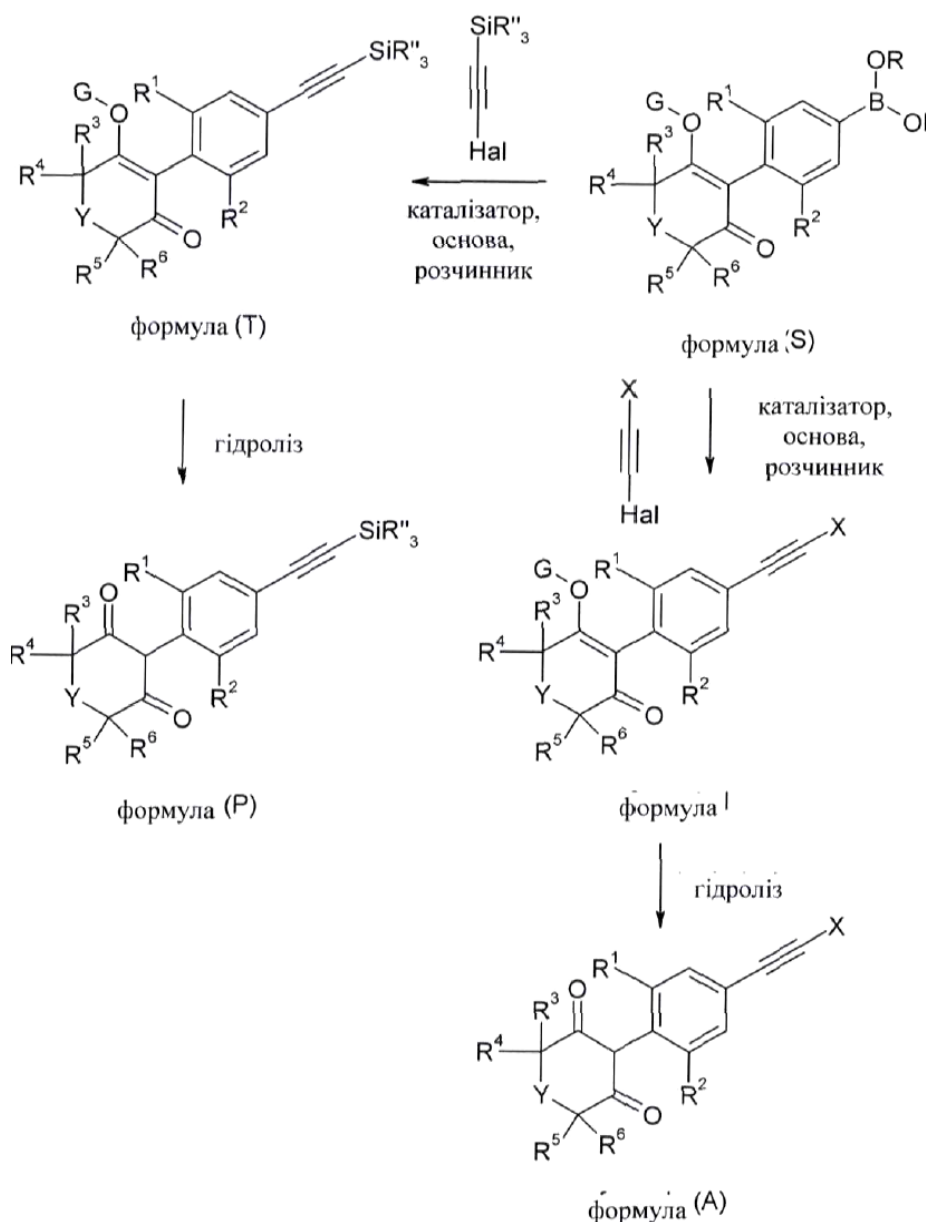
розчиннику при придатній температурі. Чотирьоххлористий вуглець вибирають для забезпечення необхідного дихлоралкену, та подібні реакції відомі в літературі (див., наприклад, A. Poloukhine, V. V. Popik, *Journal of the American Chemical Society* (2007), 129(40), 12062-12063; L. N. Michaelides, B. Darses, D. J. Dixon, *Organic Letters* (2011), 13(4), 664-667, та F. Gavina, S. V. Luis, P. Ferrer, A. M. Costero, J. A. Marco, *Journal of Chemical Research, Synopses* (1986), (9), 330-1).



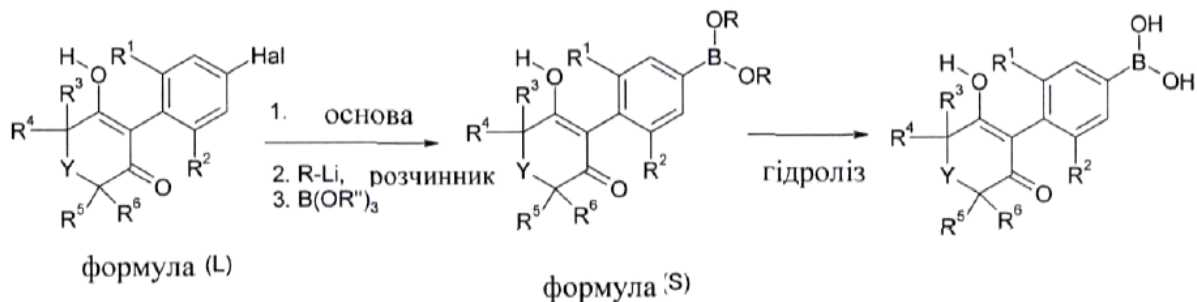
Сполука формули (R) може бути одержана шляхом формілювання сполуки формули (L) (де Hal являє собою хлор, бром або йод, переважно бром або йод). Придатні умови для здійснення формілювання арилгалогенідів є відомими та включають, наприклад, обробку арилгалогеніду придатним металорганічним реагентом (таким як ізопропілмагнію хлорид, н-бутиллітій, втор-бутиллітій або трет-бутиллітій) або обробку придатним лужним металом або лужноземельним металом (таким як літій або магній) в придатному розчиннику (такому як діетиловий етер, диметоксіетан або тетрагідрофуран). Потім здійснюють реакцію одержаного реагенту арилметалу з придатним формілюючим засобом, таким як N,N-диметилформамід або N-формілморфолін. У якості альтернативи, сполука формули (R) може бути одержана зі сполуки формули (L) (де Hal може також являти собою псевдогалоген, такий як трифлат) шляхом обробки карбонілюючим засобом (таким як монооксид вуглецю) в присутності придатної каталітичної системи, основи та відновлювального засобу (див., наприклад, L. Ashfield and C. Barnard, *Org. Process Res. Dev.*, 11 (1), 39 -43, 2007).



В альтернативному підході сполука формули I, де X являє собою метил, а G являє собою переважно метил або етил, може бути одержана з боронової кислоти або боронового естера формули (S) (як показано нижче) шляхом обробки або 1-бром-1-пропіном, або 1-йод-1-пропіном переважно в присутності придатної каталітичної системи, придатної основи, та/або придатного розчинника, та/або при придатній температурі. Подібні реакції є відомими в літературі, а переважні умови включають реакцію сполуки формули (S) з 1-йодпропіном в присутності 0,005-25% хлориду паладію (II) (по відношенню до сполуки формули (S)) та 1-10 еквівалентів карбонату калію переважно в суміші толуолу, води та метанолу при температурі в діапазоні 50 °C-150 °C, як описано Y. Shi, X. Li, J. Liu, W. Jiang, L. Sun, *Tetrahedron Letters* (2010), 51(28), 3626-3628. Сполука формули (T), де G являє собою переважно метил або етил, а R'' являє собою C₁-C₄алкіл, може бути одержана при аналогічних умовах із застосуванням або 1-бром-2-(триметилсиліл)ацетилену, або 1-йод-2-(триметилсиліл)ацетилену у якості партнера зв'язування. Сполуки формули (A) та (P) можуть бути одержані зі сполук формули I та (T), відповідно, шляхом гідролізу енольного етеру.

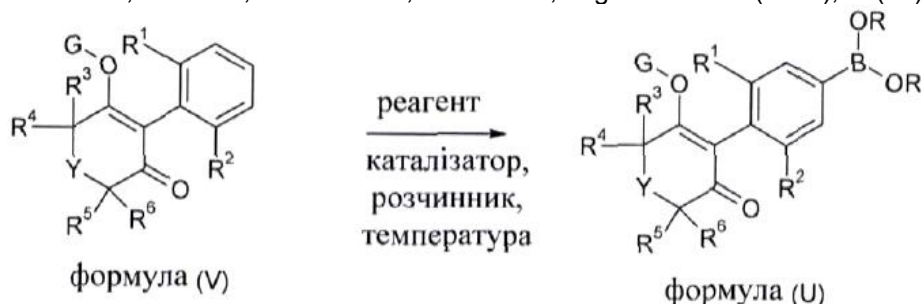


- В одному підході сполука формули (S) може бути одержана зі сполуки формули (L) (де Hal переважно являє собою йод або бром) переважно шляхом обробки придатною основою (такою як гідрид натрію, гідрид калію або ізопропілмагнію хлорид) в придатному розчиннику (такому як тетрагідрофуран або діетиловий етер) з наступною реакцією обміну метал-галоген (переважно шляхом обробки реагентом алкіллітій, таким як н-бутиллітій, втор-бутиллітій або трет-бутиллітій, або магнійорганічним реагентом, таким як ізопропілмагнію хлорид) та з наступною обробкою триалкілборатом, $B(OR'')_3$, (переважно триметилборатом) з одержанням відповідного боронатного естера формули (S).

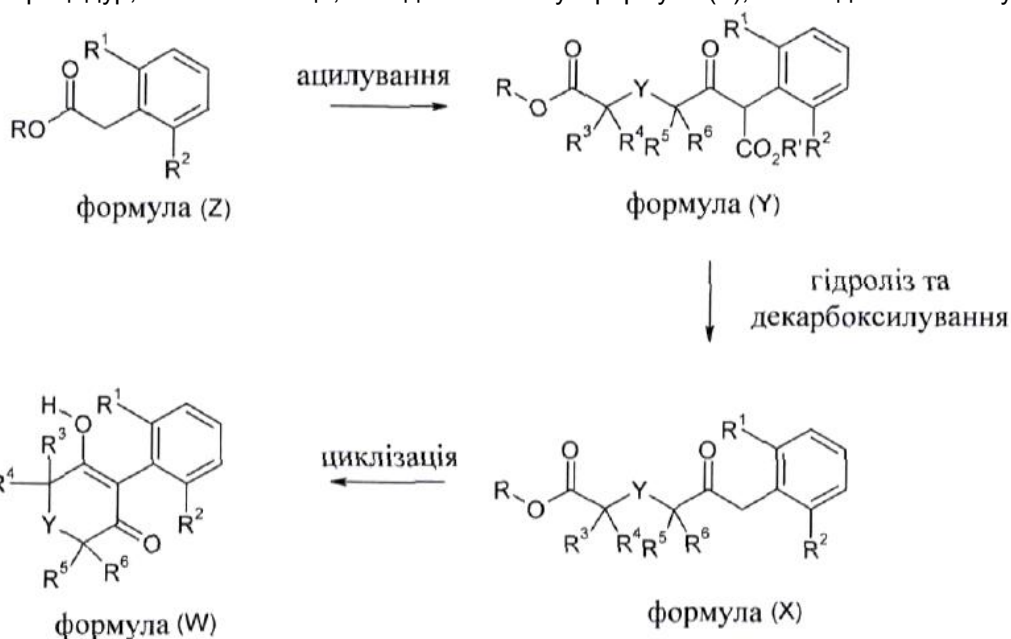


- В альтернативному підході сполука формули (U) може бути одержана зі сполуки формули (V), де G являє собою переважно метил або етил, шляхом борилування C-H придатним

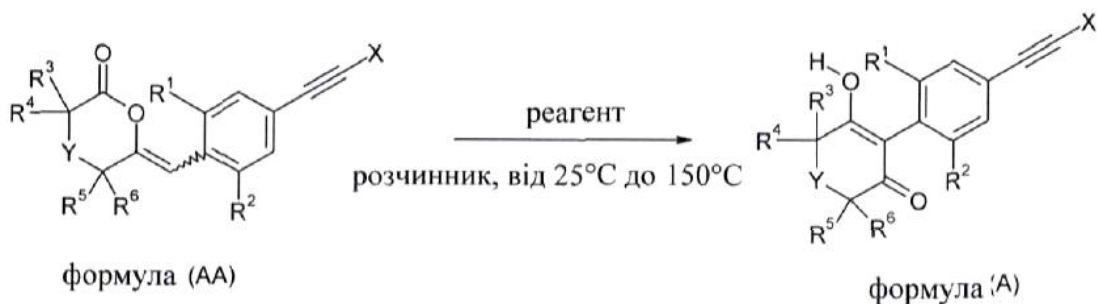
борилуючим засобом з придатною каталітичною системою в придатному розчиннику при придатній температурі. Придатні каталізатори включають димер 1,5-циклооктадієн(метоксі)іридію (I) в комбінації з 4,4'-ди-трет-бутил-2,2'-дипіридилем, при цьому придатні борилуючі засоби включають біс(пінаcolato)дибор або пінаколборан, а придатні розчинники включають гексан, октан, тетрагідрофуран та метил-трет-бутиловий етер. Подібні приклади є відомими в літературі (див., наприклад, J. F. Hartwig, Chemical Society Reviews (2011), 40(4), 1992-2002, та T. Ishiyama, N. Miyaoura, Pure and Applied Chemistry (2006), 78(7), 1369-1375). Переважні умови включають обробку сполуки формули (V) 0,05-10% димеру 1,5-циклооктадієн(метоксі)іридію (I) (по відношенню до сполуки формули (V)), 0,05-10% 4,4'-ди-трет-бутил-2,2'-дипіридилу (по відношенню до сполуки формули (V)) та 1-2 еквівалентами біс(пінаcolato)дибору (по відношенню до сполуки формули (V)) в метил-трет-бутиловому етері при температурі в діапазоні 50 °C-150 °C, необов'язково з мікрохвильовим випромінюванням, як описано Р. Harrisson, J. Morris, T. B. Marder, P. G. Steel, Organic Letters (2009), 11(16), 3586-3589.



- 15 Сполуки формули (W) можуть бути одержані зі сполук формули (X) із застосуванням подібних процедур, описаних вище, виходячи зі сполук формули (Z), які є відомими сполуками.



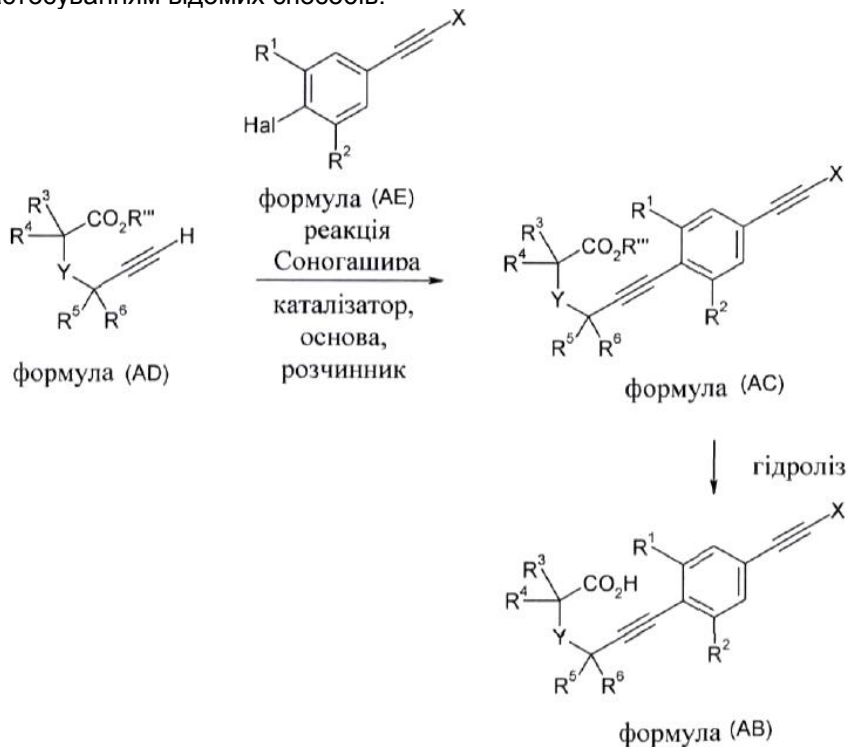
У наступному підході сполука формули (A), де X являє собою метил, може бути одержана шляхом перегрупування сполуки формули (AA) в присутності реагенту, який забезпечує перегрупування, такого як алкоксид металу (переважно в кількості, що дорівнює або перевищує 100%, по відношенню до сполуки формули (AA)), або ціанідного аніону (наприклад, 0,001-25% ціаніду калію або 0,001-25% ціаніду натрію по відношенню до сполуки формули (AA)), або ціангідрину (переважно 0,001-25% ацетону ціангідрину по відношенню до сполуки формули (AA)). Цю реакцію переважно виконують в придатному розчиннику при придатній температурі (як правило, 25-150 °C). Переважно сполуку формули (AA) обробляють 1-3 еквівалентами метоксиду натрію в N,N-диметилформаміді при температурі від 50 °C до 100 °C.



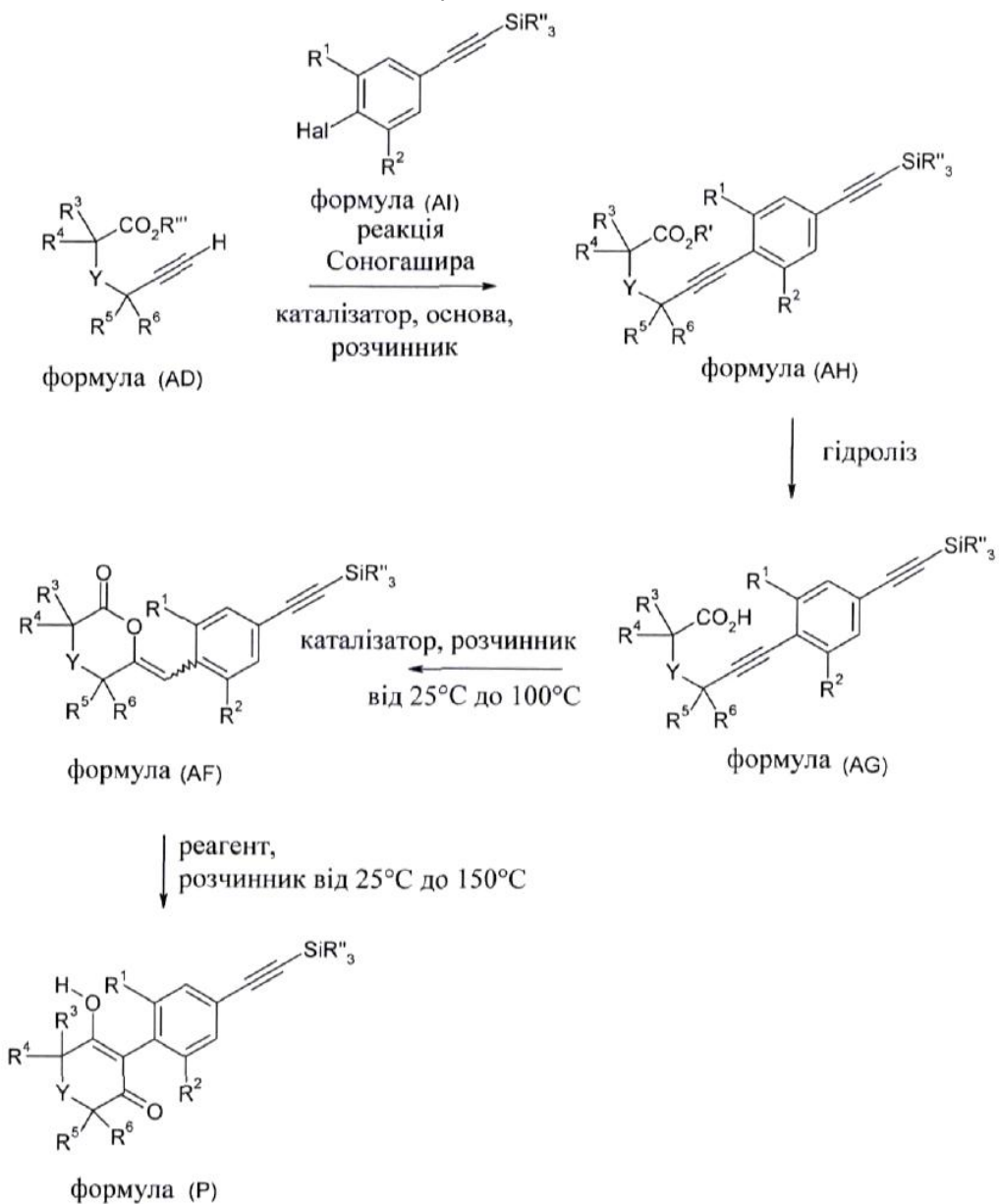
В одному підході сполука формули (AA), де X являє собою метил, може бути одержана зі сполуки формули (AB) шляхом обробки каталітичною системою, яка забезпечує лактонізацію (такою як дихлорид паладію(II), хлорид золота(I) або карбонат срібла), переважно 0,001-50% карбонату срібла по відношенню до сполуки формули (AB), в присутності придатного розчинника (наприклад, ацетонітрилу) при придатній температурі (як правило, 25 °C-150 °C) та необов'язково з мікрохвильовим випромінюванням. Подібні методи лактонізації відомі в літературі (див., наприклад, WO 2008/071405, P. Huang and W. Zhou, *Tetrahedron Asymmetry* (1991), 2 (9), 875-878; та H. Harkat, J-M. Weibel, P. Pale, *Tetrahedron Letters* (2006), 47(35), 6273-6276).



Сполуки формули (AB) можуть бути одержані зі сполук формули (AD) та сполук формули (AE) (де R''' переважно являє собою C₁-C₄алкіл) через сполуки формули (AC) способами, аналогічними описаним в WO 2008/071405. Алкіни формули (AD) відомі або можуть бути одержані відомими способами (див., наприклад, WO 2008/071405 та посилання в ній, та J. P. Burke, M. Sabat, D. A. Iovan, W. H. Myers, J. J. Chruma, *Organic Letters* (2010), 12(14), 3192-3195). Сполуки формули (AE) або є відомими сполуками, або можуть бути одержані з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.

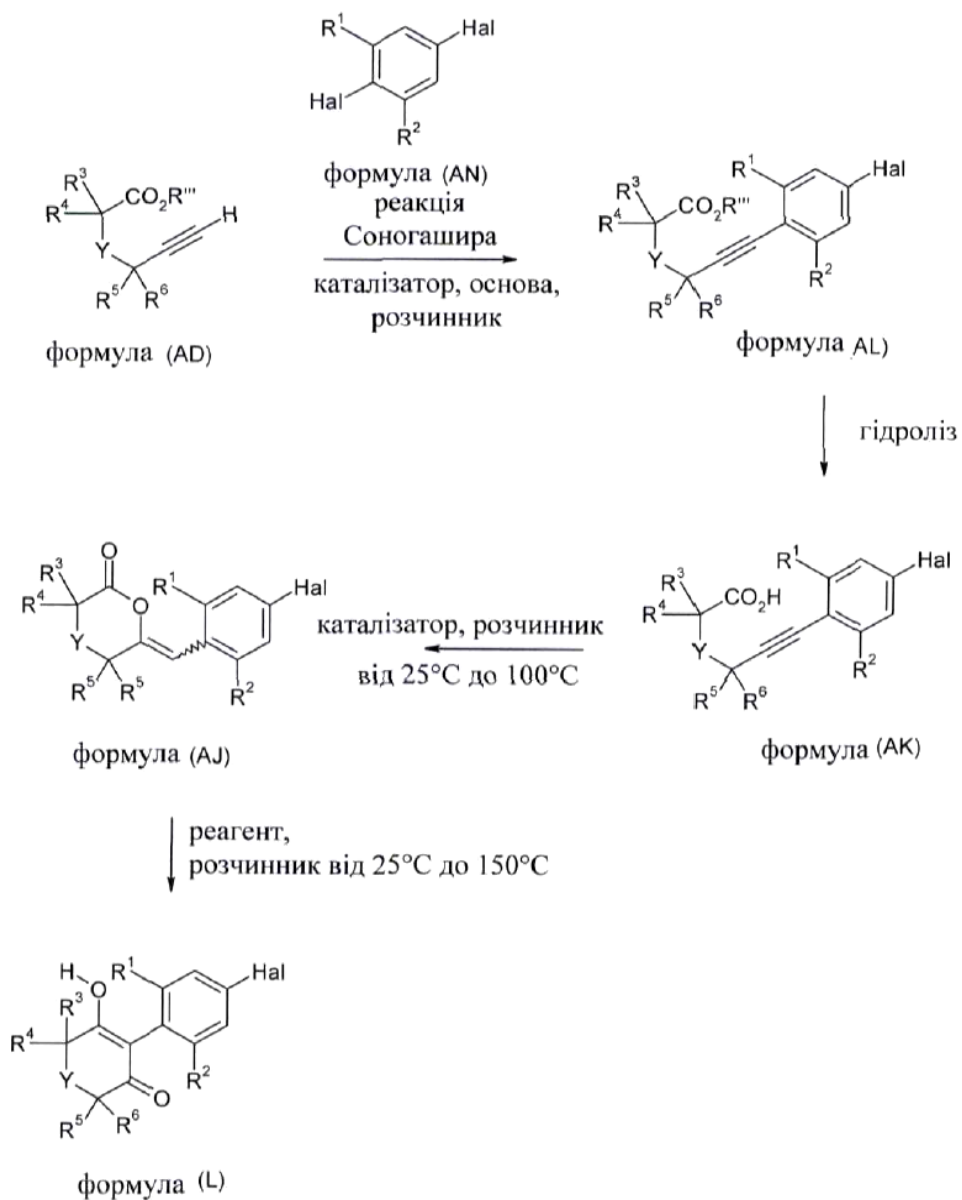


Сполука формули (P), де R'' являє собою C₁-C₄алкіл, також може бути одержана із застосуванням хімічних механізмів, подібних до описаних раніше, виходячи зі сполуки формули (AD) та сполуки формули (AI), обидві з яких відомі в літературі або можуть бути одержані із застосуванням відомих способів та відомих реагентів.

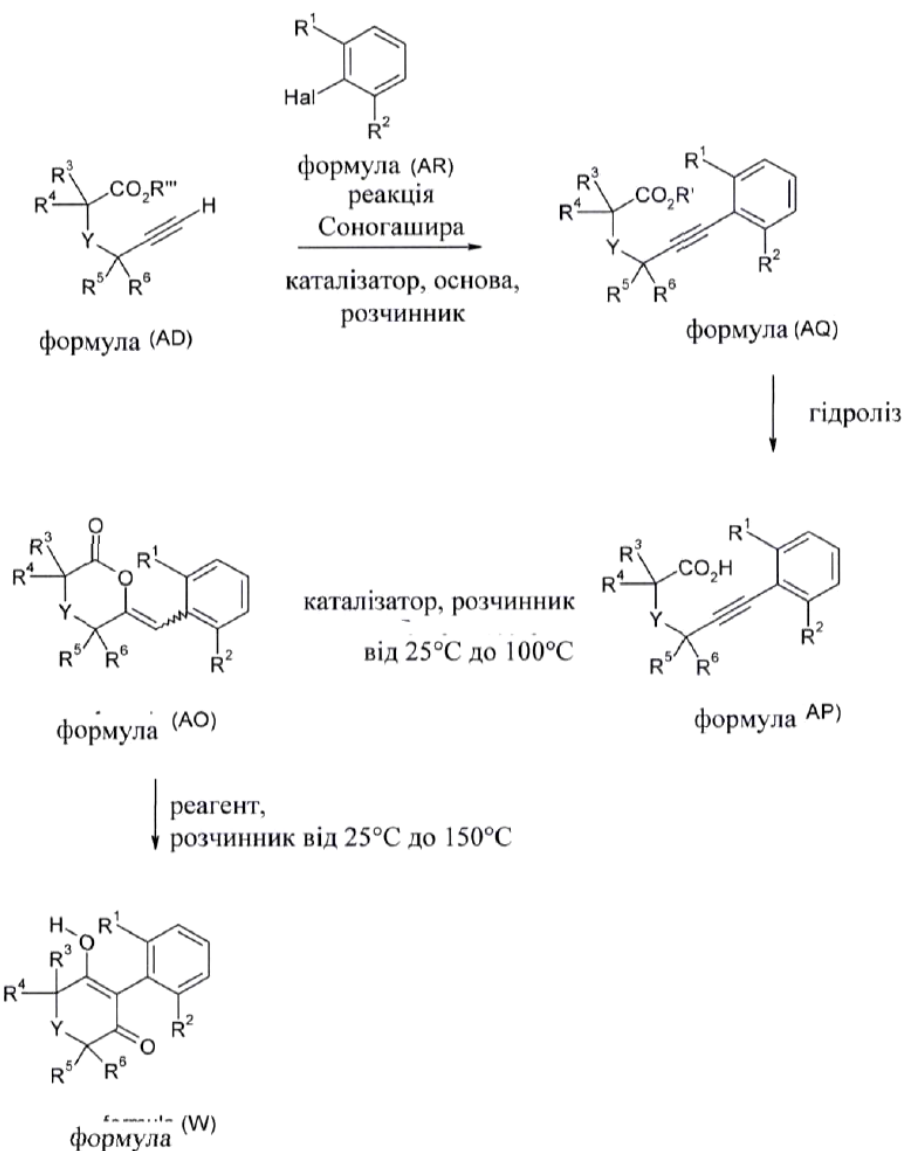


5

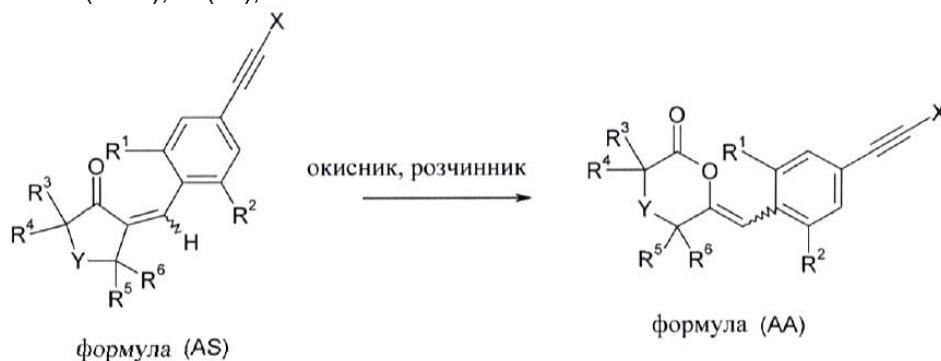
Подібним чином, сполука формули (L) може бути одержана зі сполуки формули (AJ) із застосуванням хімічних механізмів, подібних до описаних раніше.



Подібним чином, сполука формули (W) може бути одержана зі сполуки формули (AO) із застосуванням хімічних механізмів, подібних до описаних раніше.

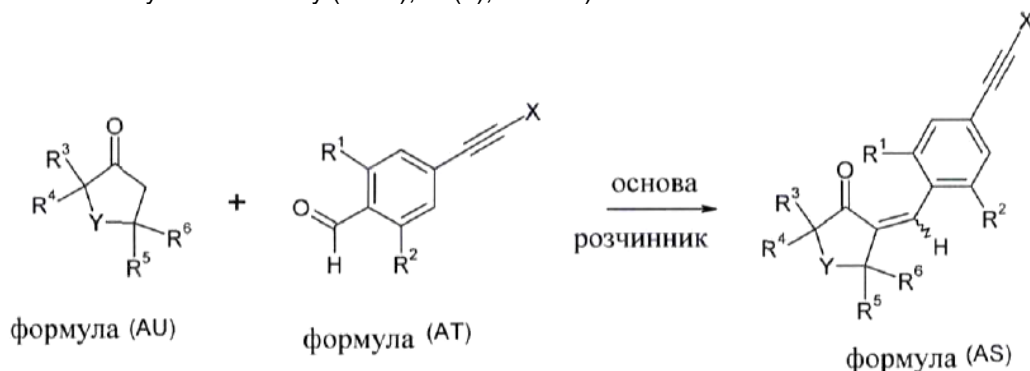


У другому підході сполука формули (AA), де X являє собою метил, може бути одержана шляхом окиснення Байєра-Віллігера сполуки формули (AS), переважно в придатному розчиннику та/або при придатній температурі (наприклад, від 0 °C до 100 °C) та необов'язково в присутності придатної каталітичної системи. Придатні окисники включають в себе пероцтову кислоту та пероксид водню. Переважними умовами є пероксид водню та каталітичний діоксид селену (0,001-25 мол. %) в трет-бутанолі при температурі від 0 °C до 100 °C, як описано в J. A. Guzman, V. Mendoza, E. Garcia, C. F. Garibay, L. Z. Olivares, L. A. Maldonado, Synthetic Communications (1995), 25(14), 2121-33.



Сполука формули (AS), де X являє собою метил, може бути одержана зі сполуки формули (AU) шляхом конденсації з бензальдегідом формули (AT) в присутності придатної основи та

необов'язково в присутності придатного розчинника (подібні приклади див. в WO 2010136431; A. Lagrange, S. Forestier, G. Lang та B. Luppi, EP368717 A1; D. C. Rowlands, US2776239; E. Tamate, Journal of the Chemical Society of Japan, (1957), 78, 1293-7; R. Hernandez, D. Melian, T. Prange, E. Suarez, Heterocycles (1995), 41(3), 439-54; та J. Sotiropoulos, N. El Batouti, A. M. Lamazouere, Journal of Heterocyclic Chemistry (1987), 24(4), 907-12).



Переважно основою є гідроксид металу, такий як гідроксид натрію або гідроксид калію, алкоксид металу, такий як метоксид натрію, етоксид натрію або трет-бутоксид калію, або амід металу, такий як амід натрію. Переважно розчинником є диметоксигетан, діоксан, тетрагідрофуран, діетиловий етер або алкіловий спирт, такий як метанол, етанол або ізопропанол.

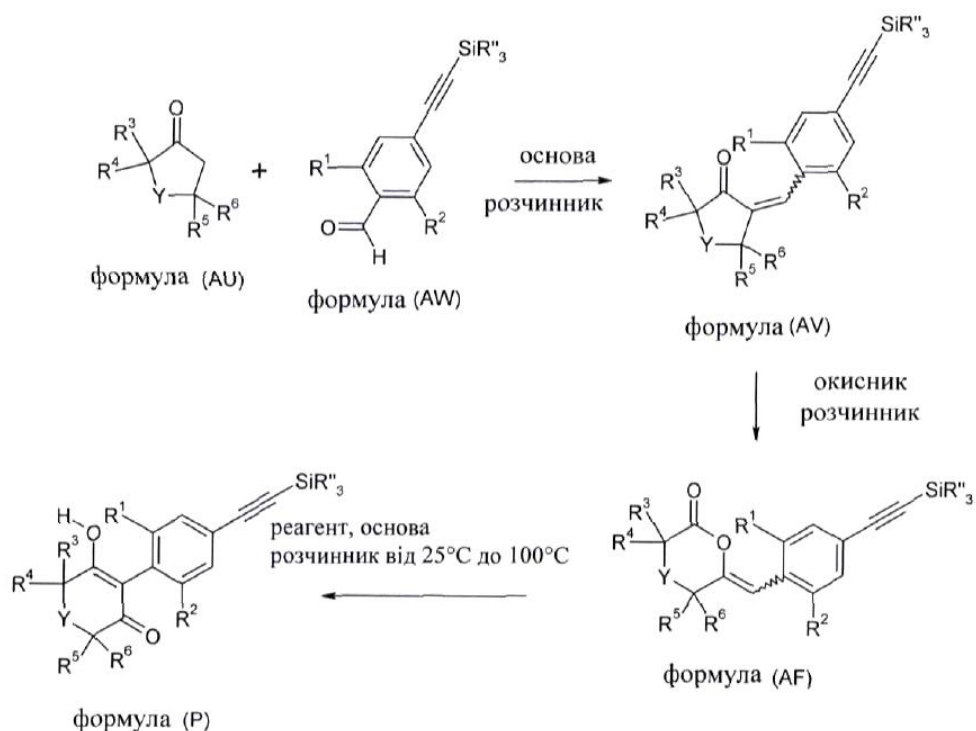
Сполуки формули (AU), де Y являє собою O та/або CR⁸R⁹, є відомими сполуками (див., наприклад, X. Ye, M. D. Johnson, T. Diao, M. H. Yates, S. S. Stahl, Green Chemistry (2010), 12(7), 1180-1186; M. Newman and W. Reichle, Org. Synth. Coll. Vol. V., (1973), 1024; Y. Zal'kind, E. Venus-Danilova and V. Ryabtseva, Russian Journal of General Chemistry, (1950), 20, 2222-9; M. Bertrand, J. Dulcere, G. Gil, J. Grimaldi and P. Sylvestre-Panhet, Tetrahedron Letters (1976), (18), 1507-8), або можуть бути одержані з відомих сполук відомими способами.

Сполуки формули (AU), де Y являє собою C(O), є відомими сполуками (див., наприклад, N. J. Turro, D. R. Morton, E. Hedaya, M. E. Kent, P. D'Angelo, P. Schissel, Tetrahedron Letters (1971), (27), 2535-8; P. A. Krapcho, D. R. Rao, M. P. Silvon, B. Abegaz, Journal of Organic Chemistry (1971), 36(25), 3885-90; S. N. Crane, T. J. Jenkins, D. J. Burnell, Journal of Organic Chemistry (1997), 62(25), 8722-8729; S. N. Crane, D. J. Burnell, Journal of Organic Chemistry (1998), 63(4), 1352-1355; S. N. Crane, D. J. Burnell, Journal of Organic Chemistry (1998), 63(16), 5708-5710; C. E. Elliott, D. O. Miller, D. J. Burnell, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1 (2002), (2), 217-226), або можуть бути одержані з відомих сполук відомими способами.

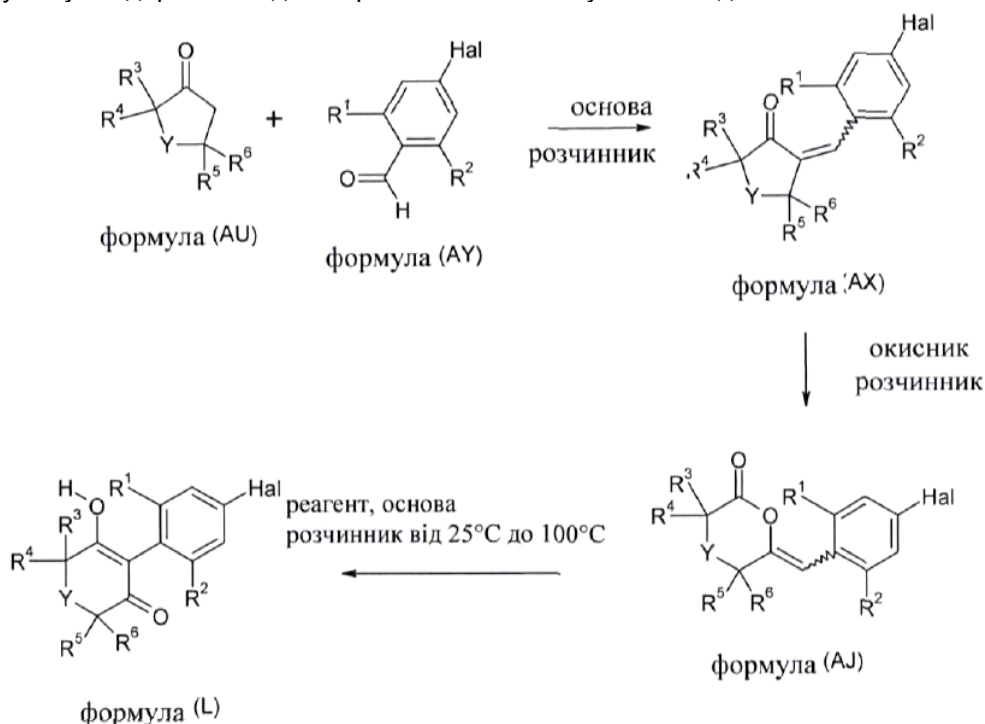
Сполуки формули (AU), де Y являє собою S, S(O) або S(O)₂, є відомими сполуками (див., наприклад, E. R. Buchman, H. Cohen, Journal of the American Chemical Society (1944), 66, 847-8; A. W. D. Avison, F. Bergel, J. W. Haworth, патент США № 2408519; K. G. Mason, M. A. Smith, E. S. Stern, E. J. A. Elvidge, Journal of the Chemical Society [Section] C: Organic (1967), (21), 2171-6; T. A. Magee, Thomas A. DE 2033454; I. Tabushi, Y. Tamaru, Z. Yoshida, T. Sugimoto, Journal of the American Chemical Society (1975), 97(10), 2886-91; P. E. Aldrich, G. H. Berezin, B. I. Dittmar, I. Bruce, DE 2516554; I. Tabushi, Y. Tamaru, Z. Yoshida, Bulletin of the Chemical Society of Japan (1978), 51(4), 1178-82; D. N. Reinhoudt, J. Geever, W. P. Trompenaars, S. Harkema, G. J. Van Hummel, Journal of Organic Chemistry (1981), 46(2), 424-34; F. Duus, Synthesis (1985), (6-7), 672-4; J. Schatz, Science of Synthesis (2002), 9, 287-422), або можуть бути одержані з відомих сполук відомими способами.

Сполука формули (AT), де X являє собою метил, може бути одержана з відомих сполук відомими способами.

Сполука формули (P), де R¹¹ являє собою C₁-C₄алкіл, також може бути одержана зі сполуки формули (AF) шляхом перегруповання при умовах, подібних до описаних для перетворення сполуки формули (AA) на сполуку формули (A). Сполука формули (AW) є відомою або може бути одержана за допомогою відомих способів із застосуванням відомих реагентів.

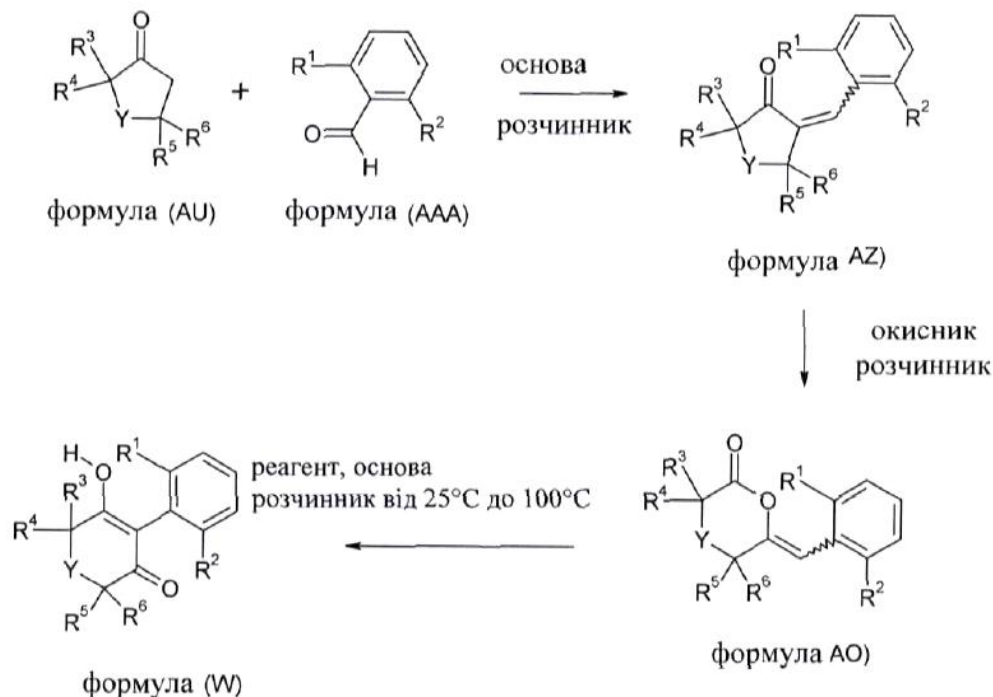


Подібним чином, сполука формули (L) також може бути одержана зі сполуки формули (AJ) шляхом перегрупування при подібних умовах. Сполуки формули (AY) є відомими сполуками, або можуть бути одержані з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.

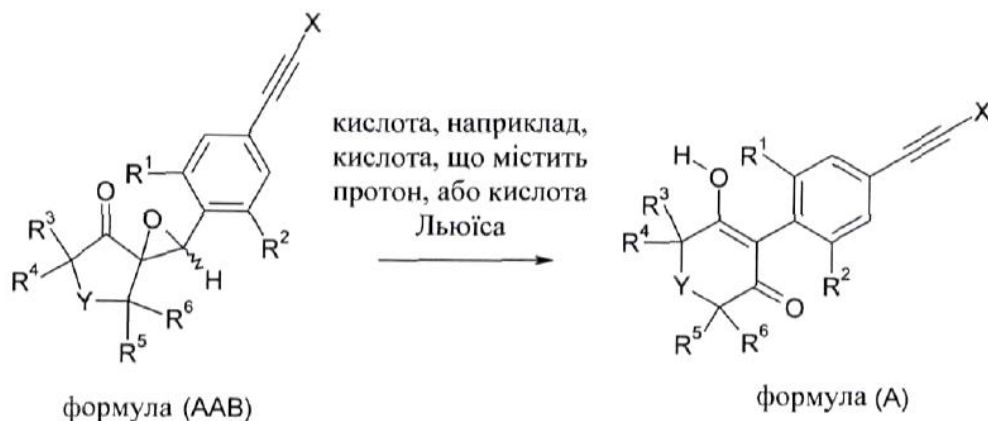


5

Подібним чином, сполука формули (W) також може бути одержана зі сполуки формули (AO) шляхом перегрупування при подібних умовах. Сполуки формули (AAA) є відомими сполуками, або можуть бути одержані з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.



У додатковому підході сполука формули (A), де X являє собою метил, може бути одержана перегрупуванням епоксиду формули (AAB), каталізованим присутністю кислоти, наприклад, в присутності придатного розчинника.



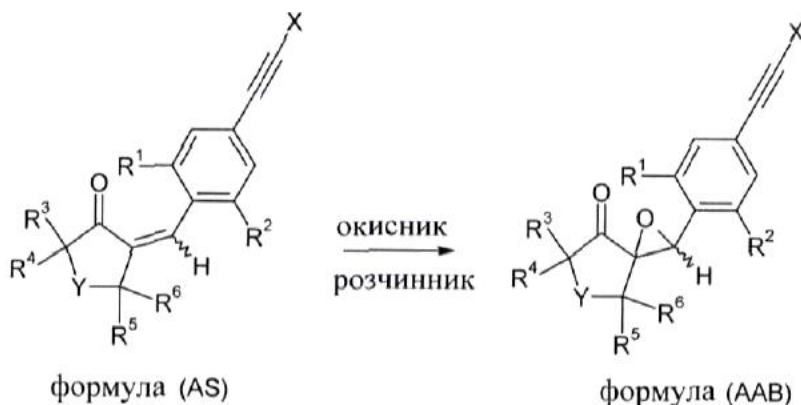
5

Для перегрупування (AAB) в (A) придатні кислоти включають в себе кислоту Бренстеда, таку як мінеральна кислота або органічна кислота, наприклад, сірчана кислота, хлористоводнева кислота, хлороводень, п-толуолсульфонова кислота, метансульфонова кислота, оцтова кислота або мурашина кислота, або кислоту Льюїса, таку як галогенід металу, наприклад, трифторид бору, хлорид алюмінію, хлорид заліза, хлорид олова(IV), хлорид цинку, бромід цинку або перхлорат літію або трифлат металу, такий як трифлат скандію або трифлат ітербію. Також можуть бути використані суміші таких кислот. Перетворення сполуки формули (AAB) на сполуку формули (A) може розглядатися як приклад семіпінаколінового перегрупування (див., наприклад, WO 2010136431; M. Paulson, M. Daliya and C. Asokan, Synth. Commun. (2007), 37(5), 661-665; S. Sankararaman and J. Nesakumar, J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1, (1999), (21), 3173-3175; K. Rehse and R. Bienfait, Archiv der Pharmazie, (1984), 317(5), 385-93; H. Kamath, A. Sahasrabudhe, B. Bapat and S. Kulkarni, Indian J. Chem., Section B: (1981), 20B(12), 1094-6; G. Buchanan and D. Jhaveri, J. Org. Chem. (1961), 26 4295-9; та H. House, Richard L. Wasson, J. Am. Chem. Soc., (1956), 78, 4394-400). Для перегрупування (AAB) на (A) придатним розчинником, як правило, є розчинник, вибраний як сумісний з використовуваною кислотою, який включає в себе хлорований вуглеводень, спирт, етер, ароматичний розчинник або органічну кислоту, наприклад, дихлорметан, дихлоретан, діетиловий етер, оцтова кислота, мурашина кислота, толуол, бензол, метанол, етанол, ізопропанол або тетрагідрофуран. Переважно реакцію

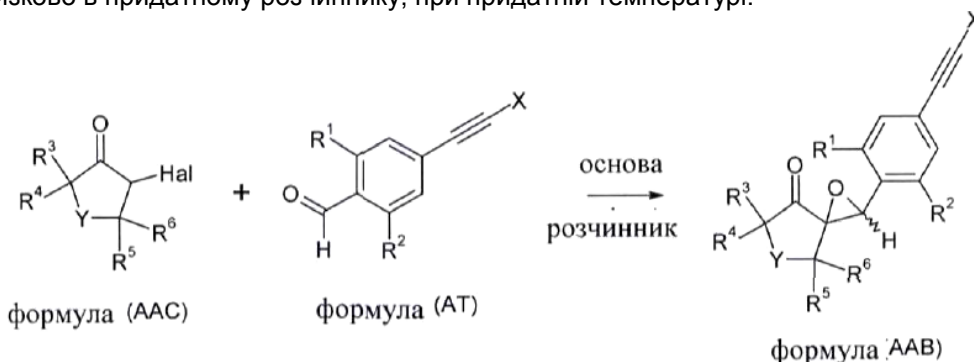
20

виконують із застосуванням метансульфонової кислоти в толуолі при температурі від 25 °С до 150 °С.

Сполука формули (AAB) може бути одержана шляхом епоксидування сполуки формули (AS). Епоксидування може бути здійснено шляхом обробки сполуки формули (AS) придатним окисним засобом, таким як органічний пероксид або гіперхлорит металу, наприклад, диметилдіоксиран, гіпохлорит натрію, пероксид водню, трет-бутилпероксид або трифторпероцтова кислота, необов'язково в комбінації з придатною основою (такою як гідроксид або карбонат лужного металу, гідроксид або карбонат лужноземельного металу, або амінова основа, така як 1,8-діазабіцикло[5.4.0]-ундец-7-ен), необов'язково в придатному розчиннику (такому як спирт або галогенований вуглеводень, наприклад, метанол, етанол або дихлорметан), та при придатній температурі. Реакцію також можна виконувати в двофазних умовах, при яких реагент фазового переходу також зазвичай використовується при 0,001-50 мол. %. Реагентом фазового переходу переважно є сіль четвертинного амонію, краун-етер, поліетиленгліколь або сіль фосфонію. Подібні реакції відомі в літературі (див., наприклад, WO 2010136431; I. K. Korobitsyna, O. P. Studzinskii, The Russian Journal of Organic Chemistry (1969), 5(8), 1493-5; A. Halasz, Z. Jambor, A. Levai, C. Nemes, T. Patonay and G. Toth, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1996), (4), 395-400; N. Yousif, F. Gad, A. Fahmy, M. Amine and H. Sayed, Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements (1996), 117, 11-19; T. Ooi, D. Ohara, M. Tamura and K. Maruoka, J. Am. Chem. Soc., (2004), 126(22), 6844-6845; A. Amr, H. Hayam and M. Abdulla, Archiv der Pharmazie, (2005), 338(9), 433-440; K. Drauz, S. M. Roberts, T. Geller and A. Dhanda, US6538105 B1; та L. S. Chagonda and B. A. Marples, J. Chem. Soc. Perkin 1, 1988, 875-879). Переважно, епоксидування виконують із застосуванням пероксиду водню та гідроксиду металу (зокрема, гідроксиду літію або гідроксиду натрію) в метанолі при температурі від -10 °С до 60 °С.



У якості альтернативи, сполука формули (AAB), де X являє собою метил, може бути одержана шляхом реагування сполуки формули (AAC) (де галоген являє собою хлор, бром або йод, переважно хлор або бром) зі сполукою формули (AT) в присутності придатної основи, необов'язково в придатному розчиннику, при придатній температурі.



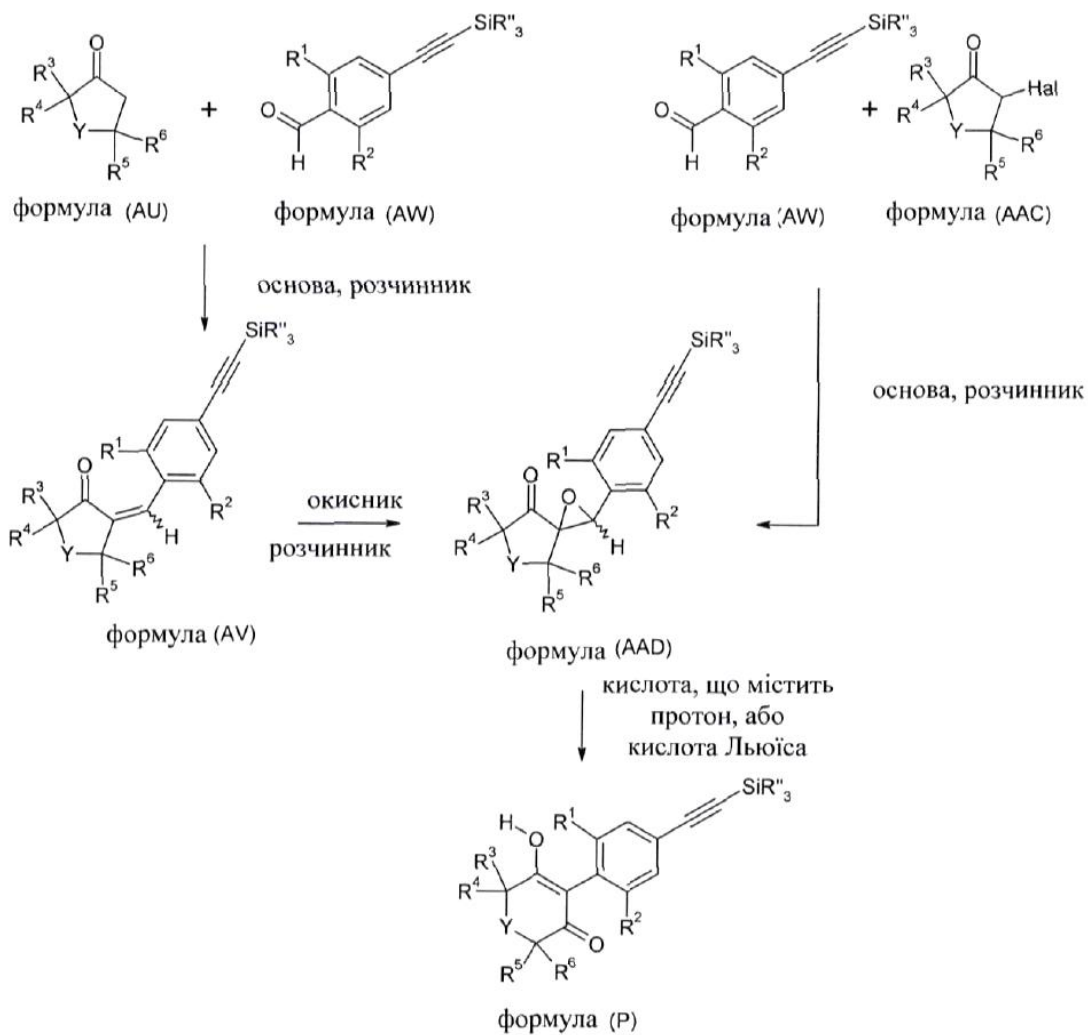
Придатні основи включають в себе гідроксиди лужного або лужноземельного металу (такі як гідроксид натрію, гідроксид літію або гідроксид калію), алкоксиди лужного або лужноземельного металу (такі як метоксид натрію, етоксид натрію, калію трет-бутоксид або натрію трет-бутоксид), карбонати лужного або лужноземельного металу (такі як карбонат калію або карбонат натрію, або бікарбонат натрію), аміди металів (такі як діізопропіламід літію, гексаметилдисилазид літію або 2,2,6,6-тетраметилпєридин літію), металорганічні сполуки (такі як бутиллітію або етилмагнію бромід) або гідриди металу (такі як гідрид натрію або гідрид калію). Придатні

розчинники включають в себе хлоровані вуглеводні, етери, спирти, ароматичні сполуки та різні полярні апротонні розчинники, наприклад, 1,2-диметоксіетан, тетрагідрофуран, 1,4-діоксан, діетиловий етер, дибутиловий етер, дихлорметан, дихлоретан, ацетонітрил, диметилсульфоксид, N,N-диметилформамід, бензол, толуол, метанол, етанол, ізопропанол або трет-бутанол, та вибрані як сумісні з основою за реакційних умов. Реакцію також можна виконувати в двофазних умовах, при яких реагент фазового переходу також зазвичай використовується при 0,001-50 мол. %. Реагентом фазового переходу переважно є сіль четвертинного амонію, краун-етер, поліетиленгліколь або сіль фосфонію. Найбільш переважно, реакцію виконують із застосуванням діізопропіламіду літію в тетрагідрофурані при температурному діапазоні -100°C-60°C. Перетворення сполуки формули (AAC) на сполуку формули (AAB) може розглядатися як приклад конденсації Дарзана (див., наприклад, WO 2010136431; W. N. Wassef, M. M. El-Barky, *Journal of Chemical Research, Synopses* (1990), (12), 402-3; J. Li, X. Liu, X. Li, *Youji Huaxue* (2007), 27(11), 1428-1431; Y. Tong, Y. Cheng, X. Guo, S. Wu, *Hecheng Huaxue* (2007), 15(1), 102-104; C. Parmenon, J. Guillard, D. Caignard, N. Hennuyer, B. Staels, V. Audinot-Bouchez, J. Boutin, C. Dacquet, A. Ktorza, M. Viaud-Massuard, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* (2008), 18(5), 1617-1622; H. Xiao, X. Han, J. Xiong, Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu (2007), p11; J. M. Concellon, E. Bardales, R. Llavona, *Journal of Organic Chemistry* (2003), 68(4), 1585-1588).

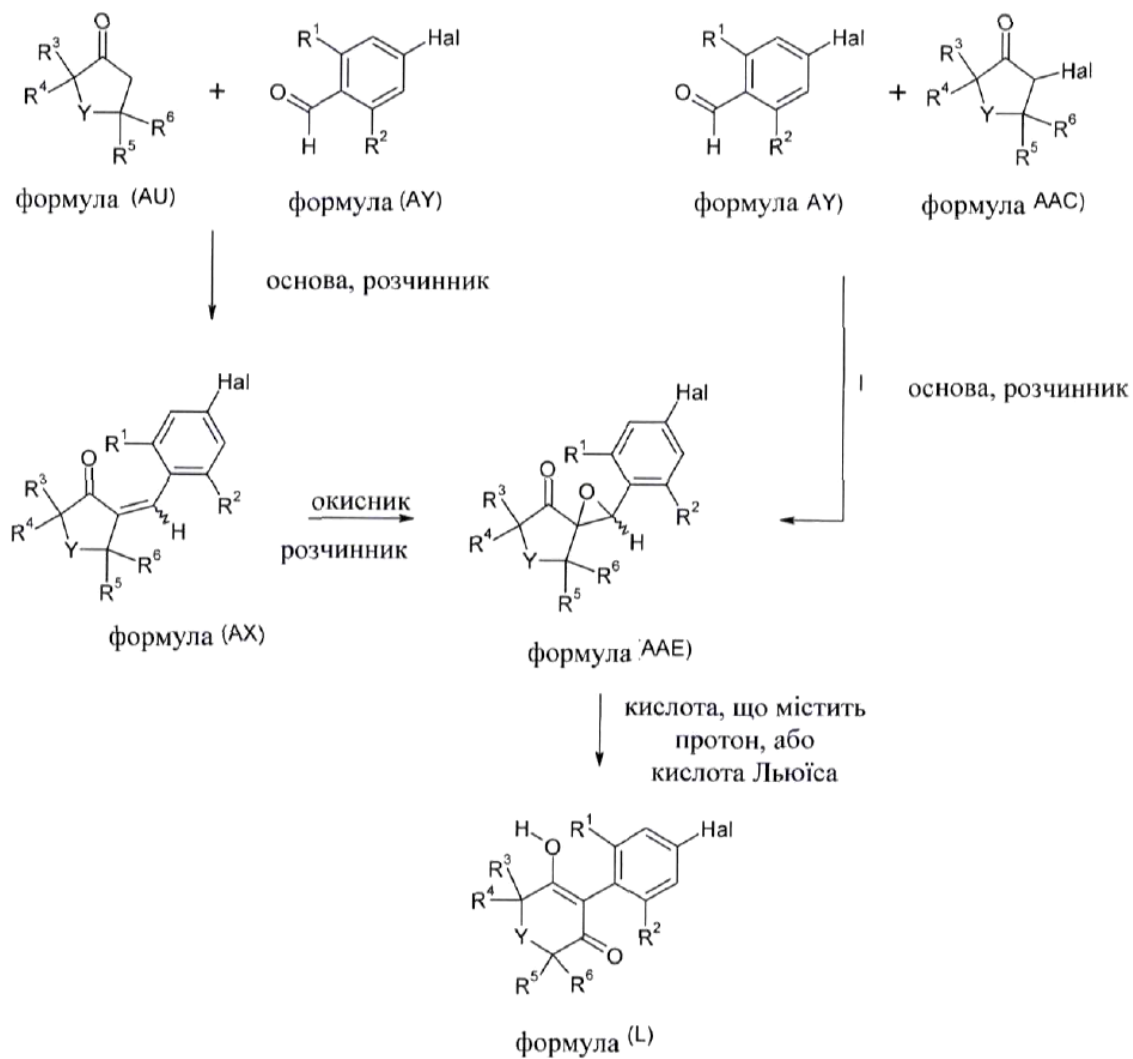
Сполуки формули (AAC), де Y являє собою O або CR⁸R⁹, або є відомими сполуками (див., наприклад, WO 2010136431; B. Sreedhar, P. S. Reddy, M. Madhavi, *Synthetic Communications* (2007), 37(23), 4149-4156; R. R. Agarwal, S. S. Deshapande, *Journal of the Indian Chemical Society* (1949), 26, 483-6; H. Richet, R. Dulou, R., G. Dupont, *Bulletin de la Societe Chimique de France* (1947), 693-9; H. Richet, *Ann. Chim. [12]* (1948), 3 317-54; I. K. Korobitsyna, Yu. K. Yur'ev, Yu. A. Cheburkov, E. M. Lukina, *Russian Journal of General Chemistry* (1955), 25, 734-8; I. K. Korobitsyna, Yu. K. Yur'ev, Yu. A. Cheburkov, E. M. Lukina, *Russian Journal of General Chemistry* (1955), 25, 690-702; F. Leonard, A. Wajngurt, H. Horn, *Journal of Organic Chemistry* (1956), 21, 1400-4; I. K. Korobitsyna, I. G. Zhukova, V. A. Kuvshinova, N. N. Gaidamovich, Yu. K. Yur'ev, *Doklady Akademii Nauk SSSR* (1957), 114, 327-30; I. K. Korobitsyna, I. G. Zhukova, I. G. Yu. K. Yur'ev, *Russian Journal of General Chemistry* (1959), 29, 2190-6; I. K. Korobitsyna, L. L. Rodina, L. M. Stashkova, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* (1966), (6), 843-7; G. Hoehne, F. Marschner, K. Praefcke, P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* (1975), 108(2), 673-82; H. Saimoto, T. Hiyama, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1983), 56(10), 3078-87; A. M. Zvonok, N. M. Kuz'menok, I. G. Tishchenko, L. S. Stanishevskii, *Russian Journal of General Chemistry* (1985), 21(6), 1330-4), або можуть бути одержані зі сполук формули (AU) при відомих умовах.

Сполуки формули (AAC), де Y являє собою S, S(O) та S(O)₂, або є відомими сполуками (див., наприклад, M. Polievka, L. Uhlar, V. Patek, *Petrochemia* (1973), 13(5-6), 156-60; N. N. Novitskaya, B. V. Flekhter, G. M. Prokhorov, A. S. Lukmanova, G. A. Tolstikov, G. V. Leplyanin, S. A. Lange, M. V. Strashnov, SU 468920 A1; P. H. McCabe, W. Routledge, *Tetrahedron Letters* (1976), (1), 85-6; T. S. Chou, C. Y. Tsai, *Tetrahedron Letters* (1992), 33(29), 4201-4), або можуть бути одержані зі сполук формули (AU) при відомих умовах. Сполуки формули (AAC), де Y являє собою C(O), можуть бути одержані зі сполук формули (AU) при подібних умовах галогенування.

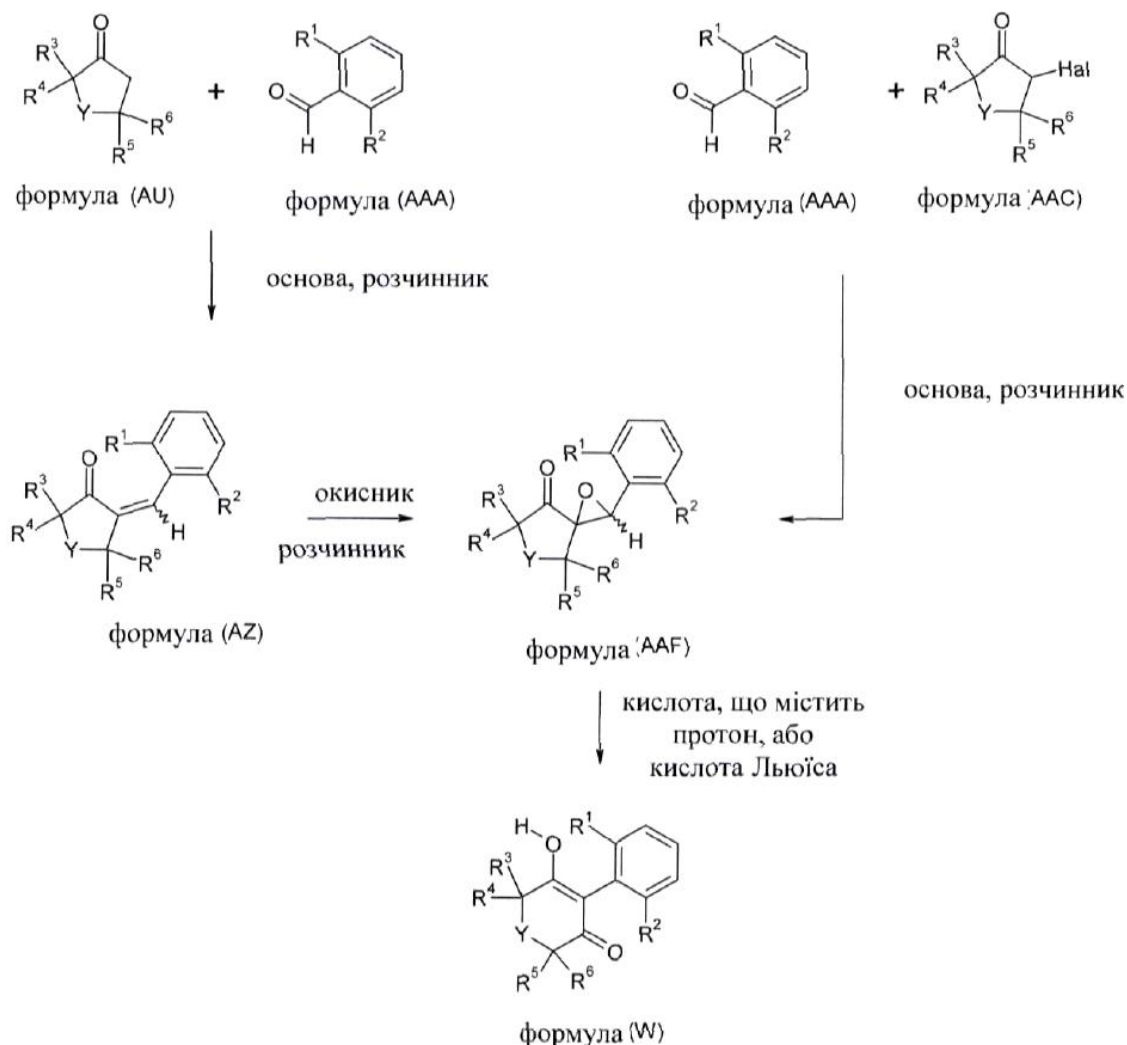
Сполуки формули (P), де R¹⁰ являє собою C₁-C₄алкіл, також можуть бути одержані зі сполук формули (AAD) із застосуванням процедур та умов, подібних до описаних раніше. Сполуки формули (AAD) або можуть бути одержані зі сполук формули (AU) та (AW) через сполуки формули (AV) або зі сполук формули (AAC) та (AW).



Подібним чином, сполука формули (L) також може бути одержана зі сполуки формули (AAE). Сполука формули (AY) відома в літературі або може бути одержана з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.



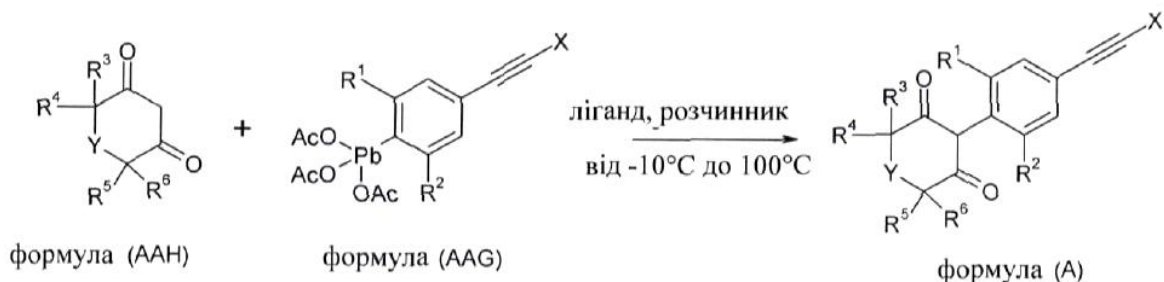
Подібним чином, сполука формули (W) також може бути одержана зі сполуки формули (AAF), яка може бути одержана із застосуванням хімічних механізмів, подібних до описаних раніше.



У додатковому підході сполука формули (A), де X являє собою метил, може бути одержана шляхом реакції сполуки формули (AAH) з арил-свинець-трикарбоксилатом в присутності придатного ліганду та в придатному розчиннику. Подібні реакції описуються в літературі (див.,

 5 наприклад, M. Muehlebach et al., WO 08/071405; J. Pinhey, B. Rowe, Aust. J. Chem., (1979), 32, 1561-6; J. Morgan, J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1990), 3, 715-20). Переважно арил-свинець-трикарбоксилат являє собою арил-свинець-триацетат формули (AAG). Переважно ліганд являє собою гетероцикл, що містить азот, такий як N,N-диметиламінопіридин, 1,10-

 10 фенантролін-піридин, біпіридин, або імідазол, при цьому переважно застосовують від одного до десяти еквівалентів ліганду по відношенню до сполуки формули (AAG). Найбільш переважно ліганд являє собою N,N-диметиламінопіридин. Розчинник переважно являє собою хлороформ, дихлорметан або толуол, найбільш переважно хлороформ або суміш хлороформу та толуолу. Переважно реакцію проводять при температурі від -10 °C до 100 °C, найбільш переважно при 40-90 °C.



15 Сполуки формули (AAH), де Y являє собою O, є відомими сполуками або можуть бути одержані шляхами, аналогічними описаним в літературі (див., наприклад, M. Muehlebach et al., WO 08/071405; M. Morgan and E. Heyningen, J. Am. Chem Soc., (1957), 79, 422-424; I. Korobitsyna

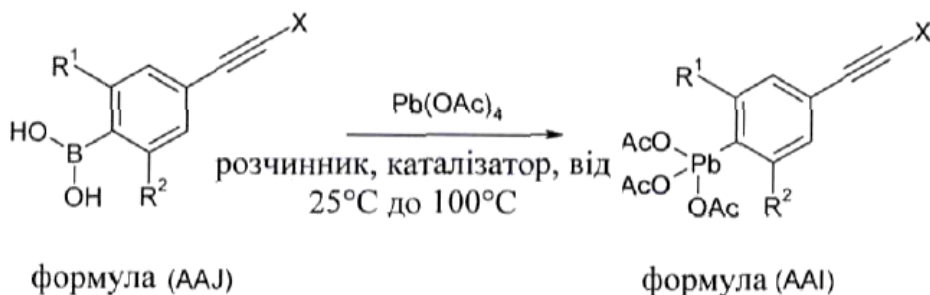
and K. Pivnitskii, Russian Journal of General Chemistry, (1960), 30, 4016-4023; T. Terasawa, and T. Okada, J. Org. Chem., (1977), 42 (7), 1163-1169; R. Anderson et al. US5089046; R. Altenbach, K. Agrios, I. Drizin and W. Carroll, Synth. Commun., (2004), 34 (4) 557-565; R. Beaudegnies et al., WO 2005/123667; W. Li, G. Wayne, J. Lallaman, S. Chang, and S. Wittenberger, J. Org. Chem. (2006), 71, 1725-1727; R. Altenbach, M. Brune, S. Buckner, M. Coghlan, A. Daza, A. Fabiyi, M. Gopalakrishnan, R. Henry, A. Khilevich, M. Kort, I. Milicic, V. Scott, J. Smith, K. Whiteaker, and W. Carroll, J. Med. Chem, (2006), 49(23), 6869-6887; Carroll et al., WO 2001/083484 A1; J. K. Crandall, W. W. Conover, J. Org. Chem. (1978), 43(18), 3533-5; I. K. Korobitsyna, O. P. Studzinskii, Chemistry of Heterocyclic Compounds (1966), (6), 848-854.

Сполуки формули (AAH), де Y являє собою S, є відомими сполуками або можуть бути одержані шляхами, аналогічними описаним в літературі (див., наприклад, E. Fehnel and A. Paul, J. Am. Chem. Soc., (1955), 77, 4241-4244; E. Er and P. Margaretha, Helvetica Chimica Acta (1992), 75(7), 2265-69; H. Gayer et al., DE 3318648 A1).

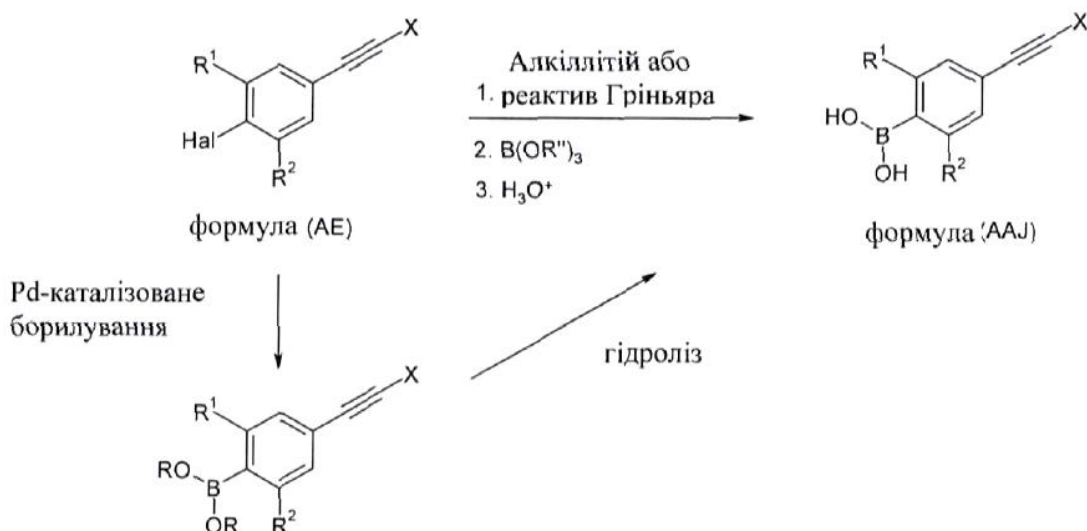
Сполуки формули (AAH), де Y являє собою C(O), є відомими сполуками або можуть бути одержані шляхами, аналогічними описаним в літературі (див., наприклад, R. Götz and N. Götz, WO 2001/060776 R. Götz et al. WO 2000/075095; M. Benbakkar et al., Synth. Commun. (1989) 19(18) 3241-3247; A. Jain and T. Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A, (1955), 42, 279; N. Ahmad et al., J. Org. Chem., (2007), 72(13), 4803-4815; F. Effenberger et al., Chem. Ber., (1986), 119, 3394-3404, та посилання в них).

Сполуки формули (AAH), де Y являє собою CR⁸R⁹, є відомими сполуками або можуть бути одержані шляхами, аналогічними описаним в літературі (див., наприклад, M. Muehlebach et al., WO 08/110307; M. Muehlebach et al., WO 08/110308; S. Spessard and B. Stoltz, Organic Letters, (2002), Vol. 4, No. 11, 1943-1946; F. Effenberger et al., Chem. Ber., (1984), 117, 3280-3296; W. Childers et al., Tetrahedron Lett., (2006), 2217-2218; W. Childers et al., US2006/0004108; H. Schneider and C. Luethy, EP1352890; D. Jackson, A. Edmunds, M. Bowden and B. Brockbank, WO 2005/105745 та WO 2005/105717; R. Beaudegnies, C. Luethy, A. Edmunds, J. Schaetzer and S. Wendeborn, WO 2005/123667; J-C. Beloeil, J-Y. Lallemand, T. Prange, Tetrahedron, (1986), Vol. 42, No. 13, 3491-3502; G. Stork and R. Danheiser, J. Org. Chem., (1973), 38 (9), 1775-1776; H. Favre et al., Can. J. Chem. (1956), 34 1329-39; R. Shriner and H. Todd, Org. Synth. Coll. Vol. II, (1943), 200-202).

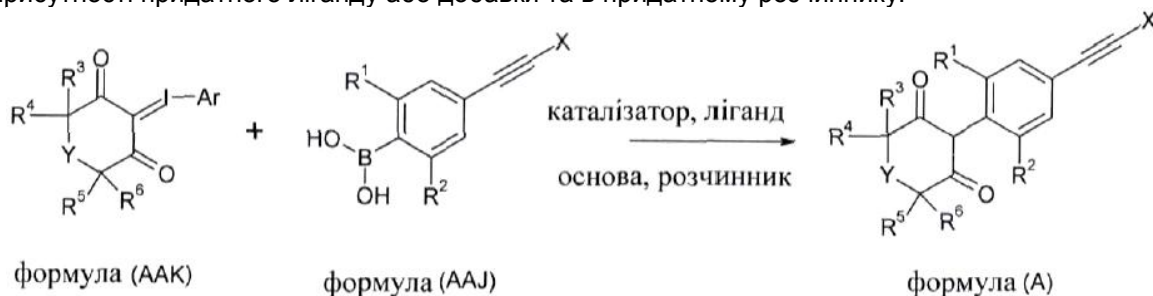
Сполука формули (AAI), де X являє собою метил, може бути одержана зі сполуки формули (AAJ) шляхом обробки тетраацетатом свинцю в придатному розчиннику (наприклад, хлороформі) при 25 °C-100 °C (переважно 25-50 °C) та необов'язково в присутності каталізатора, такого як діацетат ртуті, згідно з процедурами, описаними в літературі (наприклад, див. K. Shimi, G. Boyer, J-P. Finet and J-P. Galy, Letters in Organic Chemistry, (2005), 2, 407-409; J. Morgan and J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; (1990), 3, 715-720).



Арилборонова кислота формули (AAJ), де X являє собою метил, може бути одержана з арилгалогеніду формули (AE), де Hal являє собою бром або йод, за допомогою відомих способів (див., наприклад, W. Thompson and J. Gaudino, J. Org. Chem, (1984), 49, 5237-5243 and R. Hawkins et al., J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 3053-3059). Таким чином, арилгалогенід формули (AE) може бути оброблений галогенідом алкіллітію або алкілмагнію при низькій температурі, при цьому одержаному реагенту арилмагнію або ариллітію дозволяють прореагувати з триалкілборатом B(OR'')₃, переважно триметилборатом, з одержанням арилдіалкілборату, який може бути гідролізований у бажану боронову кислоту формули (AAJ), де X являє собою метил, в кислотних умовах. У якості альтернативи, аналогічне загальне перетворення сполуки (AE) в сполуку (AAJ), де X являє собою метил, може бути досягнуто шляхом каталізованої за допомогою паладію реакції борилування при відомих умовах із застосуванням відомих реагентів (див., наприклад, T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaoura, J. Org. Chem. (1995), 60, 7508-7501; та K. L. Billingsley, T. E. Barder, S. L. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. (2007), 46, 5359-5363) з наступним гідролізом проміжного боронатного естера.

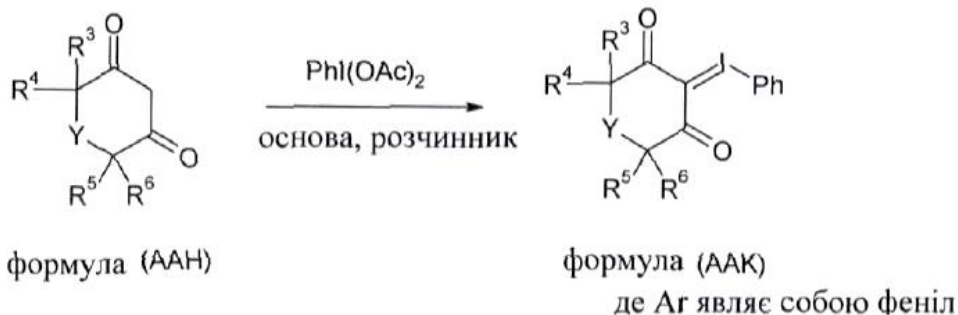


В альтернативному підході сполука формули (A), де X являє собою метил, може бути одержана за допомогою реакції сполуки формули (AAK), де Ag являє собою арильний фрагмент (переважно феніл), з арилбороною кислотою формули (AAJ), де X являє собою метил, в присутності придатного паладієвого каталізатора, придатної основи, необов'язково в присутності придатного ліганду або добавки та в придатному розчиннику.



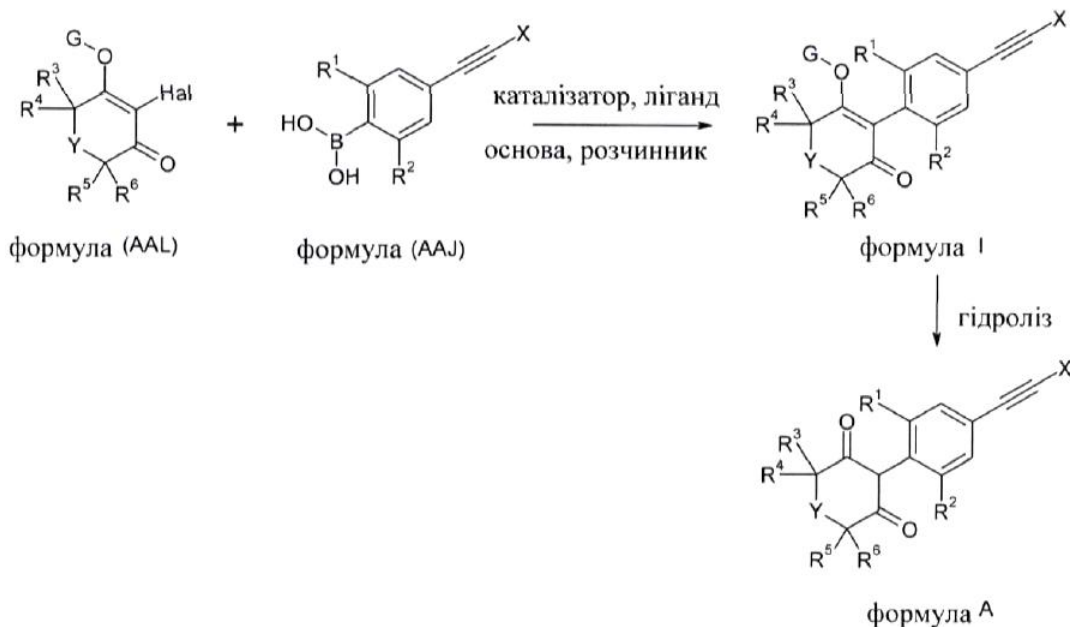
Придатні паладієві каталізатори включають, наприклад, дигалогеніди паладію (II), ацетат паладію (II) та сульфат паладію (II), та переважно являють собою ацетат паладію (II). Придатні ліганди включають трифенілфосфін, трициклопентилфосфін, трициклогексилфосфін, 2-дицикло-гексилфосфіно-2',6'-диметоксибіфеніл, 2-дициклогексилфосфіно-2',4',6'-триізопропіл-біфеніл, 1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен та 1,2-біс(дифенілфосфіно)етан. Реакція також може здійснюватися в присутності інших добавок, таких як солі тетракіламонію, наприклад, тетрабутиламонію бромід. Придатні основи включають гідроксиди лужного металу, зокрема, гідроксид літію. Придатний розчинник являє собою водний 1,2-диметоксіетан.

Сполука формули (AAK), де Ag являє собою феніл, може бути одержана зі сполуки формули (AAN) шляхом обробки реагентом гіпервалентного йоду, таким як (діацетокси)йодбензол або йодосилбензол, та основою, такою як водний карбонат натрію, гідроксид літію або гідроксид натрію в розчиннику, такому як вода або водний розчин спирту, такий як водний етанол, згідно з процедурами K. Schank and C. Lick, Synthesis (1983), 392; R. Moriarty et al, J. Am. Chem. Soc, (1985), 107, 1375, або Z. Yang et al., Org. Lett., (2002), 4 (19), 3333:

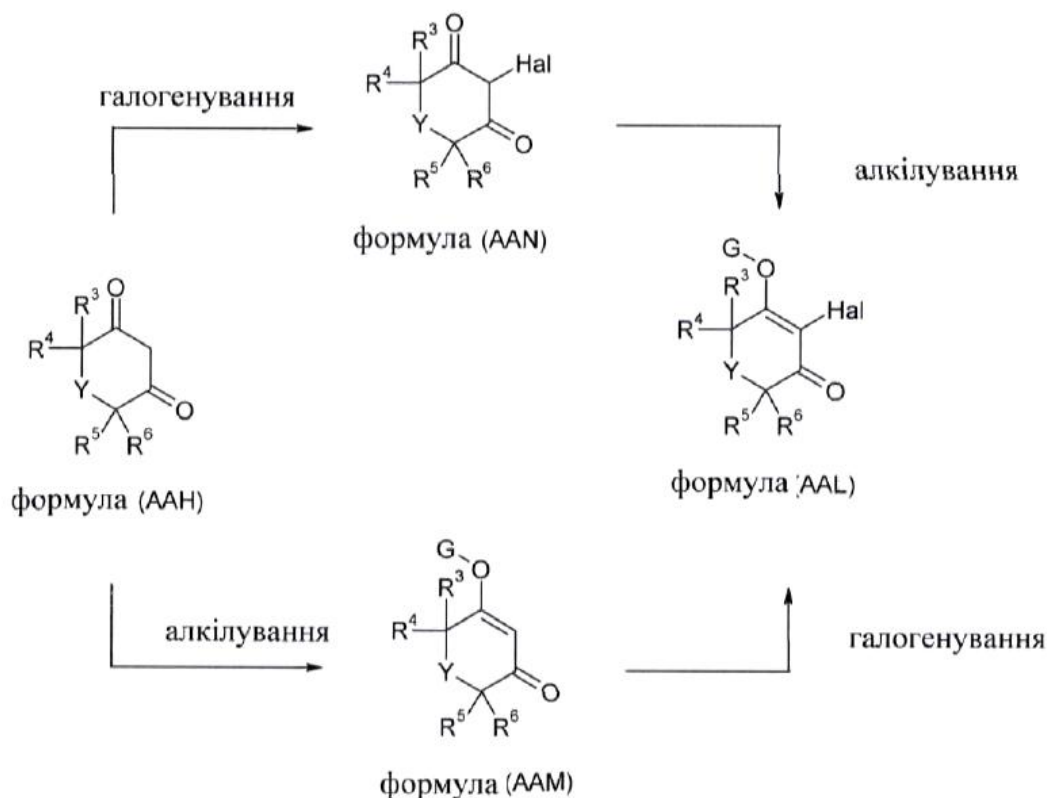


В додатковому підході сполука формули I, де X являє собою метил, може бути одержана шляхом реакції сполуки формули (AAL) (де G являє собою переважно C₁₋₄алкіл, а Hal являє собою галоген, переважно бром або йод) з арилбороною кислотою формули (AAJ) в

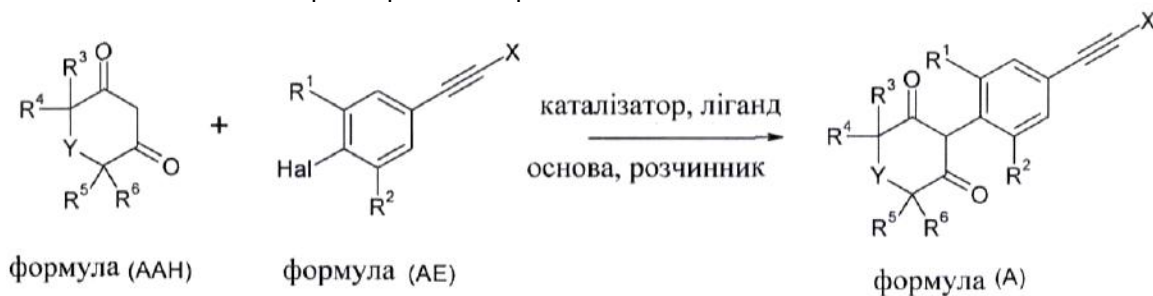
- присутності придатного паладієвого каталізатора (наприклад, 0,001-50% ацетату паладію(II) по відношенню до сполуки (AAL)) та основою (наприклад, 1-10 еквівалентами фосфату калію по відношенню до сполуки (AAL)), а також переважно в присутності придатного ліганду (наприклад, 0,001-50% (2-дициклогексилфосфіно)-2',6'-диметоксибіфенілу по відношенню до сполуки (AAL)) в придатному розчиннику (наприклад, толуолі), переважно в діапазоні температур від 25 °C до 200 °C. Подібні сполучення відомі в літературі (див., наприклад, Y. Song, B. Kim and J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46 (36), 5987-5990). Сполука формули I, де X переважно являє собою метил, може бути перетворена на сполуку формули (A) шляхом гідролізу енолового етера при відомих умовах.



- Сполука формули (AAL) може бути одержана шляхом галогенування сполуки формули (AAN) з наступною реакцією одержаного галогеніду формули (AAN) з C₁-C₄алкілгалогенідом або три-C₁-C₄-алкілортоформіатом при відомих умовах, наприклад, за допомогою процедур R. Shepherd and A. White (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 2153-2155), та Y.-L. Lin et al. (Bioorg. Med. Chem. (2002), 10, 685-690). У якості альтернативи, сполука формули (AAL) може бути одержана шляхом реакції сполуки формули (AAN) з C₁-C₄алкілгалогенідом або три-C₁-C₄-алкілортоформіатом та галогенування одержаного енольного етера формули (AAM) при відомих умовах (див., наприклад, Y. Song, B. Kim and J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46(36), 5987-5990).

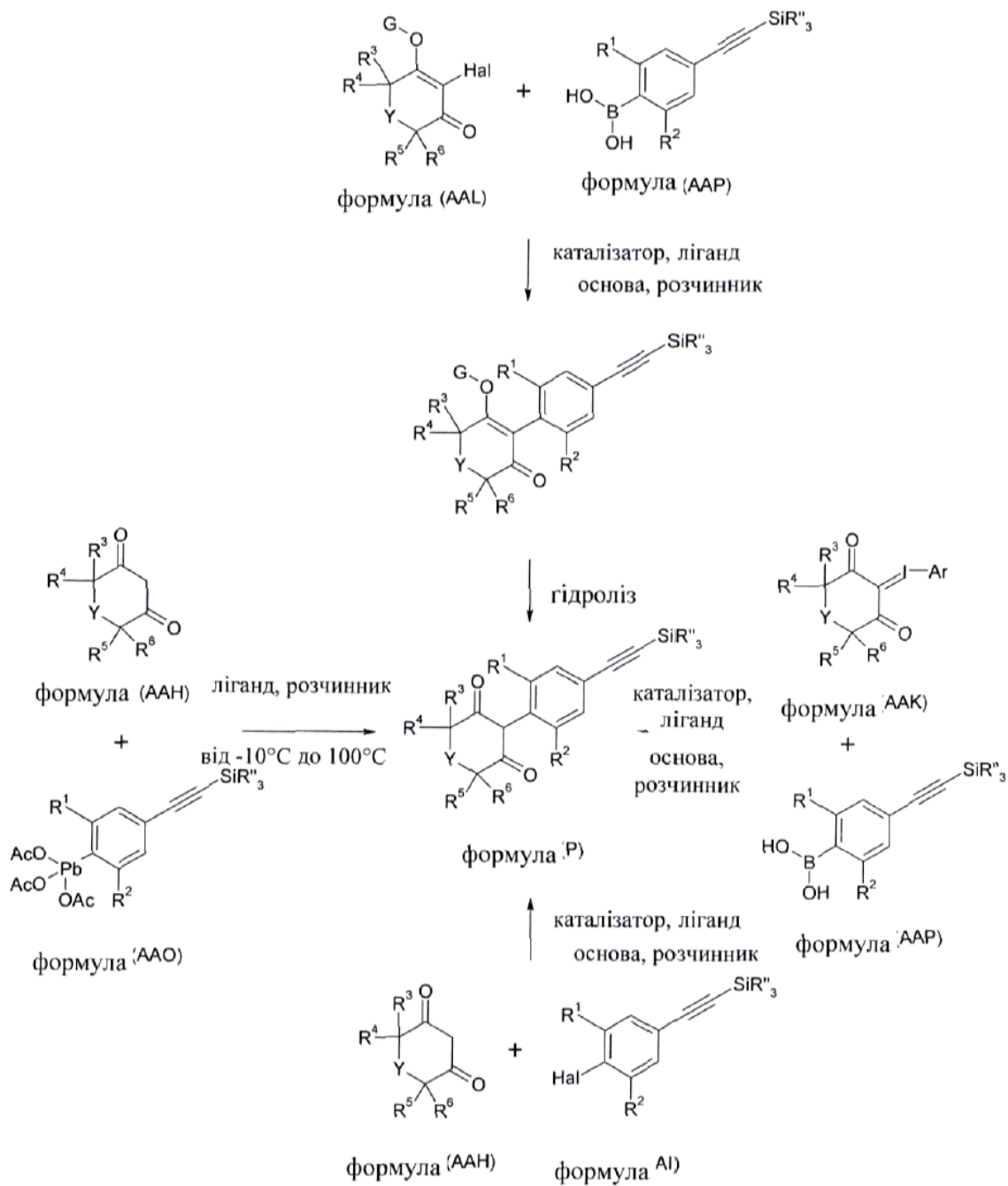


У додатковому підході сполука формули (A), де X являє собою метил, може бути одержана шляхом реакції сполуки формули (AAN) зі сполукою формули (AE) в присутності придатного паладієвого каталізатора (наприклад, 0,001-50% ацетату паладію (II) по відношенню до сполуки (AAN)) та основи (наприклад, 1-10 еквівалентів фосфату калію по відношенню до сполуки (AAN)) та переважно в присутності придатного ліганду (наприклад, 0,001-50% (2-дициклогексилфосфіно)-2',4',6'-триізопропілбіфенілу по відношенню до сполуки (AAN)), а також в придатному розчиннику (наприклад, діоксані), переважно в діапазоні температур від 25 °C до 200 °C та необов'язково при нагріванні мікрохвилями.



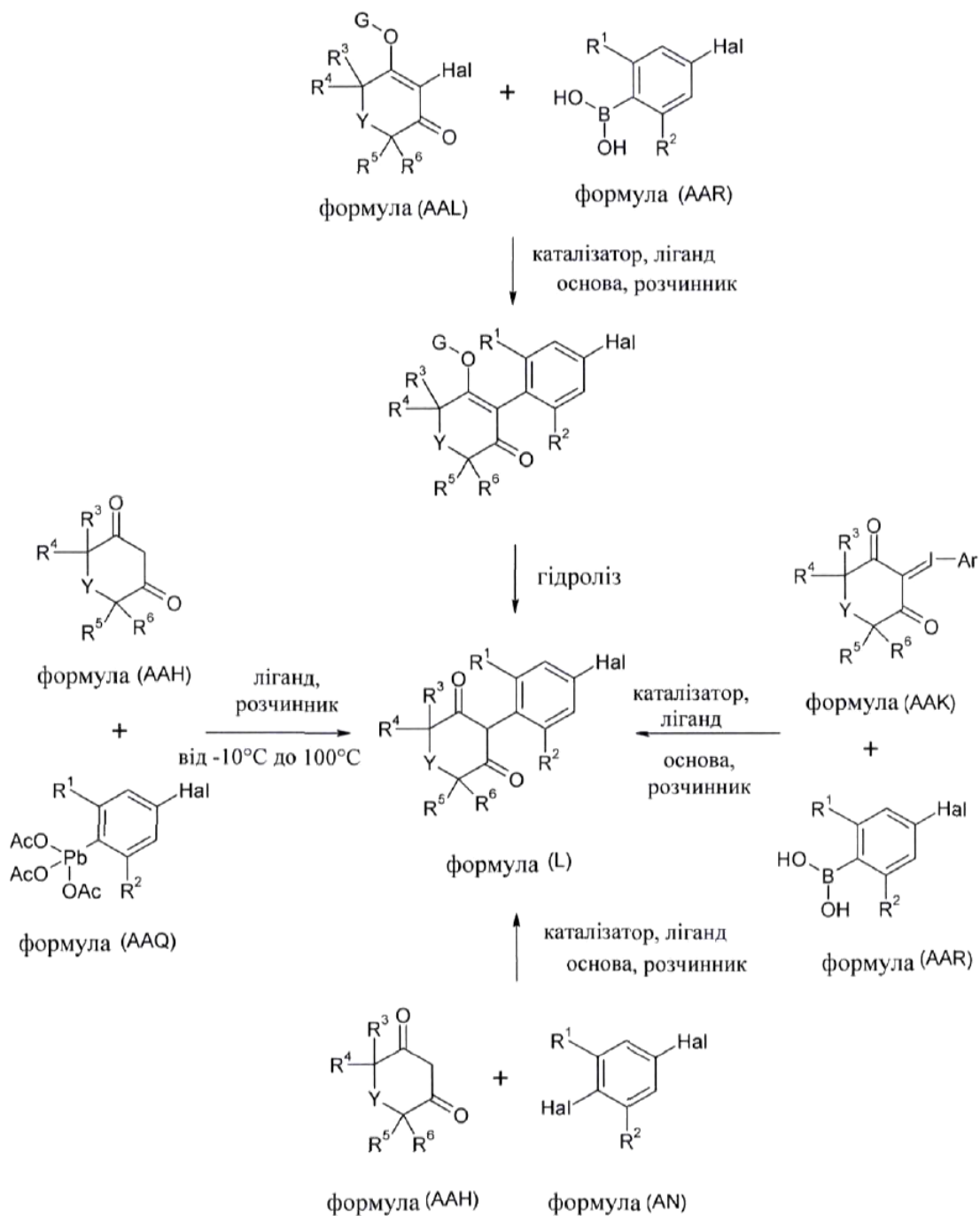
Подібні сполучення відомі в літературі (див., наприклад, S. Buchwald et al., J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370; B. Hong et al. WO 2005/000233). У якості альтернативи, сполука формули (A) може бути одержана шляхом реакції сполуки формули (AAN) зі сполукою формули (AE) в присутності придатного мідного каталізатора (наприклад, 0,001-50% йодиду міді (I) по відношенню до сполуки (AAN)) та основи (наприклад, 1-10 еквівалентів карбонату цезію по відношенню до сполуки (AAN)) та переважно в присутності придатного ліганду (наприклад, 0,001-50% L-проліну по відношенню до сполуки (AAN)), а також в придатному розчиннику (наприклад, диметилсульфоксиді), переважно в діапазоні температур від 25 °C до 200 °C. подібні сполучення відомі в літературі (див., наприклад, Y. Jiang et al., Synlett, (2005), 18, 2731-2734, та X. Xie et al., Organic Letters (2005), 7(21), 4693-4695).

Сполука формули (P), де R¹ являє собою C₁-C₄алкіл, також може бути одержана із застосуванням способів, подібних до описаних раніше, виходячи з силільованих попередників (AAO), (AAP) та (AAI). Сполуки (AAO), (AAP) та (AAI) є відомими сполуками або можуть бути одержані із застосуванням способів, подібних до описаних раніше.

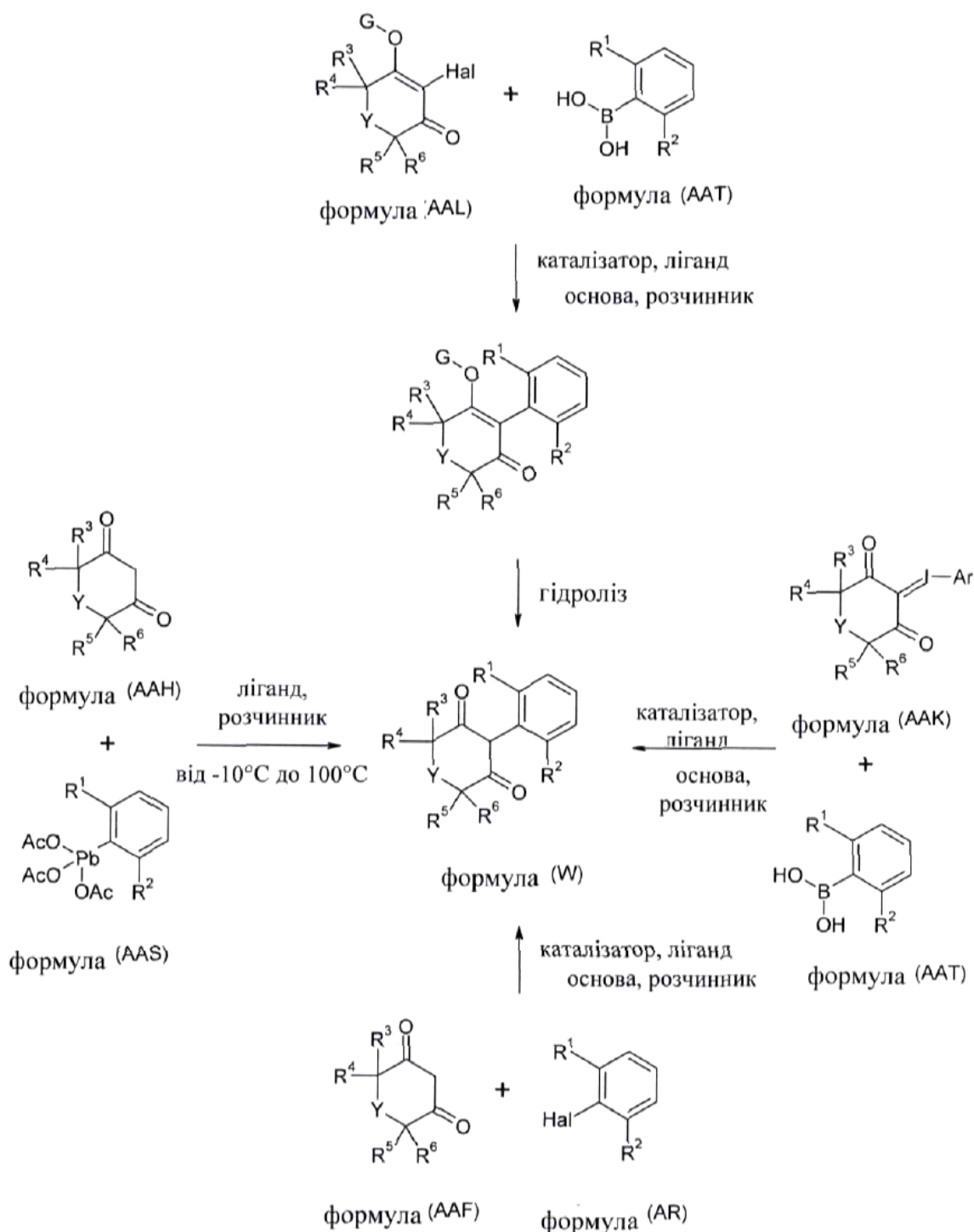


Подібним чином, сполука формули (L) також може бути одержана з придатних галогенованих попередників із застосуванням способів, подібних до описаних раніше.

формула



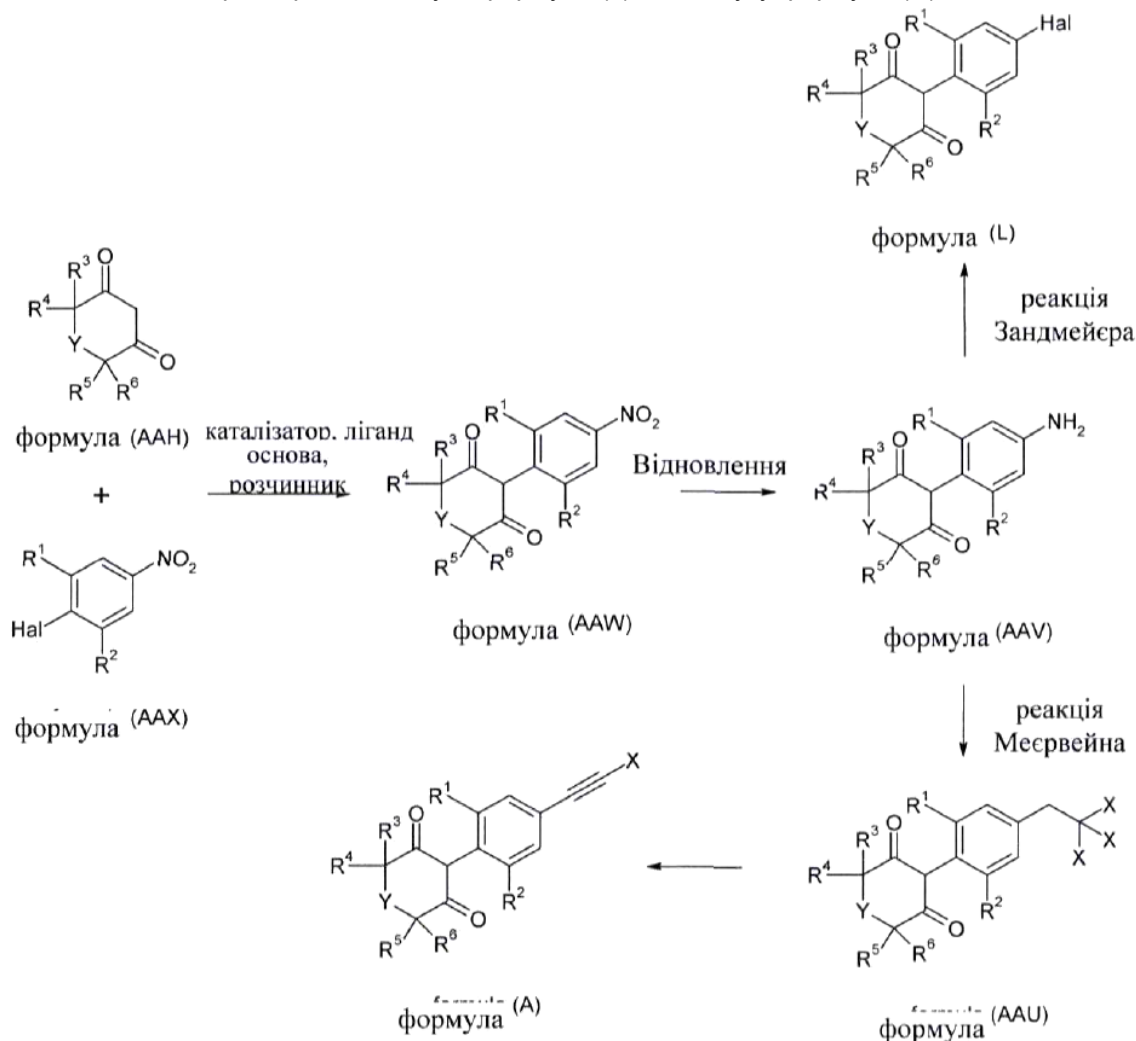
Подібним чином, сполука формули (W) також може бути одержана з придатних попередників із застосуванням способів, подібних до описаних раніше.



Крім того, сполука формули (L) може бути одержана шляхом реакції сполуки формули (AAH) з галогеннітробензолом формули (AAX) (при умовах, подібних до таких, описаних для сполучення сполуки формули (AAH) та сполуки формули (AE) з одержанням сполуки формули (A)) з одержанням сполуки формули (AAW), яку потім відновлюють при стандартних умовах (для подібного прикладу див. T. N. Wheeler, CA1113959). Анілін (AAV) потім перетворюють на арилгалогенід (L) при умовах Зандмейєра (для подібного прикладу див. T. N. Wheeler, CA1113959). У якості альтернативи, сполука формули AAU, де X являє собою хлор, може бути одержана шляхом реагування аніліну формули AAV з 1,1-дихлоретиленом, придатною сіллю металу, такою як міді(II) хлорид, придатним нітритом металу або алкілнітритом в придатному розчиннику при придатній температурі. Така реакція є прикладом арилування за Меєрвейном, та приклади відомі в літературі (див., наприклад, T. Himmler, US 20100234651 та J-P. A. M. Bongartz, J. T. M. Linders, L. Meerpoel, G. S. E. Van Lommen, E. Coesemans, M. Braeken, C. F. R.

N. Buyck, M. J. M. Berwaer, K. A. G. J. M. De Waepenaert, P. W. M. Roevens, G. M. Boeckx, P. V. Davidenko, WO 2008148868).

Сполука формули (A) може бути одержана зі сполуки формули (AAU) при умовах, подібних до описаних, для перетворення сполуки формули (J) на сполуку формули (D).



5

Способи одержання 4-етиніл-феніл- або 4-(бут-1-ініл)-фенілциклічних діонових сполук формули (ZZ)

4-Етиніл-фенілциклічні діонові сполуки (а також їхні кето-енольні похідні) формули (ZZ), розкриті у даному документі, в яких XX являє собою водень, можуть бути одержані згідно з процедурами, описаними вище у даному документі, наприклад, шляхом заміщення, у підходящих випадках, відповідних ацетиленових реагентів у відповідній реакції(ях), особливо з урахуванням посилення на літературний пріоритет, або шляхом зняття захисту із заміщених силілом (SiR₃) ацетиленових сполук (таких як сполука формули (P), (Al), (AW), (AAP), (AAO), за умови, що у цьому випадку вони мають вузьке визначення циклічного діону (або його циклічної кето-енольної похідної), що узгоджується з/відповідає циклічному діону або циклічному кето-енолу, визначеному формулою (ZZ)), наприклад, із застосуванням відомих умов. Див., наприклад, приклади 17, 18 та 19 далі.

Згідно з одним варіантом здійснення 4-(бут-1-ініл)-фенілциклічні діонові сполуки (а також їхні кето-енольні похідні) формули (ZZ), розкриті у даному документі, в яких XX являє собою етил, одержують із застосуванням придатної модифікації способів одержання 4-(проп-1-ініл)-фенілциклічних діонових сполук формули (I).

Гербіцидні композиції

В іншому аспекті даний винахід передбачає гербіцидну композицію, наприклад, для застосування в способі контролю бур'янів (наприклад, однодольних, таких як трав'янисті бур'яни) в культурах корисних рослин, при цьому композиція містить сполуку формули (I), як визначено у даному документі (наприклад, її гербіцидно ефективну кількість), та практично інертну агрохімічно прийнятну речовину (наприклад, агрохімічно прийнятний носій, розріджувач

та/або розчинник, агрохімічно прийнятний допоміжний засіб, агрохімічно прийнятний емульгатор/сурфактант/поверхнево-активну речовину та/або іншу агрохімічно прийнятну добавку).

У додатковому аспекті даний винахід передбачає гербіцидну композицію, наприклад, для застосування в способі контролю бур'янів (наприклад, однодольних, таких як трав'янисті бур'яни) в культурах корисних рослин, що містить сполуку формули (I), як визначено у даному документі (наприклад, її гербіцидно ефективну кількість), та агрохімічно прийнятний носій, розріджувач та/або розчинник.

В усіх аспектах винаходу сполука формули (I) необов'язково присутня (наприклад, де хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

Сполуки формули (I) згідно з винаходом можуть застосовуватися у якості засобів захисту культури в немодифікованій формі, одержаній за допомогою синтезу, але для застосування у якості гербіцидів їх, як правило, складають у вигляді гербіцидних композицій (складів), наприклад, різними способами, що містять одну або декілька практично інертних агрохімічно прийнятних речовин (наприклад, агрохімічно прийнятний носій, розріджувач та/або розчинник, агрохімічно прийнятний допоміжний засіб, агрохімічно прийнятний емульгатор/сурфактант/поверхнево-активну речовину та/або іншу агрохімічно прийнятну добавку).

Склади (гербіцидні композиції) можуть знаходитися в різних фізичних формах, наприклад, в формі опудрюючих речовин, гелів, порошків, що змочуються, покритих або просочених гранул для ручного або механічного розподілу на цільових ділянках, гранул, що диспергуються у воді, водорозчинних гранул, емульгованих гранул, таблеток, що диспергуються у воді, шипучих спресованих таблеток, водорозчинних стрічок, концентратів емульсій, концентратів мікроемульсій, емульсій олія-в-воді (EW) або вода-в-олії (WO), інших багатофазових систем, таких як продукти олія/вода/олія та вода/олія/вода, масляні текучі суміші, водні дисперсії, масляні дисперсії, суспензії, капсульовані суспензії, розчинні рідини, водорозчинні концентрати (з водою або змішуванням з водою органічним розчинником у якості носія), просочені полімерні плівки, або в інших формах, відомих, наприклад, з Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999. Активний інгредієнт можна включати в мікрОВОлокна або мікропалочки, утворені з полімерів або полімеризованих мономерів та які мають діаметр від приблизно 0,1 до приблизно 50 мікрон, а також відношення ширини до товщини від приблизно 10 до приблизно 1000.

Такіклади можна застосовувати або безпосередньо, або розріджувати перед застосуванням. Потім їх можна наносити шляхом придатного наземного або повітряного обладнання для розпилення або іншого обладнання для наземного застосування, такого як обертові зрошувальні системи або засоби краплинного/струминного зрошення.

Розрідженіклади можна одержати, наприклад, з водою, рідкими добривами, поживними мікроелементами, біологічними організмами, олією або розчинниками.

Склади можна одержати, наприклад, змішуванням активного інгредієнта з допоміжними засобами для одержання складів для одержання композицій в формі тонко подрібнених твердих речовин, гранул, розчинів, дисперсій або емульсій. Активні інгредієнти можуть також міститися в тонкодисперсних мікрокапсулах, що складаються з ядра та полімерної оболонки. Мікрокапсули зазвичай мають діаметр від 0,1 до 500 мікрон. Вони містять активні інгредієнти в кількості від приблизно 25 до 95% за вагою від ваги капсули. Активні інгредієнти можуть знаходитися в формі рідкого технічного матеріалу, в формі придатного розчину, в формі тонкодисперсних частинок в твердій або рідкій дисперсії або у вигляді монолітної твердої речовини. Інкапсулюючі мембрани містять, наприклад, природні та синтетичні смоли, целюлозу, сополімери стиролу та бутадієну або інший подібний придатний мембраноутворюючий матеріал, поліакрилонітрил, поліакрилат, поліестер, поліаміди, полісечовини, поліуретан, аміопласти або хімічно модифікований крохмаль або інші полімери, які відомі фахівцям в даній галузі техніки у зв'язку з цим.

Альтернативно, можливо, що тонкодисперсні так звані «мікрокапсули» утворюються, де активний інгредієнт знаходиться в формі тонко подрібнених частинок в твердій матриці основної речовини, однак у цьому випадку мікрокапсула не інкапсульована обмежуючою дифузією мембраною, як відмічено у попередньому абзаці.

Активні інгредієнти можуть бути адсорбовані на пористому носії. Це може дозволити активним інгредієнтам вивільнятися в їхні навколишні середовища в контрольованих кількостях (наприклад, повільне вивільнення). Інші форми складів контрольованого вивільнення являють собою гранули або порошки, в яких активний інгредієнт диспергований або розчинений в твердій матриці, що складається з полімеру, воску або придатної твердої речовини з низькою

молекулярною вагою. Придатні полімери являють собою полівінілацетати, полістироли, поліолефіни, полівінілові спирти, полівінілпіролідони, алкіловані полівінілпіролідони, сополімери полівінілпіролідонів та малеїнового ангідриду, а також їхні естери та неповні етери, естери хімічно модифікованої целюлози, такі як карбоксиметилцелюлоза, метилцелюлоза, гідроксietилцелюлоза, приклади придатних восків являють собою поліетиленовий віск, окиснений поліетиленовий віск, естерні воски, такі як монтан-воски, воски природного походження, такі як карнаубський віск, канделільський віск, бджолиний віск тощо. Іншими придатними матеріалами матриці для повільного вивільнення складів є крохмаль, стеарин, лігнін.

Інгредієнти складу (наприклад, інертні інгредієнти), придатні для одержання композицій згідно з винаходом, як правило, відомі *per se*.

У якості рідкого носія та/або розчинника (наприклад, органічного розчинника), наприклад, для застосування в гербіцидній композиції(ях) згідно з винаходом, можуть бути використані вода, ароматичний розчинник, такий як толуол, м-ксилол, о-ксилол, п-ксилол або їхня суміш, кумол, суміш ароматичних вуглеводнів з діапазоном кипіння від 140 до 320 °C (наприклад, відомі під різними торговими марками, такими як Solvesso®, Shellsol A®, Caromax®, Hydrosol®), парафіновий або ізопарафіновий носій, такий як парафінове масло, мінеральне масло, деароматизований вуглеводневий розчинник з діапазоном кипіння від 50 до 320 °C (наприклад, відомі, наприклад, під торговою маркою Exxsol®), недеароматизований вуглеводневий розчинник з діапазоном кипіння від 100 до 320 °C (наприклад, відомі під торговою маркою Varsoi®), ізопарафіновий розчинник з діапазоном кипіння від 100 до 320 °C (наприклад, відомий під торговими марками, такими як Isopar® або Shellsol T®), вуглеводень, такий як циклогексан, тетрагідронафталін (тетралін), декагідронафталін, альфа-пінен, d-лімонен, гексадекан, ізооктан; естерний розчинник, такий як етилацетат, n- або ізо-бутилацетат, амілацетат, і-борнілацетат, 2-етилгексилацетат, C₆-C₁₈алкіловий естер оцтової кислоти (наприклад, відомий під торговою маркою Exxate®), етиловий естер молочної кислоти, пропіловий естер молочної кислоти, бутиловий естер молочної кислоти, бензилбензоат, бензиллактат, дипропіленглікольдибензоат або діалкіловий естер бурштинової, малеїнової або фумарової кислоти; полярний розчинник, такий як N-метилпіролідон, N-етилпіролідон, C₃-C₁₈-алкілпіролідони, гамма-бутиролактон, диметилсульфоксид, N,N-диметилформамід, N,N-диметилацетамід, N,N-диметиллактамід, C₄-C₁₈диметиламід жирної кислоти, диметиламід бензойної кислоти, ацетонітрил, ацетон, метилетилкетон, метил-ізобутилкетон, ізоамілкетон, 2-гептанон, циклогексанон, ізофорон, метилізобутенілкетон (мезитилоксид), ацетофенон, етиленкарбонат, пропіленкарбонат або бутиленкарбонат;

спиртовий розчинник або розріджувач, такий як метанол, етанол, пропанол, n- або ізо-бутанол, n- або ізопентанол, 2-етилгексанол, n-октанол, тетрагідрофурфуриловий спирт, 2-метил-2,4-пентандіол, 4-гідрокси-4-метил-2-пентанон, циклогексанол, бензиловий спирт, етиленгліколь, етиленгліколю бутиловий етер, етиленгліколю метиловий етер, діетиленгліколь, діетиленгліколю бутиловий етер, діетиленгліколю моноетиловий етер, діетиленгліколю монометиловий етер, пропіленгліколь, дипропіленгліколь, дипропіленгліколю монометиловий етер або інший подібний гліколю моноетерний розчинник на основі вихідного матеріалу етиленгліколю, пропіленгліколю або бутиленгліколю, триетиленгліколь, поліетиленгліколь (наприклад, PEG 400), поліпропіленгліколь з молекулярною масою 400-4000 або гліцерин;

гліцериноацетат, гліцериндіацетат, гліцеринтріацетат, 1,4-діоксан, діетиленгліколю абіетат, хлорбензол, хлортолуол; естер жирної кислоти, такий як метилоктаноат, ізопропілміристат, метиллаурат, метилолеат, суміш метилових естерів C₈-C₁₀жирної кислоти, метиловий естер рапсової олії, етиловий естер рапсової олії, метиловий естер соєвої олії, етиловий естер соєвої олії; олія рослинного походження (наприклад, рапсова олія або соєва олія); жирна кислота, така як олеїнова кислота, ліолева кислота або ліноленова кислота; або естер фосфорної або фосфонової кислоти, такої як триетилфосфат, C₃-C₁₈-трис-алкілфосфат, алкіларилфосфат або біс-октил-октилфосфонат.

Вода, як правило, є переважним носієм для розрідження концентратів.

Придатними твердими носіями є, наприклад, тальк, діоксид титану, пірофілітна глина, діоксид кремнію (пірогенний або осадовий діоксид кремнію та не обов'язково функціоналізований або оброблений, наприклад, силанізований), атапульгітова глина, кізельгур, вапняк, карбонат кальцію, бентоніт, кальцію монтморилоніт, лушпиння насіння бавовнику, пшеничне борошно грубого помелу, соєва мука, пемза, деревне борошно, тонко подрібнена шкарлупа грецьких горіхів, лігнін та подібні матеріали, як описано, наприклад, в EPA CFR 180.1001. (c) & (d). Порошкоподібні або гранульовані добрива можна також застосовувати у якості твердих носіїв.

Велику кількість поверхнево-активних речовин можна успішно застосовувати як в твердих, так і в рідких складах (гербіцидних композиціях), особливо, у таких складах (гербіцидних композиціях), які можна розріджувати носієм перед застосуванням. Поверхнево-активні речовини можуть бути аніонними, катіонними, амфотерними, неіонними або полімерними, та їх можна застосовувати у якості емульгуючих, змочувальних, диспергуючих або суспендувальних засобів, або для інших цілей. Звичайні поверхнево-активні речовини включають, наприклад, солі алкілсульфатів, такі як діетаноламонію лаурилсульфат; натрію лаурилсульфат, солі алкіларилсульфонатів, такі як кальцію або натрію додецилбензолсульфонат; продукти приєднання алкілфенолу-алкіленоксиду, такі як нонілфенолу етоксилати; продукти приєднання спирту-алкіленоксиду, такі як етоксилат тридецилового спирту; мила, такі як стеарат натрію; солі алкілнафталінсульфонатів, такі як натрію дибутілнафталінсульфонат; діалкільні естери сульфосукцинатних солей, такі як натрію ді(2-етилгексил)сульфосукцинат; естери сорбіту, такі як сорбітолеат; четвертинні аміни, такі як лаурилтриметиламонію хлорид, поліетиленгліколеві естери жирних кислот, такі як стеарат поліетиленгліколю; блок-сополімери етиленоксиду та пропіленоксиду; та солі моно- та діалкілфосфатних естерів; а також додаткові речовини, описані, наприклад, в "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

Додаткові інгредієнти складу (наприклад, інертні інгредієнти), які, як правило, можуть бути використані в складах (гербіцидних композиціях) включають в себе інгібітори кристалізації, речовини, що модифікують в'язкість, суспендувальні засоби, барвники, антиоксиданти, піноутворювачі, поглиначі світла, засоби забезпечення змішування, протиспінювачі, комплексоутворюючі засоби, нейтралізуючі або pH-модифікуючі речовини, та/або буфери, інгібітори корозії, віддушки, змочувальні засоби, підсилювачі абсорбції, поживні мікроелементи, пластифікатори, речовини, що допомагають ковзанню, змащувальні речовини, диспергуючі речовини, загусники, антифризи, мікробіоциди, засоби, що підвищують сумісність, та/або розчинники, та/або також рідкі та тверді добрива.

Композиції (склади) також можуть містити додаткові активні речовини, наприклад, додаткові гербіциди, антидоти гербіцидів, регулятори росту рослин, фунгіциди або інсектициди.

Композиції згідно з винаходом можуть додатково містити добавку (зазвичай звану допоміжний засіб), що містить мінеральне масло, олію рослинного або масло тваринного походження, алкілові (наприклад, C₁-C₆алкілові) естери таких масел або суміші таких масел та масляних похідних/естерів масла. Кількість масляної добавки (масляного допоміжного засобу), застосовуваного в композиції згідно з винаходом, як правило, складає 0,01-10% у розрахунку на суміш для обприскування. Наприклад, масляну добавку (масляний допоміжний засіб) можна додавати в резервуар обприскувача у необхідній концентрації після того, як була одержана суміш для обприскування. Переважні масляні добавки (масляні допоміжні засоби) включають в себе мінеральні масла або олію рослинного походження, наприклад, рапсову олію, оливкову олію або соняшникову олію, емульговану рослинну олію, таку як AMIGO® (Loveland Products Inc.), C₁-C₆алкілові естери олій рослинного походження, наприклад, метилові естери, або масло тваринного походження, таке як риба'чий жир або яловиче сало. Переважна масляна добавка (масляний допоміжний засіб) включає в себе метиловану рапсову олію (метиловий естер рапсової олії). Інша переважна масляна добавка (масляний допоміжний засіб) включає в себе, наприклад, в якості активних компонентів практично 80% за вагою алкілових естерів риба'чих жирів і 15% за вагою метилованої рапсової олії (метилового естера рапсової олії), а також 5% за вагою звичайних емульгаторів і pH-модифікаторів. Особливо переважні масляні добавки (масляні допоміжні засоби) включають в себе C₁-C₆алкіловий естер(и) C₈-C₂₂жирної кислоти(кислот), особливо метиловий естер(и) C₈-C₂₂(особливо C₁₂-C₁₈)жирної кислоти(кислот); переважно метиловий естер лаурилової кислоти, пальмітинової кислоти або олеїнової кислоти. Ці естери відомі як метиллаурат (CAS-111-82-0), метилпальмітат (CAS-112-39-0) і метилолеат (CAS-112-62-9), відповідно. Переважним похідним метилового естера жирної кислоти є AGNIQUE ME 18 RD-F® (наприклад, доступний від Cognis). Ці та інші похідні масел також відомі з Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois University, 2000.

Застосування та дію вищезгаданих масляних добавок (масляних допоміжних засобів) можна додатково поліпшити шляхом їхнього об'єднання з поверхнево-активними речовинами, такими як неіонні, аніонні, катіонні або амфотерні сурфактанти. Приклади придатних аніонних, неіонних, катіонних або амфотерних сурфактантів, наприклад, для цієї мети, перераховані на сторінках 7 та 8 WO97/34485. Переважні поверхнево-активні речовини є аніонними сурфактантами типу додецилбензилсульфонатів, зокрема, їхніми кальцієвими солями, а також неіонними сурфактантами типу етоксилатів жирних спиртів. Серед неіонних сурфактантів особливу перевагу віддають етоксированим C₁₂-C₂₂жирним спиртам, переважно зі ступенем

етоксидування від 5 до 40. Прикладами комерційно доступних сурфактантів є типи Genapol (Clariant). Також переважними є силіконові сурфактанти, зокрема модифіковані поліалкілоксидом гептаметилтрисилоксани, які комерційно доступні, наприклад, як SILWET L-77®, а також перфторовані сурфактанти. Концентрація поверхнево-активних речовин по відношенню до загальної масляної добавки (масляного допоміжного засобу), як правило, складає від 1 до 50% за вагою масляної добавки (масляного допоміжного засобу). Прикладами масляних добавок (масляних допоміжних засобів), які складаються з сумішей масел та/або мінеральних масел та/або їхніх похідних з сурфактантами, є TURBOCHARGE®, ADIGOR® (обидва від Syngenta Crop Protection AG), ACTIPRON® (BP Oil UK Limited), AGRI-DEX® (Helena Chemical Company).

Вищезгадані поверхнево-активні речовини можна також застосовувати в складах окремо, тобто без масляних добавок (масляних допоміжних засобів).

Крім того, додавання органічного розчинника до суміші масляної добавки (масляного допоміжного засобу)/сурфактанта може сприяти додатковому посиленню дії. Придатними розчинниками, наприклад, є розчинники на основі важких ароматичних вуглеводнів, такі як розчинники SOLVESSO® або AROMATIC® (Exxon Corporation). Концентрація таких розчинників, наприклад, може складати від 10 до 80% за вагою масляної добавки (масляного допоміжного засобу). Такі масляні добавки (масляні допоміжні засоби), які можуть знаходитися в суміші з розчинниками, описані, наприклад, в патенті США № 4834908. Комерційно доступна масляна добавка, розкрита в ньому, відома під назвою MERGE® (BASF). Додаткові такі масляні добавки (масляні допоміжні засоби), які є переважними згідно з винаходом, являють собою SCORE® та ADIGOR® (обидві від Syngenta Crop Protection AG).

На додаток до масляних добавок (масляних допоміжних засобів), перерахованих вище, для покращення активності композицій згідно з винаходом також можна додавати склади алкілпіролідонів (наприклад, AGRIMAX® від ISP) в суміш для обприскування. Також можна застосовувати склади синтетичних латексів, таких як, наприклад, поліакриламід, полівінілові сполуки або полі-1-пара-ментен (наприклад, BOND®, COURIER® або EMERALD®).

Особливо переважним масляним допоміжним засобом (масляною добавкою), наприклад, для застосування в гербіцидних композиціях згідно з винаходом, є емульгований концентрат, який складається з:

(i) етоксированих спиртів, які переважно включають в себе етоксировані C₁₂-C₂₂жирні спирти (переважно зі ступенем етоксидування від 5 до 40); та

(ii) суміші важких ароматичних вуглеводнів, яка переважно включає в себе (або більш переважно включає в себе 50% або більше за вагою важких ароматичних вуглеводнів) суміш нафталінів, кожний з яких заміщений одним або декількома алкілами, де алкіл(и) у цілому має 1-4 атоми вуглецю на нафталінову молекулу (наприклад, Solvesso 200 NDTM); та

(iii) метилованої рапсової олії (метилового естера рапсової олії) (наприклад, Agnique ME 18 RD-FTM) у якості допоміжного засобу; переважно представленого при приблизно 47% вага/вага та/або приблизно 45% вага/об'єм масляного допоміжного засобу/масляної добавки/емульгованого концентрату. Одним прикладом такого масляного допоміжного засобу (масляної добавки) у вигляді емульгованого концентрату є ADIGORTM, на даний момент доступний у багатьох країнах від Syngenta.

При використанні вищезгаданого масляного допоміжного засобу у вигляді емульгованого концентрату, його переважно додають в гербіцидну композицію після розрідження (наприклад, водою, та/або в резервуарі обприскувача), як правило, перед застосуванням щодо бур'янів, та/або культур корисних рослин, та/або щодо місця їхнього зростання. Згідно з одним конкретним варіантом здійснення гербіцидна композиція, наприклад, після розрідження (наприклад, водою, та/або в резервуарі обприскувача), містить вищезгаданий масляний допоміжний засіб у вигляді емульгованого концентрату та додатково амонію сульфат та/або ізопропіловий спирт.

Такі допоміжні масла, як описано в попередніх абзацах, можна застосовувати у якості рідини-носія, в якій активна сполука розчинена, емульгована або диспергована, як необхідно для фізичної форми активної сполуки.

Згідно з альтернативним конкретним варіантом здійснення гербіцидна композиція згідно з винаходом містить агрохімічно прийнятний допоміжний засіб, що включає в себе 1,2-циклогександикарбонової кислоти діізононіловий естер (наприклад, реєстраційний № CAS 166412-78-8), наприклад, доступний від BASF як HexamollTM DINCHTM. "Ізононіл" у даному контексті означає один або декілька, переважно суміш двох або більше, розгалужених ізомерів C₉H₁₉. Згідно з одним конкретним варіантом здійснення гербіцидна композиція, наприклад, після розрідження (наприклад, водою, та/або в резервуарі обприскувача), містить 1,2-

циклогександикарбонової кислоти діізононіловий естер та додатково сульфат амонію та/або ізопропіловий спирт.

Згідно з альтернативним конкретним варіантом здійснення гербіцидна композиція згідно з винаходом містить агрохімічно прийнятний допоміжний засіб, що включає в себе допоміжний засіб на основі органічного фосфату та/або органічного фосфонату. Переважно, допоміжний засіб на основі фосфату являє собою трис-[C₄-C₁₂алкіловий або 2-(C₂-C₆алкокси)етилловий]-естер фосфорної кислоти або, більш переважно, являє собою трис-(2-етилгексил)фосфат, трис-н-октилфосфат та/або трис-[2-(н-бутоксі)етил]фосфат або, найбільш переважно, являє собою трис-(2-етилгексил)фосфат. Переважно, допоміжний засіб на основі фосфонату являє собою біс-(C₃-C₁₂алкіловий) естер C₃-C₁₂алкіл-фосфонової кислоти або, більш переважно, являє собою біс-(2-етилгексил)(2-етилгексил)фосфонат, біс-(2-етилгексил)(н-октил)фосфонат та/або ди-н-бутил(н-бутил)фосфонат.

Склади (гербіцидні композиції), як правило, містять від 0,1 до 99% за вагою, зокрема, від 0,1 до 95% за вагою, сполуки формули I та від 1 до 99,9% за вагою практично інертної агрохімічно прийнятної речовини, яка переважно включає в себе допоміжний засіб складу та/або від 0 до 30% або від 0 до 25% (наприклад, від 0,5 до 30% або від 0,5 до 25%) за вагою поверхнево-активної речовини. Оскільки гербіцидні композиції (особливо комерційні продукти) переважно будуть складені у формі концентратів, кінцевий споживач, як правило, буде використовувати розріджені склади (композиції), наприклад, склади (композиції), розріджені водою, зокрема, при застосуванні гербіцидної композиції щодо бур'янів, та/або культур корисних рослин, та/або щодо місця їхнього зростання.

Норма внесення сполук формули I може варіювати в широких межах та залежить від природи ґрунту, способу внесення (до або після появи сходів; протруювання насіння; внесення до борозни для насіння; застосування безорною обробкою тощо), культурної рослини, бур'яну або трав'янистої рослини, яку необхідно контролювати, переважних кліматичних умов та інших факторів, за якими регулюють спосіб внесення, час внесення та цільову культуру. Сполуки формули I згідно з винаходом, як правило, вносять (переважно в післясходовий період) при нормі від 1 до 2000 г/га, переважно від 1 до 1000 г/га та найбільш переважно від 1 до 500 г/га або від 5 до 500 г/га.

Переважні склади/композиції характеризуються наступними ілюстративними композиціями: (% = відсоток за вагою композиції):

Емульговані концентрати:

активний інгредієнт:	0,3-95%, переважно 0,5-60%, наприклад, 1-40%
поверхнево-активні засоби:	1-30%, переважно 3-20%, наприклад, 5-15%
розчинники у якості рідкого носія:	1-80%, переважно 1-60%, наприклад, 1-40%

Дусти:

активний інгредієнт:	0,1-10%, переважно 0,1-5%
тверді носії:	99,9-90%, переважно 99,9-99%

Концентрати суспензій:

активний інгредієнт:	1-75%, переважно 3-50% або 10-50%
вода:	98-24%, переважно 95-30% або 88-30%
поверхнево-активні засоби:	1-40%, переважно 2-30%

35

Змочувані порошки:

активний інгредієнт:	0,5-90%, переважно 1-80%
поверхнево-активні засоби:	0,5-20%, переважно 1-15%
тверді носії:	5-95%, переважно 15-90%

Гранули:

активний інгредієнт:	0,1-30%, переважно 0,1-15%
тверді носії:	99,5-70%, переважно 97-85%

Гранули, що диспергуються у воді:

активний інгредієнт:	1-90%, переважно 10-80%
поверхнево-активні засоби:	0,5-80%, переважно 5-30%

тверді носії:

90-10%, переважно 70-30%

Наступні приклади додатково ілюструють, але не обмежують винахід.

F1. Емульговані концентрати	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	5%	10%	25%	50%
додecilбензолсульфонат кальцію	6%	8%	6%	8%
полігліколевий етер касторової олії (36 моль етиленоксиду)	4%	-	4%	4%
полігліколевий етер октилфенолу (7-8 моль етиленоксиду)	-	4%	-	2%
NMP (N-метил-2-піролідон)	-	10%	-	20%
суміш ароматичних вуглеводнів C9- C12	85%	68%	65%	16%

- 5 Емульсії будь-якої необхідної концентрації можна одержати з таких концентратів шляхом розрідження водою.

F2. Розчини	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	5%	10%	50%	90%
1-метокси-3-(3-метокси-пропокси)-пропан	40%	50%	-	-
поліетиленгліколь MW 400	20%	10%	-	-
NMP (N-метил-2-піролідон)	-	-	50%	10%
суміш ароматичних вуглеводнів C9-C12	35%	30%	-	-

Розчини є придатними для застосування нерозрідженими або після розрідження водою.

10

F3. Змочувані порошки	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	5%	25%	50%	80%
лігносульфонат натрію	4%	-	3%	-
лаурилсульфат натрію	2%	3%	-	4%
діізобутилнафталінсульфонат натрію	-	6%	5%	6%
полігліколевий етер октилфенолу (7-8 моль етиленоксиду)	-	1%	2%	-
високодисперсна кремнієва кислота	1%	3%	5%	10%
каолін	88%	62%	35%	-

Активний інгредієнт ретельно змішують з допоміжними засобами та суміш ретельно подрібнюють в придатному млині з одержанням змочуваних порошків, які можна розводити водою з одержанням суспензій будь-якої бажаної концентрації.

15

F4. Покриті гранули	a)	b)	c)
активний інгредієнт	0,1%	5%	15%
високодисперсний діоксид кремнію	0,9%	2%	2%
неорганічний носій (діаметр 0,1-1 мм), наприклад, CaCO ₃ або SiO ₂	99,0%	93%	83%

Активний інгредієнт розчиняють в метиленхлориді, розчин розпиляють на носій та розчинник потім випарюють in vacuo.

F5. Покриті гранули	a)	b)	c)
активний інгредієнт	0,1%	5%	15%
поліетиленгліколь MW 200	1,0%	2%	3%
високодисперсний діоксид кремнію	0,9%	1%	2%
неорганічний носій (діаметр 0,1-1 мм), наприклад, CaCO ₃ або SiO ₂	98,0%	92%	80%

20

Тонко подрібнений активний інгредієнт наносять однорідно в мішалці на носій, зволожений поліетиленгліколем. Таким чином, одержують непилоподібні покриті гранули.

F6. Екструдовані гранули	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	0,1%	3%	5%	15%
лігносульфонат натрію	1,5%	2%	3%	4%
карбоксиметилцелюлоза	1,4%	2%	2%	2%
каолін	97,0%	93%	90%	79%

Активний інгредієнт змішують та подрібнюють з допоміжними засобами, та суміш зволожують водою. Одержану суміш екструдують, а потім висушують в потоці повітря.

F7. Гранули, що диспергуються у воді	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	5%	10%	40%	90%
лігносульфонат натрію	20%	20%	15%	7%
дибутилнафталінсульфонат	5%	5%	4%	2%
гуміарабік	2%	1%	1%	1%
діатомова земля	20%	30%	5%	-
сульфат натрію	-	4%	5%	-
каолін	48%	30%	30%	-

5

Активний інгредієнт змішують та подрібнюють з допоміжними засобами, та суміш зволожують водою. Одержану суміш екструдують, а потім висушують в потоці повітря.

F8. Дуст	a)	b)	c)
активний інгредієнт	0,1%	1%	5%
тальк	39,9%	49%	35%
каолін	60,0%	50%	60%

10

Готові до застосування дуст одержують шляхом змішування активного інгредієнта з носіями та подрібнення суміші у придатному млині.

F9. Концентрати суспензій	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	3%	10%	25%	50%
пропіленгліколь	5%	5%	5%	5%
полігліколевий етер нонілфенолу (15 моль етиленоксиду)	-	1%	2%	-
лігносульфонат натрію	3%	3%	7%	6%
гетерополісахарид (ксантан)	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
1,2-бензизотіазолін-3-он	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
емульсія силіконового масла	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%
вода	88%	80%	60%	38%

15

Тонко подрібнений активний інгредієнт безпосередньо змішують з допоміжними засобами з одержанням концентрату суспензій, з якого можна одержати суспензії будь-якої бажаної концентрації шляхом розрідження водою.

Застосування у якості гербіцидів - культури корисних рослин, бур'яни, норми внесення тощо

20

У додатковому аспекті даний винахід передбачає спосіб контролю бур'янів (наприклад, однодольних, таких як трав'янисті бур'яни) в культурах корисних рослин, який включає застосування сполуки формули (I) або гербіцидної композиції, що містить таку сполуку, щодо бур'янів, та/або до рослин, та/або щодо місця їхнього зростання.

25

У додатковому аспекті даний винахід передбачає гербіцидну композицію, зокрема, для застосування в способі контролю бур'янів (наприклад, однодольних, таких як трав'янисті бур'яни) в культурах корисних рослин, що містить сполуку формули (I), як визначено у даному документі (наприклад, її гербіцидно ефективну кількість), та агрохімічно прийнятний носій, розріджувач та/або розчинник.

В усіх аспектах винаходу сполука формули (I) необов'язково присутня (наприклад, де хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

30

В одному варіанті здійснення гербіцидна композиція також містить один або декілька додаткових гербіцидів, наприклад, у якості партнера(партнерів) суміші для сполуки формули (I)

та/або антидоту. Див. розділ комбінації та суміші у даному документі для більш детальних прикладів таких.

В усіх аспектах винаходу (наприклад, в способах застосування згідно з винаходом) культури корисних рослин, наприклад, на яких або в яких або на місці зростання яких можна використовувати сполуки або композиції згідно з винаходом, включають в себе (наприклад, являють собою), зокрема, зернові (наприклад, відмінні від вівса зернові, зокрема, відмінні від вівса, відмінні від сорго, відмінні від проса зернові, більш конкретно пшеницю, ячмінь, жито та/або тритикале), рис, кукурудзу (маїс), цукрову тростину, бобові культури [переважно сою, арахіс та/або зернобобові культури; більш переважно сою; при цьому, як правило, зернобобові культури включають в себе зрілу квасолю (наприклад, квасолю багатоцвітну або зернову, або звичайну, яка являє собою *Phaseolus vulgaris*, або боби мунг, які являють собою *Vigna radiata*), нут, вігну (тобто коров'ячий горох, *Vigna unguiculata*), сочевицю, зрілі кормові боби та/або зрілий горох, такий як горох городній], бавовник, рапс (зокрема, олійний рапс або канолу), соняшник, льон звичайний, цукровий буряк, кормовий буряк, картоплю, овочеві культури (переважно дводольні овочеві культури), льон, тютюн, багаторічні культури (такі як ялинки, маслини та/або оливкові дерева, олійні пальми, каву або виноград) та/або фруктові культури (зокрема, дводольну та/або широколисту фруктову культуру, та/або особливо зерняткову фруктову культуру, кісточкову фруктову культуру, чагарникову фруктову культуру, цитрусову фруктову культуру, ананас, банан та/або суницю).

Переважно, в усіх аспектах згідно з винаходом культури корисних рослин, наприклад, на яких або в яких або на місці зростання яких можна використовувати сполуки або композиції згідно з винаходом, включають в себе (наприклад, являють собою), зокрема, зернові (наприклад, відмінні від вівса зернові, зокрема, відмінні від вівса, відмінні від сорго, відмінні від проса зернові, більш конкретно пшеницю, ячмінь, жито та/або тритикале), рис, кукурудзу (маїс), цукрову тростину, бобові культури [переважно сою, арахіс та/або зернобобові культури; (більш переважно сою)], бавовник, рапс (зокрема, олійний рапс або канолу), соняшник, льон звичайний, цукровий буряк, кормовий буряк, картоплю та/або овочеві культури (переважно дводольні овочеві культури).

Більш переважно, в усіх аспектах згідно з винаходом культури корисних рослин, наприклад, на яких або в яких або на місці зростання яких можна використовувати сполуки або композиції згідно з винаходом, включають в себе (наприклад, являють собою) пшеницю (наприклад, озиму пшеницю, ярову пшеницю або пшеницю тверду), ячмінь (наприклад, озимий або яровий ячмінь), жито, тритикале, цукрову тростину, бобові культури [переважно сою, арахіс та/або зернобобові культури; (більш переважно сою)], бавовник, рапс (зокрема, олійний рапс або канолу), соняшник, льон звичайний, цукровий буряк, кормовий буряк, картоплю та/або овочеві культури (переважно дводольні овочеві культури).

Ще більш переважно, в усіх аспектах згідно з винаходом культури корисних рослин, наприклад, на яких або в яких або на місці зростання яких можна використовувати сполуки або композиції згідно з винаходом, включають в себе (наприклад, являють собою) бобові культури [переважно сою, арахіс та/або зернобобові культури; більш переважно сою; при цьому, як правило, зернобобові культури включають в себе зрілу квасолю (наприклад, квасолю багатоцвітну або зернову, або звичайну, яка являє собою *Phaseolus vulgaris*, або боби мунг, які являють собою *Vigna radiata*), нут, вігну (тобто коров'ячий горох, *Vigna unguiculata*), сочевицю, зрілі кормові боби та/або зрілий горох, такий як горох городній], бавовник, рапс (зокрема, олійний рапс або канолу), соняшник, цукровий буряк, кормовий буряк, картоплю та/або овочеві культури (переважно дводольні овочеві культури).

Вираз "культури" слід також розуміти як ті, що включають культури, яким була надана витривалість до гербіцидів або класів гербіцидів (наприклад, інгібіторів ALS, GS, EPSPS, PPO та HPPD, та/або 2,4-D, або дикамби) в результаті загальноприйнятих способів селекції або генної інженерії. Приклади культур, яким була надана витривалість, наприклад, до імідазолінонів (які є інгібіторами ALS), таких як імазамокс, традиційними способами селекції, включають в себе суріпицю Clearfield® (канолу), та/або пшеницю Clearfield®, та/або рис Clearfield® (всі від BASF). Приклади культур, яким була надана витривалість до гербіцидів за допомогою способів генної інженерії, включають в себе, наприклад, стійкі до гліфосату або стійкі до глюфосинату сорти маїсу або сої, зокрема, комерційно доступні під торговою маркою RoundupReady® або RoundupReady® 2 (обидва від Monsanto, обидва стійкі до гліфосату) або LibertyLink® (від Bayer, стійкі до глюфосинату). Також відомий стійкий до глюфосинату рис (LibertyLink®).

Інші культури корисних рослин включають в себе витривалу до 2,4-D сою, наприклад, сою, генетично модифіковану з витривалістю до гербіциду 2,4-D, або витривалу до дикамби сою, наприклад, сою, генетично модифіковану з витривалістю до гербіциду дикамба. Такі витривалі

до 2,4-D або витривалі до дикамби соєві культури також можуть бути, зокрема, витривалими до гліфосату або глүфосинату. Наприклад, культури корисних рослин включають в себе сорти сої, що характеризуються ознакою витривалості до дикамби, об'єднаною ("пакетованою") з ознакою витривалості до гліфосату так, що такі сорти сої характеризуються витривалістю до гербіцидів гліфосат та дикамба (наприклад, сорти сої Genuity® Roundup Ready® 2 Xtend, на даний момент розроблені Monsanto).

Культури також слід розуміти як такі, яким була надана стійкість до шкідливих комах за допомогою способів генної інженерії, наприклад, маїс Bt (стійкий до метелика кукурудзяного), бавовник Bt (стійкий до довгоносіка бавовняного), а також картопля Bt (стійка до колорадського жука). Прикладами маїсу Bt є гібриди маїсу Bt-176 від NK® (Syngenta Seeds). Токсин Bt являє собою білок, який в природі продукується ґрунтовою бактерією *Bacillus thuringiensis*. Приклади токсинів та трансгенних рослин, здатних синтезувати такі токсини, описані в EP-A-451878, EP-A-374753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 і EP-A-427529. Приклади трансгенних рослин, які містять один або декілька генів, які кодують інсектицидну стійкість та експресують один або декілька токсинів, являють собою KnockOut® (маїс), Yield Gard® (маїс), NuCOTIN33B® (бавовник), Bollgard® (бавовник), NewLeaf® (сорти картоплі), NatureGard® та Protexcta®. Рослинні культури та їхній насіннєвий матеріал можуть бути стійкими до гербіцидів та в той самий час також до поїдання комахами ("пакетовані" трансгенні об'єкти). Насіння, наприклад, може мати здатність експресувати інсектицидно активний білок Cry3 та в той самий час бути витривалим до гліфосату. Вираз "культури" слід розуміти як також ті, що включають культури, одержані завдяки традиційним способам селекції або генної інженерії, які містять так звані вихідні ознаки (наприклад, поліпшений смак, стабільність при зберіганні, вміст поживних речовин).

В усіх аспектах винаходу бур'яни, наприклад, що підлягають контролю та/або інгібуванню росту, можуть бути або однодольними (наприклад, трав'янистими), або дводольними бур'янами. Переважно бур'яни, наприклад, що підлягають контролю та/або інгібуванню росту, включають або являють собою однодольні бур'яни, більш переважно трав'янисті однодольні бур'яни.

В усіх аспектах винаходу, як правило, однодольні (переважно трав'янисті) бур'яни, наприклад, що підлягають контролю та/або інгібуванню росту, включають (наприклад, являють собою) бур'яни з роду *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiararia*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus* (під осок), *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Fimbristylis* (під осок), *Juncus* (під тростин), *Leptochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus* (під осок), *Setaria* та/або *Sorghum*; зокрема, *Alopecurus myosuroides* (ALOMY, українська назва "лісохвіст мишохвостиковий"), *Apera spica-venti*, *Avena fatua* (AVEFA, українська назва "дикі види вівса"), *Avena ludoviciana*, *Avena sterilis*, *Avena sativa* (українська назва "види вівса" (самосівні)), *Brachiararia decumbens*, *Brachiararia plantaginina*, *Bromus tectorum*, *Digitaria horizontalis*, *Digitaria insularis*, *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (українська назва "плоскуха звичайна", ECHCG), *Echinochloa oryzoides*, *Echinochloa colona* або *colonum*, *Eleusine indica*, *Eriochloa villosa* (українська назва "шерстяк волохатий"), *Leptochloa chinensis*, *Leptochloa panicoides*, *Lolium perenne* (LOLPE, українська назва "райграс пасовищний"), *Lolium multiflorum* (LOLMU, українська назва "райграс італійський"), *Lolium persicum* (українська назва "плевел перський"), *Lolium rigidum*, *Panicum miliaceum* (українська назва "дике просо звичайне"), *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Poa annua* (POAAN, українська назва "тонконіг однорічний"), *Scirpus maritimus*, *Scirpus juncoideis*, *Setaria viridis* (SETVI, українська назва "мишій зелений"), *Setaria faberi* (SETFA, українська назва "лісохвіст високий"), *Setaria glauca*, *Setaria lutescens* (українська назва "мишій жовтий"), *Sorghum bicolor*, та/або *Sorghum halepense* (українська назва "джонсонова трава"); та/або, зокрема, *Brachiararia platyphylla* (BRAPP), *Panicum dichotomiflorum* (PANDI) та/або *Sorghum vulgare*. У якості альтернативи або додатково, однодольні (переважно трав'янисті) бур'яни, наприклад, що підлягають контролю та/або інгібуванню росту, включають в себе бур'яни-самосів кукурудзи (самосів маїсу).

Згідно з одним переважним варіантом здійснення всіх аспектів винаходу однодольні бур'яни, наприклад, що підлягають контролю та/або інгібуванню росту, є трав'янистими однодольними бур'янами; у цьому випадку вони, як правило, включають в себе (наприклад, являють собою) бур'яни з родів *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiararia*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Setaria* та/або *Sorghum*. У якості альтернативи або додатково, однодольні (переважно трав'янисті) бур'яни, наприклад, що підлягають контролю та/або інгібуванню росту, включають в себе бур'яни-самосів кукурудзи (самосів маїсу).

Згідно з одним переважним варіантом здійснення всіх аспектів винаходу трав'янисті однодольні бур'яни, наприклад, що підлягають контролю та/або інгібуванню росту, є

“вегетуючими в теплий сезон” (вегетуючими в теплому кліматі) трав'янистими бур'янами; у цьому випадку вони, переважно, включають в себе (наприклад, являють собою) бур'яни з родів *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Rottboellia*, *Setaria* та/або *Sorghum*. У якості альтернативи або додатково, трав'янисті однодольні бур'яни, наприклад, що підлягають контролю та/або інгібуванню росту, включають в себе бур'яни-самосів кукурудзи (самосів маїсу). Більш переважно, трав'янисті однодольні бур'яни, наприклад, що підлягають контролю та/або інгібуванню росту, є “вегетуючими в теплий сезон” (вегетуючими в теплому кліматі) трав'янистими бур'янами, що включають в себе (наприклад, що являють собою) бур'яни з родів *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Panicum*, *Setaria* та/або *Sorghum*; та/або трав'янисті однодольні бур'яни, наприклад, що підлягають контролю та/або інгібуванню росту, включають в себе бур'яни-самосів кукурудзи (самосів маїсу).

Згідно з іншим конкретним варіантом здійснення всіх аспектів винаходу трав'янисті однодольні бур'яни, наприклад, що підлягають контролю та/або інгібуванню росту, є “вегетуючими в холодний сезон” (вегетуючими в холодному кліматі) трав'янистими бур'янами; в цьому випадку вони, як правило, включають в себе (наприклад, являють собою) бур'яни з родів *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Bromus*, *Lolium* та/або *Poa*.

Для відмінних від вівса зернових культур, таких як пшениця та/або ячмінь, переважним є контроль та/або інгібування росту бур'янів з родів *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, особливо, *Avena fatua*, *Bromus*, *Lolium*, *Phalaris* та/або *Setaria*; зокрема, *Alopecurus*, *Avena* (особливо, *Avena fatua*), *Lolium* та/або *Setaria* (особливо, *Setaria viridis*, *Setaria lutescens*, *Setaria faberi* та/або *Setaria glauca*).

В усіх аспектах винаходу згідно з конкретним варіантом здійснення бур'яни, наприклад, що підлягають контролю та/або інгібуванню росту, наприклад, шляхом застосування сполуки формули (I), можуть являти собою трав'янисті однодольні бур'яни (наприклад, бур'яни *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Setaria* та/або *Sorghum*),

- які є стійкими до одного або декількох гербіцидів-інгібіторів АССази (АССаза = ацетилкофермент А карбоксилаза), вибраних із групи, що складається з піноксадену, клодинафоп-пропаргілу, феноксапроп-Р-етилу, диклофоп-метилу, флуазифоп-Р-бутилу, галоксифоп-Р-метилу, квізалофоп-Р-етилу, пропаквізафопу, цигалофоп-бутилу, клетодиму, сетоксидиму, циклоксидиму, тралоксидиму та бутроксидиму;

- та/або які є стійкими до гліфосату;

- та/або які є стійкими до одного або декількох гербіцидів-інгібіторів ALS (ALS = ацетолактатсинтази), наприклад, одного або декількох гербіцидів на основі сульфонілсечовини (наприклад, йодсульфурон-метилу, мезосульфурон-метилу, трибенурон-метилу, триасульфурону, просульфурону, сульфосульфурону, піразосульфурон-етилу, бенсульфурон-метилу, нікосульфурону, флазасульфурону, іофенсульфурону, метсульфурон-метилу або будь-якого іншого гербіциду на основі сульфонілсечовини, розкритого в The Pesticide Manual, 15th edition, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Protection Council), та/або одного або декількох гербіцидів на основі триазолопіримідину (наприклад, флорасуламу, піроксуламу або пеноксуламу), та/або одного або декількох гербіцидів на основі піримідиніл-(тіо або окси)-бензоату (наприклад, біспірибак-натрію або пірифталіду), та/або одного або декількох гербіцидів на основі сульфоніламінокарбонілтриазолінону (наприклад, тіенкарбазон-метилу, пропоксикарбазон-натрію або флукарбазон-натрію), та/або одного або декількох імідазолінонових гербіцидів (наприклад, імазамоксу).

Такі стійкі (зокрема, стійкі до інгібітору АССази, стійкі к гліфосату та/або стійкі до інгібітору ALS) трав'янисті бур'яни можуть більш конкретно включати в себе *Alopecurus myosuroides*, *Apera spica-venti*, *Avena fatua*, *Avena sterilis*, *Brachiaria decumbens*, *Brachiaria plantaginea*, *Digitaria horizontalis*, *Digitaria insularis*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa colona*, *Echinochloa crus-galli*, *Eleusine indica*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Lolium perenne*, *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Setaria viridis*, *Setaria faberi*, *Setaria glauca* та/або *Sorghum halepense*.

В ще більш конкретному варіанті здійснення винаходу сполука формули (I) може застосовуватися щодо трав'янистих однодольних бур'янів (наприклад, вибраних з одного вищевказаного переліку(переліків) трав'янистих бур'янів),

- (a1) які є стійкими до одного або декількох гербіцидів-інгібіторів АССази (наприклад, вибраних з вищевказаного переліку гербіцидів-інгібіторів АССази) щонайменше частково шляхом мутації (наприклад, заміни) однієї або декількох амінокислот в сайті-мішені АССази в бур'яні (наприклад, див. S.B. Powles and Qin Yu, “Evolution in Action: Plants Resistant to

Herbicides”, Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, pp. 317-347, наприклад, див. сторінки 325-327 в ньому, зокрема, таблицю 3, включену в даний документ шляхом посилення, для прикладів таких стійких бур'янів та/або амінокислотних замін); та/або

5 (a2) які є стійкими до гліфосату щонайменше частково шляхом мутації (наприклад, заміни однієї або декількох амінокислот в сайті-мішені EPSPS, на який націлений гліфосат, в бур'яні (наприклад, див. вищевказаний S.B. Powles and Qin Yu article, pp. 327-329); та/або

10 (a3) які є стійкими до одного або декількох гербіцидів-інгібіторів ALS (наприклад, вибраних з вищевказаного переліку гербіцидів-інгібіторів ALS) щонайменше частково шляхом мутації (наприклад, заміни однієї або декількох амінокислот в сайті-мішені ALS в бур'яні (наприклад, див. S.B. Powles and Qin Yu, “Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides”, Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, pp. 317-347, наприклад, див. сторінки 322-324 в ньому, зокрема, таблицю 2, включену в даний документ шляхом посилення, для прикладів таких стійких бур'янів та/або амінокислотних замін); та/або

15 (b) які є стійкими до одного або декількох гербіцидів-інгібіторів ACCази (наприклад, вибраних з вищевказаного переліку), та/або гліфосату, та/або одного або декількох гербіцидів-інгібіторів ALS (наприклад, вибраних з вищевказаного переліку); щонайменше частково шляхом гербіцидної стійкості метаболічного типу, наприклад, щонайменше частково шляхом опосередкованого цитохромом P450 гербіцидного метаболізму (див., наприклад, S.B. Powles and Qin Yu, “Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides”, Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, pp. 20 317-347, наприклад, див. таблицю 4 на сторінці 328 в ньому, включену в даний документ шляхом посилення, для прикладів таких стійких бур'янів).

Як правило, дводольні бур'яни, наприклад, що підлягають контролю, включають (наприклад, являють собою) *Abutilon*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Nasturtium*, *Polygonum*, *Sida*, *Sinapsis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Viola*, *Veronica* та/або *Xanthium*.

25 Посівні площі та/або місце зростання (наприклад, бур'янів та/або культур корисних рослин) слід розуміти як ті, що включають землю, де культури рослин вже зростають, а також землю, призначену для посіву цих культур рослин.

В усіх аспектах винаходу норма внесення (як правило, щодо бур'янів, та/або до культур корисних рослин, та/або щодо місця їхнього зростання) сполуки формули (I) (яка необов'язково 30 може бути її агрохімічно прийнятною сіллю), як правило, складає від 1 до 2000 г сполуки формули (I) на гектар (га) (вимірної як відмінна від сольової форми сполука, тобто не враховуючи вагу будь-якого зв'язаного протиіона(ів) солі), зокрема, від 5 до 1000 г/га, або від 5 до 500 г/га, або від 10 до 500 г/га, переважно від 10 до 400 г/га, або від 20 до 300 г/га сполуки формули (I) (вимірної як відмінна від сольової форми сполука, тобто не враховуючи вагу будь- 35 якого зв'язаного протиіона(ів) солі). Згідно з переважним варіантом здійснення вищезгадані норми внесення відносяться до післясходового внесення сполуки формули (I) (яка необов'язково може бути її агрохімічно прийнятною сіллю).

В усіх аспектах винаходу сполука формули (I) може бути застосована (як правило, щодо бур'янів, та/або щодо культур корисних рослин, та/або щодо місця їхнього зростання) в до- 40 та/або в післясходовий період, але переважно застосована в післясходовий період.

Інші можливі застосування, наприклад, можливі інсектицидні та/або акарицидні застосування

Основним застосуванням та спрямованістю сполук формули (I) згідно з винаходом є їхнє гербіцидне застосування. Однак, щонайменше деякі зі сполук формули (I) можуть 45 характеризуватися активністю щодо одного або декількох типів шкідника (зокрема, шкідників, асоційованих з сільським господарством та/або зберіганням харчових продуктів). Наприклад, щонайменше деякі зі сполук формули (I) можуть характеризуватися щонайменше деякою інсектицидною, акарицидною, молюскоцидною та/або нематодичною активністю.

Щонайменше деякі зі сполук формули (I) можуть характеризуватися активністю щодо 50 (та/або можуть допомагати контролювати та/або боротися) комах-шкідників, таких як один або декілька з: *Coleoptera*, *Dictyoptera*, *Diptera*, *Hemiptera* (у тому числі *Homoptera*), *Hymenoptera*, *Isoptera*, *Lepidoptera*, *Orthoptera*, *Siphonaptera* та/або *Thysanoptera*.

Щонайменше деякі зі сполук формули (I) можуть характеризуватися активністю щодо 55 (та/або можуть допомагати контролювати та/або боротися) кліщів-шкідників та/або шкідників з ряду *Acarina*, таких як один або декілька з: *Acalitus* spp, *Aculus* spp, *Acaricalus* spp, *Aceria* spp, *Acarus* siro, *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia* spp, *Calipitimerus* spp., *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Dermatophagoides* spp, *Eotetranychus* spp, *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp, *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Olygonychus* spp, *Ornithodoros* spp., *Polyphagotarsonus latus*, *Panonychus* spp., *Phyllocoptruta oleivora*, *Phytonemus*

spp, Polyphagotarsonemus spp, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Steneotarsonemus spp, Tarsonemus spp. та/або Tetranychus spp.

Щонайменше деякі зі сполук формули (I) можуть характеризуватися активністю щодо (та/або можуть допомагати контролювати та/або боротися) інших (тобто відмінних від комах, відмінних від кліща) безхребетних шкідників, наприклад, нематодних та/або моллюскових шкідників.

Комахи, кліщі, нематоди та/або моллюски далі збірним поняттям називають шкідники.

Приклади видів шкідників, по відношенню до яких та/або на яких сполуки формули (I) можуть бути випробувані та/або застосовувані, включають в себе один або декілька з: Myzus spp., такий як Myzus persicae (попелиця), Aphis spp., такий як Aphis gossypii (попелиця) або Aphis fabae (попелиця), Lygus spp. (клопи-спінняки), Dysdercus spp. (клопи-спінняки), Nilaparvata lugens (свинуха), Nephotettix cincticeps (цикадка), Nezara spp. (клопи-щитники), Euschistus spp. (клопи-щитники), Leptocoris spp. (клопи-щитники), Frankliniella occidentalis (трипс), Thrips spp. (трипси), Leptinotarsa decemlineata (колорадський жук), Anthonomus grandis (довгоносик бавовняний), Aonidiella spp. (щитівки), Trialeurodes spp. (білокрилки), Bemisia tabaci (білокрилка), Ostrinia nubilalis (кукурудзяний метелик), Spodoptera littoralis (гусениця совки), Heliothis virescens (гусениця тютюнової листовійки), Helicoverpa armigera (коробковий черв'як), Helicoverpa zea (коробковий черв'як), Sylepta derogata (бавовняна листовійка), Pieris brassicae (білянка), Plutella xylostella (міль капустяна), Agrotis spp. (гусениця озимої совки), Chilo suppressalis (рисовий стебловий свердлувальник), Locusta migratoria (сапана), Chortiocetes terminifera (сапана), Diabrotica spp. (види блішки довговусої), Panonychus ulmi (кліщ червоний плодовий), Panonychus citri (кліщик червоний цитрусовий), Tetranychus spp., такий як Tetranychus urticae (кліщик павутинний двокрапковий) або Tetranychus cinnabarinus (кліщ червоний павутинний), Phyllocoptuta oleivora (цитрусовий іржастий кліщ), Polyphagotarsonemus latus (широкий кліщ), Brevipalpus spp. (домові кліщі), Voophilus microplus (кліщ кільчастий), Dermacentor variabilis (іксодовий кліщ мінливий), Ctenocephalides felis (блоха котяча), Liriomyza spp. (листовий мінер), Musca domestica (муха кімнатна), Aedes aegypti (комар), Anopheles spp. (комарі), Culex spp. (комарі), Lucilia spp. (падальні мухи), Blattella germanica (тарган), Periplaneta americana (тарган), Blatta orientalis (тарган), терміти сімейств Mastotermitidae (наприклад, Mastotermes spp.), Kalotermitidae (наприклад, Neotermes spp.), Rhinotermitidae (наприклад, Coptotermes formosanus, Reticulitermes flavipes, R. speratu, R. virginicus, R. hesperus або R. santonensis) або Termitidae (наприклад, Globitermes sulfureus), Solenopsis geminata (вогняна мураха), Monomorium pharaonis (фараонова мураха), Damalinia spp. або Linognathus spp. (воші, що кусають, або воші, що смокчуть), Meloidogyne spp. (бульбочкові нематоди), Globodera spp. або Heterodera spp. (цистоутворюючі нематоди), Pratylenchus spp. (нематоди, що ранять), Rhodopholus spp. (бананові земляні нематоди), Tylenchulus spp. (цитрусові нематоди), Haemonchus contortus (гемонхус), Caenorhabditis elegans (оцтова нематода), Trichostrongylus spp. (гастроінтестинальні нематоди) або Deroceras reticulatum (слизняк).

Комбінації та суміші

У додатковому аспекті даний винахід передбачає гербіцидну композицію, наприклад, для застосування в способі контролю бур'янів (наприклад, однодольних, таких як трав'янисті бур'яни) в культурах корисних рослин, що містить сполуку формули (I), як визначено у даному документі (наприклад, її гербіцидно ефективну кількість), та агрохімічно прийнятний носій, розріджувач та/або розчинник, а також містить один або декілька додаткових гербіцидів та/або антидот.

В усіх аспектах винаходу сполука формули (I) необов'язково присутня (наприклад, де хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

Приклади таких сумішей/композицій, що містять один або декілька додаткових гербіцидів та/або антидот, наступні.

Сполуки формули (I) згідно з винаходом можуть застосовуватися в комбінації з одним або декількома додатковими гербіцидами, наприклад, у якості партнера(ів) суміші для сполуки формули (I). Переважно, у цих сумішах (зокрема, в конкретних сумішах, розкритих нижче) сполука формули (I) являє собою одну з цих сполук, наведених в таблицях 1-25 або 26, або 27, та/або одну з наведених у якості прикладу сполук (наприклад, A-1 - A-18 або A-19 - A-41, або P-3 - P-7), розкритих у даному документі, наприклад, нижче.

Зокрема, розкриті наступні суміші сполуки формули (I) з одним або декількома додатковими гербіцидами:

сполука формули I + ацетохлор, сполука формули I + ацифлуорфен, сполука формули I + ацифлуорфен-натрій, сполука формули I + аклоніфен, сполука формули I + акролеїн, сполука формули I + алахлор, сполука формули I + алоксидим, сполука формули I + аліловий спирт,

сполука формули I + аметрин, сполука формули I + амікарбазон, сполука формули I +
 амідосульфурон, сполука формули I + амінопіралід, сполука формули I + амітрол, сполука
 формули I + амонію сульфамат, сполука формули I + анілофос, сполука формули I + асулам,
 5 сполука формули I + атратон, сполука формули I + атразин, сполука формули I +
 азимсульфурон, сполука формули I + ВСРС, сполука формули I + бефлбутамід, сполука
 формули I + беназолін, сполука формули I + бенфлуралін, сполука формули I + бенфуресат,
 сполука формули I + бенсульфурон, сполука формули I + бенсульфурон-метил, сполука
 формули I + бенсулід, сполука формули I + бентазон, сполука формули I + бензфендизон,
 10 сполука формули I + бензобіциклон, сполука формули I + бензофенап, сполука формули I +
 біфенокс, сполука формули I + біланафос, сполука формули I + біспірибак, сполука формули I +
 біспірибак-натрій, сполука формули I + боракс, сполука формули I + бромацил, сполука
 формули I + бромбутид, сполука формули I + бромоксиніл, сполука формули I + бромоксиніл
 гептаноат, сполука формули I + бромоксиніл октаноат, сполука формули I + бромоксиніл
 15 гептаноат + бромоксиніл октаноат, сполука формули I + бутахлор, сполука формули I +
 бутафенацил, сполука формули I + бутаміфос, сполука формули I + бутралін, сполука формули
 I + бутроксидим, сполука формули I + бутилат, сполука формули I + какодилова кислота,
 сполука формули I + кальцію хлорат, сполука формули I + кафенстрол, сполука формули I +
 карбетамід, сполука формули I + карфентразон, сполука формули I + карфентразон-етил,
 20 сполука формули I + CDEA, сполука формули I + CEPС, сполука формули I + хлорансулам,
 сполука формули I + хлорансулам-метил, сполука формули I + хлорфлуренол, сполука
 формули I + хлорфлуренол-метил, сполука формули I + хлоридазон, сполука формули I +
 хлоримурон, сполука формули I + хлоримурон-етил, сполука формули I + хлороцтова кислота,
 сполука формули I + хлоротолурон, сполука формули I + хлорпрофам, сполука формули I +
 25 хлорсульфурон, сполука формули I + хлортал, сполука формули I + хлортал-диметил, сполука
 формули I + цинідон-етил, сполука формули I + цинметилін, сполука формули I +
 циносульфурон, сполука формули I + цисанілід, сполука формули I + клетодим, сполука
 формули I + клодинафоп, сполука формули I + клодинафоп-пропаргіл, сполука формули I +
 кломазон, сполука формули I + кломепроп, сполука формули I + клопіралід, сполука формули I
 + клорансулам, сполука формули I + клорансулам-метил, сполука формули I + СМА, сполука
 30 формули I + 4-CPB, сполука формули I + CPMF, сполука формули I + 4-CPP, сполука формули I
 + CPPC, сполука формули I + крезол, сполука формули I + кумілурун, сполука формули I +
 ціанамід, сполука формули I + ціаназин, сполука формули I + циклоат, сполука формули I +
 циклосульфамурон, сполука формули I + циклоксидим, сполука формули I + цигалофоп,
 35 сполука формули I + цигалофоп-бутил, сполука формули I + 2,4-D, сполука формули I + 2,4-D-
 диметиламоній, сполука формули I + 2,4-D-2-етилгексил, сполука формули I + холінова сіль 2,4-
 D (див., наприклад, приклади 2 та 3 з WO2010/123871A1), сполука формули I + 2,4-D + гліфосат,
 сполука формули I + 2,4-D-диметиламоній + гліфосат, сполука формули I + 2,4-D-2-етилгексил +
 гліфосат, сполука формули I + холінова сіль 2,4-D + гліфосат (див., наприклад, приклади 2 та 3
 з WO2010/123871A1), сполука формули I + 3,4-DA, сполука формули I + даїмурун, сполука
 40 формули I + далапон, сполука формули I + дазомет, сполука формули I + 2,4-DB, сполука
 формули I + 3,4-DB, сполука формули I + 2,4-DEB, сполука формули I + десмедифам, сполука
 формули I + диамба, сполука формули I + диамба-диметиламоній, сполука формули I +
 диамба-калій, сполука формули I + диамба-натрій, сполука формули I + диамба-
 диглікольамін, сполука формули I + N,N-біс-[амінопропіл]метиламінова сіль диамби (див.,
 45 наприклад, US2012/0184434A1), сполука формули I + диамба + гліфосат, сполука формули I +
 диамба-диметиламоній + гліфосат, сполука формули I + диамба-калій + гліфосат, сполука
 формули I + диамба-натрій + гліфосат, сполука формули I + диамба-диглікольамін + гліфосат,
 сполука формули I + N,N-біс-[амінопропіл]метиламінова сіль диамби + гліфосат, сполука
 формули I + дихлобеніл, сполука формули I + орто-дихлорбензол, сполука формули I + пара-
 50 дихлорбензол, сполука формули I + дихлорпроп, сполука формули I + дихлорпроп-Р, сполука
 формули I + диклофоп, сполука формули I + диклофоп-метил, сполука формули I + диклосулам,
 сполука формули I + дифензокват, сполука формули I + дифензокват метилсульфат, сполука
 формули I + дифлуфенікан, сполука формули I + дифлуфензопір, сполука формули I +
 димефурон, сполука формули I + димепіперат, сполука формули I + диметахлор, сполука
 55 формули I + диметаметрин, сполука формули I + диметенамід, сполука формули I +
 диметенамід-Р, сполука формули I + диметипін, сполука формули I + диметиларсинова кислота,
 сполука формули I + динітрамін, сполука формули I + динотерб, сполука формули I +
 дифенамід, сполука формули I + дикват, сполука формули I + дикват дибромід, сполука
 формули I + дітіопір, сполука формули I + діурун, сполука формули I + DNOC, сполука
 60 формули I + 3,4-DP, сполука формули I + DSMA, сполука формули I + EBEP, сполука формули I

+ ендотал, сполука формули I + EPTC, сполука формули I + еспрокарб, сполука формули I + еталфлуралін, сполука формули I + етаметсульфурон, сполука формули I + етаметсульфурон-метил, сполука формули I + етофумесат, сполука формули I + етоксифен, сполука формули I + етоксисульфурон, сполука формули I + етобензанід, сполука формули (I) + феноксапроп, сполука формули (I) + феноксапроп-етил, сполука формули I + феноксапроп-Р, сполука формули I + феноксапроп-Р-етил, сполука формули I + феноксасульфурон (реєстраційний № CAS 639826-16-7), сполука формули I + фентразамід, сполука формули I + сульфат заліза, сполука формули I + флампроп-М, сполука формули I + флазасульфурон, сполука формули I + флорасулам, сполука формули I + флуазифоп, сполука формули I + флуазифоп-бутил, сполука формули I + флуазифоп-Р, сполука формули I + флуазифоп-Р-бутил, сполука формули I + флукарбазон, сполука формули I + флукарбазон-натрій, сполука формули I + флуцетосульфурон, сполука формули I + флухлоралін, сполука формули I + флуфенацет, сполука формули I + флуфенпір, сполука формули I + флуфенпір-етил, сполука формули I + флуметсулам, сполука формули I + флуміоксазин, сполука формули I + флуометурон, сполука формули I + флуороглікофен, сполука формули I + флуороглікофен-етил, сполука формули I + флупропанат, сполука формули I + флупірсульфурон, сполука формули I + флупірсульфурон-метил-натрій, сполука формули I + флуренол, сполука формули I + флуридон, сполука формули I + флуорохлоридон, сполука формули I + флуороксіпір, сполука формули I + флуороксіпір-метил, сполука формули I + флуороксіпір-бутометил, сполука формули I + флуртамон, сполука формули I + флутіацет, сполука формули I + флутіацет-метил, сполука формули I + фомесафен, сполука формули I + форамсульфурон, сполука формули I + фосамін, сполука формули I + глуфосинат, сполука формули I + глуфосинат-амоній, сполука формули I + глуфосинат-Р, сполука формули I + гліфосат, сполука формули I + гліфосат-діамоній, сполука формули I + гліфосат-ізопропіламоній, сполука формули I + гліфосат-калій, сполука формули I + галосульфурон, сполука формули I + галосульфурон-метил, сполука формули I + галоксифоп, сполука формули I + галоксифоп-Р, сполука формули (I) + галоксифоп-метил, сполука формули (I) + галоксифоп-Р-метил, сполука формули I + HC-252, сполука формули I + гексазинон, сполука формули I + імазаметабенз, сполука формули I + імазаметабенз-метил, сполука формули I + імазамокс, сполука формули I + імазапік, сполука формули I + імазапір, сполука формули I + імазаквін, сполука формули I + імазетапір, сполука формули I + імазосульфурон, сполука формули I + інданофан, сполука формули I + метилйодид, сполука формули I + йодосульфурон, сполука формули I + йодосульфурон-метил-натрій, сполука формули I + іоксиніл, сполука формули I + іпфенкарбазон (реєстраційний № CAS 212201-70-2), сполука формули I + ізопротурон, сполука формули I + ізоурон, сполука формули I + ізоксабен, сполука формули I + ізоксахлортол, сполука формули I + ізоксафлутол, сполука формули I + карбутилат, сполука формули I + лактофен, сполука формули I + ленацил, сполука формули I + лінурон, сполука формули I + MAA, сполука формули I + MAMA, сполука формули I + MCPA, сполука формули I + MCPA-тіоетил, сполука формули I + MCPB, сполука формули I + мекопроп, сполука формули I + мекопроп-Р, сполука формули I + мефенацет, сполука формули I + мефлуїдид, сполука формули I + мезосульфурон, сполука формули I + мезосульфурон-метил, сполука формули I + мезотрион, сполука формули I + метам, сполука формули I + метаміфоп, сполука формули I + метамітрон, сполука формули I + метазахлор, сполука формули I + метазосульфурон (NC-620, реєстраційний № CAS 868680-84-6), сполука формули I + метабензтіазурон, сполука формули I + метиларсонова кислота, сполука формули I + метилдаїмурон, сполука формули I + метил ізотіоціанат, сполука формули I + метобензурон, сполука формули I + метолахлор, сполука формули I + S-метолахлор, сполука формули I + метосулам, сполука формули I + метоксурон, сполука формули I + метрибузин, сполука формули I + метсульфурон, сполука формули I + метсульфурон-метил, сполука формули I + МК-616, сполука формули I + молінат, сполука формули I + монолінурон, сполука формули I + MSMA, сполука формули I + напроанлід, сполука формули I + напропамід, сполука формули I + напталам, сполука формули I + небурон, сполука формули I + нікосульфурон, сполука формули I + нонанова кислота, сполука формули I + норфлуразон, сполука формули I + олеїнова кислота (жирні кислоти), сполука формули I + орбенкарб, сполука формули I + ортосульфамурон, сполука формули I + оризалін, сполука формули I + оксадіаргил, сполука формули I + оксадіазон, сполука формули I + оксасульфурон, сполука формули I + оксазикломефон, сполука формули I + оксифлуорфен, сполука формули I + паракват, сполука формули I + паракват дихлорид, сполука формули I + пебулат, сполука формули I + пендиметалін, сполука формули I + пеносулам, сполука формули I + пентахлорфенол, сполука формули I + пентанохлор, сполука формули I + пентоксазон, сполука формули I + петоксамід, сполука формули I +

нафтове масло, сполука формули I + фенмедифам, сполука формули I + фенмедифам-етил, сполука формули I + піклорам, сполука формули I + піколінафен, сполука формули I + піноксаден, сполука формули I + піперофос, сполука формули I + арсеніт калію, сполука формули I + калію азид, сполука формули I + претилахлор, сполука формули I + примісульфурон, сполука формули I + примісульфурон-метил, сполука формули I + продіамін, сполука формули I + профлуазол, сполука формули I + профоксидим, сполука формули I + прометон, сполука формули I + прометрин, сполука формули I + пропахлор, сполука формули I + пропаніл, сполука формули I + пропаквізафоп, сполука формули I + пропазин, сполука формули I + профам, сполука формули I + пропізохлор, сполука формули I + пропоксикарбазон, сполука формули I + пропоксикарбазон-натрій, сполука формули I + пропірисульфурон (ТН-547, реєстраційний № CAS 570415-88-2), сполука формули I + пропізамід, сполука формули I + просульфокарб, сполука формули I + просульфурон, сполука формули I + піраклоніл, сполука формули I + пірафлуфен, сполука формули I + пірафлуфен-етил, сполука формули I + піразолінат, сполука формули I + піразосульфурон, сполука формули I + піразосульфурон-етил, сполука формули I + піразоксифен, сполука формули I + пірибензоксим, сполука формули I + пірибутикарб, сполука формули I + піридафол, сполука формули I + піридат, сполука формули I + пірифталід, сполука формули I + піримінобак, сполука формули I + піримінобак-метил, сполука формули I + піримісульфан, сполука формули I + піритіобак, сполука формули I + піритіобак-натрій, сполука формули I + квінклорак, сполука формули I + квінмерак, сполука формули I + квінокламін, сполука формули I + квізалофоп, сполука формули I + квізалофоп-етил, сполука формули I + квізалофоп-Р, сполука формули I + квізалофоп-Р-етил, сполука формули I + квізалофоп-Р-тефурил, сполука формули I + римсульфурон, сполука формули I + сетоксидим, сполука формули I + сидурон, сполука формули I + симазин, сполука формули I + симетрин, сполука формули I + SMA, сполука формули I + арсеніт натрію, сполука формули I + натрію азид, сполука формули I + натрію хлорат, сполука формули I + сулькотрион, сполука формули I + сульфентразон, сполука формули I + сульфометурон, сполука формули I + сульфометурон-метил, сполука формули I + сульфосат, сполука формули I + сульфосульфурон, сполука формули I + сірчана кислота, сполука формули I + дьогтьове масло, сполука формули I + 2,3,6-ТВА, сполука формули I + ТСА, сполука формули I + ТСА-натрій, сполука формули I + тебутіурон, сполука формули I + тепралоксидим, сполука формули I + тербацил, сполука формули I + тербуметон, сполука формули I + тербутилазин, сполука формули I + тербутрин, сполука формули I + тенілхлор, сполука формули I + тіазопір, сполука формули I + тифенсульфурон, сполука формули I + тифенсульфурон-метил, сполука формули I + тіобенкарб, сполука формули I + тіокарбазил, сполука формули I + топрамезон, сполука формули I + тралкоксидим, сполука формули I + триалат, сполука формули I + триасульфурон, сполука формули I + триазифлам, сполука формули I + трибенурон, сполука формули I + трибенурон-метил, сполука формули I + трикамба, сполука формули I + триклопір, сполука формули I + триетазин, сполука формули I + трифлорисульфурон, сполука формули I + трифлорисульфурон-натрій, сполука формули I + трифлуралін, сполука формули I + трифлусульфурон, сполука формули I + трифлусульфурон-метил, сполука формули I + тригідрокситриазин, сполука формули I + тритосульфурон, сполука формули I + [3-[2-хлор-4-фтор-5-(1-метил-6-трифторметил-2,4-діоксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-3-іл)фенокси]-2-піридилокси]оцтової кислоти етиловий естер (реєстраційний № CAS 353292-31-6), сполука формули I + 4-[(4,5-дигідро-3-метокси-4-метил-5-оксо)-1Н-1,2,4-триазол-1-ілкарбонілсульфамойл]-5-метилтіофен-3-карбонова кислота (BAY636), сполука формули I + BAY747 (реєстраційний № CAS 335104-84-2), сполука формули I + топрамезон (реєстраційний № CAS 210631-68-8), сполука формули I + 4-гідрокси-3-[[2-[(2-метоксіетокси)метил]-6-(трифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]-біцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (який являє собою біциклопірон, реєстраційний № CAS 352010-68-5), сполука формули I + 4-гідрокси-3-[[2-(3-метоксипропіл)-6-(дифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]-біцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он, сполука формули (I) + 4-(4'-хлор-4-циклопропіл-2'-фторбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку прикладу Р8, розкриту на сторінках 31-32 та 35-36 WO 2010/136431 А9 (Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку А-13, розкриту на сторінках 4, 5, 7 та 11 WO 2011/073616 А2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + 4-(2',4'-дихлор-4-циклопропілбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку прикладу Р9, розкриту на сторінках 36-37 та 40-41 WO 2010/136431 А9 (Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку А-12, розкриту на сторінці 10 WO 2011/073616 А2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + 4-(4'-хлор-4-етил-2'-фторбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-

піран-3,5(4H,6H)-діон (який являє собою сполуку A-66, розкриту на сторінці 95 WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG та Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку A-4, розкриту на сторінці 7 WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + 4-(2',4'-дихлор-4-етилбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2H-піран-3,5(4H,6H)-діон (який являє собою сполуку A-45, розкриту на сторінці 93 WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG та Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку прикладу P10, розкриту на сторінках 41 та 45 WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку A-7, розкриту на сторінці 7 WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + 4-(2',4'-дихлор-4-етилбіфеніл-3-іл)-5-(метоксикарбонілокси)-2,2,6,6-тетраметил-2H-піран-3(6H)-он (який являє собою сполуку D-26, розкриту на сторінці 231 WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG та Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку A-9, розкриту на сторінці 8 WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + одна з конкретних гербіцидних сполук, розкритих в WO 2010/059676 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів там, та/або, наприклад, може бути доданий клоквінтосет-мексил в якості антидоту), ці частини яких включені в даний документ за допомогою посилання, сполука формули (I) + одна з конкретних гербіцидних сполук, розкритих в WO 2010/059680 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів там, та/або, наприклад, може бути доданий клоквінтосет-мексил або інший антидот), ці частини яких включені в даний документ за допомогою посилання, та сполука формули (I) + одна з конкретних гербіцидних сполук, розкритих в WO 2010/059671 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів там, та/або, наприклад, може бути доданий антидот), ці частини яких включені в даний документ за допомогою посилання, сполука формули I + галоксифен (який являє собою 4-аміно-3-хлор-6-(4-хлор-2-фтор-3-метоксифеніл)піридин-2-карбонову кислоту, реєстраційний № CAS 943832-60-8), сполука формули I + галоксифен-метил (який являє собою метил-4-аміно-3-хлор-6-(4-хлор-2-фтор-3-метоксифеніл)піридин-2-карбоксилат, реєстраційний № CAS 943831-98-9), сполука формули I + аміноциклопірахлор (який являє собою 6-аміно-5-хлор-2-циклопропілпіримідин-4-карбонову кислоту, реєстраційний № CAS 858956-08-8), сполука формули I + аміноциклопірахлор-метил (який являє собою метил-6-аміно-5-хлор-2-циклопропілпіримідин-4-карбоксилат, реєстраційний № CAS 858954-83-3), сполука формули I + аміноциклопірахлор-калій (який являє собою калій 6-аміно-5-хлор-2-циклопропілпіримідин-4-карбоксилат, реєстраційний № CAS 858956-35-1), сполука формули I + сафлуфенацил (який являє собою N'-(2-хлор-4-фтор-5-[1,2,3,6-тетрагідро-3-метил-2,6-діоксо-4-(трифторметил)піримідин-1-іл]бензоїл)-N-ізопропіл-N-метилсульфамід, реєстраційний № CAS 372137-35-4), сполука формули I + іофенсульфурон (який являє собою 1-(2-йодфенілсульфоніл)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)сечовину, реєстраційний № CAS 1144097-22-2), сполука формули I + іофенсульфурон-натрій (який являє собою натрій N-(2-йодфенілсульфоніл)-N'-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)карбамідат, реєстраційний № CAS 1144097-30-2), сполука формули I + клацифос (який являє собою диметил-[(1RS)-1-(2,4-дихлорфеноксіацетоксі)етил]фосфонат, також званий «lvxiancaolin» або «lūxiancaolin», реєстраційний № CAS 215655-76-8), сполука формули I + циклопіриморат (який являє собою 6-хлор-3-(2-циклопропіл-6-метилфенокси)піридазин-4-іл-морфолін-4-карбоксилат, реєстраційний № CAS 499231-24-2) або сполука формули I + триафамон (який являє собою N-[2-[(4,6-диметокси-1,3,5-триазин-2-іл)карбоніл]-6-фторфеніл]-N-метил-1,1-дифторметансульфонамід, реєстраційний № CAS 874195-61-6).

Партнери за сумішшю для сполуки формули (I) необов'язково знаходяться у формі її естера (зокрема, агрохімічно прийнятного естера) або солі (зокрема, агрохімічно прийнятої солі) (наприклад, де хімічно можливо). Вищевказані партнери за сумішшю для сполуки формули (I), як правило, вказані, наприклад, в The Pesticide Manual, 15th Edition, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Production Council.

В описі даного патенту "реєстраційний № CAS" або "RN CAS" означає реєстраційний номер Служби Chemical Abstract вказаної сполуки.

Для застосування щодо зернових переважними є наступні суміші: сполука формули I + аклоніфен, сполука формули I + амідосульфурон, сполука формули I + амінопіралід, сполука формули I + бифлутамід, сполука формули I + бенфлуралін, сполука формули I + біфенокс, сполука формули I + бромоксиніл, сполука формули I + бромоксиніл гептаноат, сполука формули I + бромоксиніл октаноат, сполука формули I + бромоксиніл гептаноат + бромоксиніл октаноат, сполука формули I + бутафенацил, сполука формули I + карбетамід, сполука формули I + карфентразон, сполука формули I + карфентразон-етил, сполука формули I +

хлоротолурон, сполука формули I + хлорпрофам, сполука формули I + хлорсульфурон, сполука формули I + цинідон-етил, сполука формули I + клодинафоп, сполука формули I + клодинафоп-пропаргіл, сполука формули I + клопіралід, сполука формули I + 2,4-D, сполука формули I + 2,4-D-диметиламоній, сполука формули I + 2,4-D-2-етилгексил, сполука формули I + холінова сіль 2,4-D (див., наприклад, приклади 2 та 3 WO 2010/123871A1), сполука формули I + дикамба, сполука формули I + дикамба-диметиламоній, сполука формули I + дикамба-калій, сполука формули I + дикамба-натрій, сполука формули I + дикамба-диглікольамін, сполука формули I + N,N-біс-[амінопропіл]метиламінова сіль дикамби (див., наприклад, US2012/0184434A1), сполука формули I + дихлобеніл, сполука формули I + дихлорпроп, сполука формули I + диклофоп, сполука формули I + диклофоп-метил, сполука формули I + дифензокват, сполука формули I + дифензокват метилсульфат, сполука формули I + дифлуфенікан, сполука формули I + дикват, сполука формули I + дикват дибромід, сполука формули I + феноксапроп, сполука формули I + феноксапроп-етил, сполука формули I + феноксапроп-P, сполука формули I + феноксапроп-P-етил, сполука формули I + флампроп-M, сполука формули I + флорасулам, сполука формули I + флуазифоп-P-бутил, сполука формули I + флукарбазон, сполука формули I + флукарбазон-натрій, сполука формули I + флуфенацет, сполука формули I + флупірссульфурон, сполука формули I + флупірссульфурон-метил-натрій, сполука формули I + флурохлаоридон, сполука формули I + флуороксіпір, сполука формули I + флуороксіпір-метил, сполука формули I + флуороксіпір-бутометил, сполука формули I + флуртамон, сполука формули I + імазаметабенз-метил, сполука формули I + імазамокс, сполука формули I + йодосульфурон, сполука формули I + йодосульфурон-метил-натрій, сполука формули I + іоксиніл, сполука формули I + ізопротурон, сполука формули I + лінурон, сполука формули I + MCPA, сполука формули I + мекопроп, сполука формули I + мекопроп-P, сполука формули I + мезосульфурон, сполука формули I + мезосульфурон-метил, сполука формули I + мезотрион, сполука формули I + метрибузин, сполука формули I + метсульфурон, сполука формули I + метсульфурон-метил, сполука формули I + пендиметалін, сполука формули I + піколінафен, сполука формули I + піноксаден, сполука формули I + продіамін, сполука формули I + пропаніл, сполука формули I + пропоксикарбазон, сполука формули I + пропоксикарбазон-натрій, сполука формули I + просульфокарб, сполука формули I + пірасульфотол, сполука формули I + піридат, сполука формули I + піроксасульфон (KIH-485), сполука формули I + піроксулам, сполука формули I + сульфосульфурон, сполука формули I + темботрион, сполука формули I + тербутрин, сполука формули I + тифенсульфурон, сполука формули I + тіенкарбазон, сполука формули I + тифенсульфурон-метил, сполука формули I + топрамезон, сполука формули I + тралкоксидим, сполука формули I + триалат, сполука формули I + триасульфурон, сполука формули I + трибенурон, сполука формули I + трибенурон-метил, сполука формули I + трифлуралін, сполука формули I + тринексапак-етил та сполука формули I + тритосульфурон, сполука формули I + 4-гідрокси-3-[[2-[(2-метоксіетокси)метил]-6-(трифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]-біцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (який являє собою біциклопірон, реєстраційний № CAS 352010-68-5), сполука формули I + одна з конкретних гербіцидних сполук, розкритих в WO 2010/059676 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів там, та/або, наприклад, може бути доданий клоквінтосет-мексил в якості антидоту), ці частини яких включені в даний документ за допомогою посилання, сполука формули I + одна з конкретних гербіцидних сполук, розкритих в WO 2010/059680 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів там, та/або, наприклад, може бути доданий клоквінтосет-мексил або інший антидот), ці частини яких включені в даний документ за допомогою посилання, сполука формули I + галоксифен (який являє собою 4-аміно-3-хлор-6-(4-хлор-2-фтор-3-метоксифеніл)піридин-2-карбонову кислоту, реєстраційний № CAS 943832-60-8), сполука формули I + галоксифен-метил (який являє собою метил 4-аміно-3-хлор-6-(4-хлор-2-фтор-3-метоксифеніл)піридин-2-карбоксилат, реєстраційний № CAS 943831-98-9), сполука формули I + іофенсульфурон (який являє собою 1-(2-йодфенілсульфоніл)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)сечовину, реєстраційний № CAS 1144097-22-2) або сполука формули I + іофенсульфурон-натрій (який являє собою натрій N-(2-йодфенілсульфоніл)-N'-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)карбамімідат, реєстраційний № CAS 1144097-30-2);

де партнери за сумішшю для сполуки формули I) необов'язково можуть знаходитися у формі її естера (зокрема, агрохімічно прийнятого естера) або солі (зокрема, агрохімічно прийнятної солі) (наприклад, де хімічно можливо).

Для застосувань щодо зернових більш переважною є суміш, що містить: сполуку формули I) + амідосульфурон, сполуку формули I) + амінопіралід, сполуку формули I) + бифлутамід, сполуку формули I) + бромоксиніл, сполуку формули I) + бромоксиніл гептаноат, сполуку формули I) + бромоксиніл октаноат, сполуку формули I) + бромоксиніл гептаноат + бромоксиніл октаноат, сполуку формули I) + карфентразон, сполуку формули I) +

карфентразон-етил, сполуку формули (I) + хлоротолурон, сполуку формули (I) + хлорсульфурон, сполуку формули (I) + клодинафоп, сполуку формули (I) + клодинафоп-пропаргіл, сполуку формули (I) + клопіралід, сполуку формули (I) + 2,4-D, сполуку формули (I) + 2,4-D-диметиламоній, сполуку формули (I) + 2,4-D-2-етилгексил, сполуку формули (I) + холінова сіль 2,4-D (див., наприклад, приклади 2 та 3 WO 2010/123871A1), сполуку формули (I) + дикамба, сполуку формули (I) + дикамба, сполуку формули (I) + дикамба-диметиламоній, сполуку формули (I) + дикамба-калій, сполуку формули (I) + дикамба-натрій, сполуку формули (I) + дикамба-диглікольамін, сполуку формули (I) + N,N-біс-[амінопропіл]метиладель сіль дикамби (див., наприклад, US2012/0184434A1), сполуку формули (I) + дифензокват, сполуку формули (I) + дифензокват метилсульфат, сполуку формули (I) + дифлуфенікан, сполуку формули (I) + феноксапроп-Р, сполуку формули (I) + феноксапроп-Р-етил, сполуку формули (I) + флорасулам, сполуку формули (I) + флукарбазон, сполуку формули (I) + флукарбазон-натрій, сполуку формули (I) + флуфенацет, сполуку формули (I) + флупірсульфурон, сполуку формули (I) + флупірсульфурон-метил-натрій, сполуку формули (I) + флуороксіпір, сполуку формули (I) + флуороксіпір-метил, сполуку формули (I) + флуороксіпір-бутометил, сполуку формули (I) + флуртамон, сполуку формули (I) + йодосульфурон, сполуку формули (I) + йодосульфурон-метил-натрій, сполуку формули (I) + MCPA, сполуку формули (I) + мезосульфурон, сполуку формули (I) + мезосульфурон-метил, сполуку формули (I) + метсульфурон, сполуку формули (I) + метсульфурон-метил, сполуку формули (I) + пендиметалін, сполуку формули (I) + піколінафен, сполуку формули (I) + піноксаден, сполуку формули (I) + просульфокарб, сполуку формули (I) + пірасульфотол, сполуку формули (I) + піроксасульфон (KIN-485), сполуку формули (I) + піроксулам, сполуку формули (I) + сульфосульфурон, сполуку формули (I) + тифенсульфурон, сполуку формули (I) + тифенсульфурон-метил, сполуку формули (I) + топрамезон, сполуку формули (I) + тралкоксидим, сполуку формули (I) + триасульфурон, сполуку формули (I) + трибенурон, сполуку формули (I) + трибенурон-метил, сполуку формули (I) + трифлуралін, сполуку формули (I) + тринексапак-етил, сполуку формули (I) + тритосульфурон, сполуку формули (I) + 4-гідрокси-3-[[2-[(2-метоксіетокси)метил]-6-(трифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]-біцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (який являє собою біциклопірон, реєстраційний № CAS 352010-68-5), сполуку формули (I) + одна з конкретних гербіцидних сполук, розкритих в WO 2010/059676 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів там, та/або, наприклад, може бути доданий клоквінтосет-мексил в якості антидоту), ці частини яких включені в даний документ за допомогою посилання, сполуку формули (I) + одна з конкретних гербіцидних сполук, розкритих в WO 2010/059680 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів там, та/або, наприклад, може бути доданий клоквінтосет-мексил або інший антидот), ці частини яких включені в даний документ за допомогою посилання, сполуку формули (I) + галоксифен (який являє собою 4-аміно-3-хлор-6-(4-хлор-2-фтор-3-метоксифеніл)піридин-2-карбонову кислоту, реєстраційний № CAS 943832-60-8), сполуку формули (I) + галоксифен-метил (який являє собою метил-4-аміно-3-хлор-6-(4-хлор-2-фтор-3-метоксифеніл)піридин-2-карбоксилат, реєстраційний № CAS 943831-98-9), сполуку формули (I) + іофенсульфурон (який являє собою 1-(2-йодфенілсульфоніл)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)сечовину, реєстраційний № CAS 1144097-22-2), або сполуку формули (I) + іофенсульфурон-натрій (який являє собою натрій N-(2-йодфенілсульфоніл)-N'-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)карбамідат, реєстраційний № CAS 1144097-30-2);

де партнери за сумішшю для сполуки формули (I) необов'язково можуть знаходитися у формі її естера (зокрема, агрохімічно прийнятного естера) або солі (зокрема, агрохімічно прийнятної солі) (наприклад, де хімічно можливо).

Для застосування щодо рису переважними є наступні суміші: сполуку формули (I) + азимсульфурон, сполуку формули (I) + бенсульфурон, сполуку формули (I) + бенсульфурон-метил, сполуку формули (I) + бензобіциклон, сполуку формули (I) + бензофенап, сполуку формули (I) + біспірибак, сполуку формули (I) + біспірибак-натрій, сполуку формули (I) + кломазон, сполуку формули (I) + кломепроп, сполуку формули (I) + цигалофоп, сполуку формули (I) + цигалофоп-бутил, сполуку формули (I) + 2,4-D, сполуку формули (I) + 2,4-D-диметиламоній, сполуку формули (I) + 2,4-D-2-етилгексил, сполуку формули (I) + холінова сіль 2,4-D (див., наприклад, приклади 2 та 3 WO 2010/123871A1), сполуку формули (I) + даїмурон, сполуку формули (I) + дикамба, сполуку формули (I) + дикамба-диметиламоній, сполуку формули (I) + дикамба-калій, сполуку формули (I) + дикамба-натрій, сполуку формули (I) + дикамба-диглікольамін, сполуку формули (I) + N,N-біс-[амінопропіл]метиладель сіль дикамби (див., наприклад, US2012/0184434A1), сполуку формули (I) + еспрокарб, сполуку формули (I) + етоксисульфурон, сполуку формули (I) + феноксапроп-Р, сполуку формули (I) + феноксапроп-Р-етил, сполуку формули (I) + феноксаульфон (реєстраційний № CAS 639826-16-7), сполуку

формули (I) + фентразамід, сполука формули (I) + флорасулам, сполука формули (I) + галосульфурон, сполука формули (I) + галосульфурон-метил, сполука формули (I) + імазосульфурон, сполука формули I + іпфенкарбазон (реєстраційний № CAS 212201-70-2), сполука формули (I) + МСРА, сполука формули (I) + мефенацет, сполука формули (I) + мезотрион, сполука формули I + метазосульфурон (NC-620, реєстраційний № CAS 868680-84-6), сполука формули (I) + метсульфурон, сполука формули (I) + метсульфурон-метил, сполука формули (I) + ортосульфамурон, сполука формули (I) + оксадіаргіл, сполука формули (I) + оксадіазон, сполука формули (I) + пендиметалін, сполука формули (I) + пеноксулам, сполука формули (I) + претилахлор, сполука формули I + пропірисульфурон (TH-547, реєстраційний № CAS 570415-88-2), сполука формули (I) + піразолінат, сполука формули (I) + піразосульфурон, сполука формули (I) + піразосульфурон-етил, сполука формули (I) + піразоксифен, сполука формули (I) + пірибензоксим, сполука формули (I) + пірифталід, сполука формули (I) + піримінобак, сполука формули (I) + піримінобак-метил, сполука формули (I) + піримісульфан, сполука формули (I) + квінклорак, сполука формули (I) + тефурилтрион, сполука формули (I) + триасульфурон та сполука формули (I) + тринексапак-етил, сполука формули (I) + 4-(4'-хлор-4-циклопропіл-2'-фторбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку прикладу Р8, розкриту на сторінках 31-32 та 35-36 WO 2010/136431 А9 (Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку А-13, розкриту на сторінках 4, 5, 7 та 11 WO 2011/073616 А2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + 4-(2',4'-дихлор-4-циклопропілбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку прикладу Р9, розкриту на сторінках 36-37 та 40-41 WO 2010/136431 А9 (Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку А-12, розкриту на сторінці 10 WO 2011/073616 А2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + 4-(4'-хлор-4-етил-2'-фторбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку А-66, розкриту на сторінці 95 WO 2008/071405 А1 (Syngenta Participations AG та Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку А-4, розкриту на сторінці 7 WO 2011/073615 А2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + 4-(2',4'-дихлор-4-етилбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку А-45, розкриту на сторінці 93 WO 2008/071405 А1 (Syngenta Participations AG та Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку прикладу Р10, розкриту на сторінках 41 та 45 WO 2010/136431 А9 (Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку А-7, розкриту на сторінці 7 WO 2011/073615 А2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + 4-(2',4'-дихлор-4-етилбіфеніл-3-іл)-5-(метоксикарбонілокси)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3(6Н)-он (який являє собою сполуку D-26, розкриту на сторінці 231 WO 2008/071405 А1 (Syngenta Participations AG та Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку А-9, розкриту на сторінці 8 WO 2011/073615 А2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + одна з конкретних гербіцидних сполук, розкритих в WO 2010/059671 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів там, та/або, наприклад, може бути доданий антидот), ці частини якої включені в даний документ за допомогою посилання, сполука формули I + галоксифен (який являє собою 4-аміно-3-хлор-6-(4-хлор-2-фтор-3-метоксифеніл)піридин-2-карбонову кислоту, реєстраційний № CAS 943832-60-8), сполука формули I + галоксифен-метил (який являє собою метил 4-аміно-3-хлор-6-(4-хлор-2-фтор-3-метоксифеніл)піридин-2-карбоксилат, реєстраційний № CAS 943831-98-9), сполука формули I + іофенсульфурон (який являє собою 1-(2-йодфенілсульфоніл)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)сечовину, реєстраційний № CAS 1144097-22-2), сполука формули I + іофенсульфурон-натрій (який являє собою натрій N-(2-йодфенілсульфоніл)-N'-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)карбаміідат, реєстраційний № CAS 1144097-30-2) або сполука формули I + триафамон (який являє собою N-[2-[(4,6-диметокси-1,3,5-триазин-2-іл)карбоніл]-6-фторфеніл]-N-метил-1,1-дифторметансульфонамід, реєстраційний № CAS 874195-61-6);

де партнери за сумішшю для сполуки формули (I) необов'язково можуть знаходитися у формі її естера (зокрема, агрохімічно прийнятного естера) або солі (зокрема, агрохімічно прийнятної солі) (наприклад, де хімічно можливо).

Для застосувань щодо рису більш переважною є суміш, що містить: сполуку формули (I) + азимсульфурон, сполуку формули (I) + бенсульфурон, сполуку формули (I) + бенсульфурон-метил, сполуку формули (I) + бензобіциклон, сполуку формули (I) + бензофенап, сполуку формули (I) + біспірибак, сполуку формули (I) + біспірибак-натрій, сполуку формули (I) + кломазон, сполуку формули (I) + кломеппроп, сполуку формули (I) + цигалофоп, сполуку

формули (I) + цигалофоп-бутил, сполуку формули (I) + 2,4-D, сполуку формули (I) + 2,4-D-диметиламоній, сполуку формули (I) + 2,4-D-2-етилгексил, сполуку формули (I) + холінова сіль 2,4-D (див., наприклад, приклади 2 та 3 WO 2010/123871A1), сполуку формули (I) + даїмурон, сполуку формули (I) + дикамба, сполуку формули (I) + дикамба-диметиламоній, сполуку формули (I) + дикамба-калій, сполуку формули (I) + дикамба-натрій, сполуку формули (I) + дикамба-диглікольамін, сполуку формули (I) + N,N-біс-[амінопропіл]метиламінна сіль дикамби (див., наприклад, US2012/0184434A1), сполуку формули (I) + еспрокарб, сполуку формули (I) + етоксисульфурон, сполуку формули (I) + феноксапроп-Р, сполуку формули (I) + феноксапроп-Р-етил, сполуку формули (I) + феноксасульфон (реєстраційний № CAS 639826-16-7), сполуку формули (I) + фентразамід, сполуку формули (I) + флорасулам, сполуку формули (I) + галосульфурон, сполуку формули (I) + галосульфурон-метил, сполуку формули (I) + імазосульфурон, сполуку формули (I) + іпфенкарбазон (реєстраційний № CAS 212201-70-2), сполуку формули (I) + MCPA, сполуку формули (I) + мефенацет, сполуку формули (I) + мезотрион, сполуку формули (I) + метазосульфурон (NC-620, реєстраційний № CAS 868680-84-6), сполуку формули (I) + метсульфурон, сполуку формули (I) + метсульфурон-метил, сполуку формули (I) + ортосульфамурон, сполуку формули (I) + оксадіаргіл, сполуку формули (I) + оксадіазон, сполуку формули (I) + пендиметалін, сполуку формули (I) + пеноксулам, сполуку формули (I) + претилахлор, сполуку формули (I) + пропірисульфурон (TH-547, реєстраційний № CAS 570415-88-2), сполуку формули (I) + піразолінат, сполуку формули (I) + піразосульфурон, сполуку формули (I) + піразосульфурон-етил, сполуку формули (I) + піразоксифен, сполуку формули (I) + пірибензоксим, сполуку формули (I) + пірифталід, сполуку формули (I) + піримінобак, сполуку формули (I) + піримінобак-метил, сполуку формули (I) + піримісульфан, сполуку формули (I) + квінклорак, сполуку формули (I) + тефурилтрион, сполуку формули (I) + триасульфурон та сполуку формули (I) + тринексапак-етил, сполуку формули (I) + 4-(4'-хлор-4-циклопропіл-2'-фторбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку прикладу Р8, розкриту на сторінках 31-32 та 35-36 WO 2010/136431 А9 (Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку А-13, розкриту на сторінках 4, 5, 7 та 11 WO 2011/073616 А2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполуку формули (I) + 4-(2',4'-дихлор-4-циклопропілбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку прикладу Р9, розкриту на сторінках 36-37 та 40-41 WO 2010/136431 А9 (Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку А-12, розкриту на сторінці 10 WO 2011/073616 А2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполуку формули (I) + 4-(4'-хлор-4-етил-2'-фторбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку А-66, розкриту на сторінці 95 WO 2008/071405 А1 (Syngenta Participations AG та Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку А-4, розкриту на сторінці 7 WO 2011/073615 А2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполуку формули (I) + 4-(2',4'-дихлор-4-етилбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку А-45, розкриту на сторінці 93 WO 2008/071405 А1 (Syngenta Participations AG та Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку прикладу Р10, розкриту на сторінках 41 та 45 WO 2010/136431 А9 (Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку А-7, розкриту на сторінці 7 WO 2011/073615 А2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполуку формули (I) + 4-(2',4'-дихлор-4-етилбіфеніл-3-іл)-5-(метоксикарбонілокси)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3(6Н)-он (який являє собою сполуку D-26, розкриту на сторінці 231 WO 2008/071405 А1 (Syngenta Participations AG та Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку А-9, розкриту на сторінці 8 WO 2011/073615 А2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполуку формули (I) + одна з конкретних гербіцидних сполук, розкритих в WO 2010/059671 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів там, та/або, наприклад, може бути доданий антидот), ці частини якої включені в даний документ за допомогою посилання, сполуку формули (I) + галоксифен (який являє собою 4-аміно-3-хлор-6-(4-хлор-2-фтор-3-метоксифеніл)піридин-2-карбонову кислоту, реєстраційний № CAS 943832-60-8), сполуку формули (I) + галоксифен-метил (який являє собою метил 4-аміно-3-хлор-6-(4-хлор-2-фтор-3-метоксифеніл)піридин-2-карбоксилат, реєстраційний № CAS 943831-98-9), сполуку формули (I) + іофенсульфурон (який являє собою 1-(2-йодфенілсульфоніл)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)сечовину, реєстраційний № CAS 1144097-22-2), сполуку формули (I) + іофенсульфурон-натрій (який являє собою натрій N-(2-йодфенілсульфоніл)-N'-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)карбамімідат, реєстраційний № CAS 1144097-30-2) або сполуку формули (I) + триафамон (який являє собою N-[2-[(4,6-

диметокси-1,3,5-триазин-2-іл)карбоніл]-6-фторфеніл]-N-метил-1,1-дифторметансульфонамід, реєстраційний № CAS 874195-61-6);

де партнери за сумішшю для сполуки формули (I) необов'язково можуть знаходитися у формі її естера (зокрема, агрохімічно прийнятного естера) або солі (зокрема, агрохімічно прийнятної солі) (наприклад, де хімічно можливо).

Для застосування щодо сої переважними є наступні суміші:

сполука формули (I) + ацифлуорфен, сполука формули (I) + ацифлуорфен-натрій, сполука формули (I) + аметрин, сполука формули (I) + атразин, сполука формули (I) + бентазон, сполука формули (I) + біциклопірон, сполука формули (I) + бромоксиніл, сполука формули (I) + бромоксиніл гептаноат, сполука формули (I) + бромоксиніл октаноат, сполука формули (I) + бромоксиніл гептаноат + бромоксиніл октаноат, сполука формули (I) + карфентразон, сполука формули (I) + карфентразон-етил, сполука формули (I) + хлорансулам, сполука формули (I) + хлорансулам-метил, сполука формули (I) + хлоримурон, сполука формули (I) + хлоримурон-етил, сполука формули (I) + клетодим, сполука формули (I) + кломазон, сполука формули (I) + ціаназин, сполука формули (I) + 2,4-D (особливо для застосувань щодо витривалої до 2,4-D сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + 2,4-D-диметиламоній (особливо для застосувань щодо витривалої до 2,4-D сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + 2,4-D-2-етилгексил (особливо для застосувань щодо витривалої до 2,4-D сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + холінова сіль 2,4-D (див., наприклад, приклади 2 та 3 WO2010/123871A1) (особливо для застосувань щодо витривалої до 2,4-D сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + 2,4-D + гліфосат (особливо для застосувань щодо витривалої до 2,4-D та/або до витривалої до гліфосату сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + 2,4-D-диметиламоній + гліфосат (особливо для застосувань щодо витривалої до 2,4-D та/або до витривалої до гліфосату сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + 2,4-D-2-етилгексил + гліфосат (особливо для застосувань щодо витривалої до 2,4-D та/або до витривалої до гліфосату сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + холінова сіль 2,4-D + гліфосат (див., наприклад, приклади 2 та 3 WO2010/123871A1) (особливо для застосувань щодо витривалої до дикамби та/або до витривалої до гліфосату сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + дикамба (особливо для застосувань щодо витривалої до дикамби сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + дикамба-диметиламоній (особливо для застосувань щодо витривалої до дикамби сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + дикамба-калій (особливо для застосувань щодо витривалої до дикамби сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + дикамба-натрій (особливо для застосувань щодо витривалої до дикамби сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + дикамба-диглікольамін (особливо для застосувань щодо витривалої до дикамби сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + N,N-біс-[амінопропіл]метиламінова сіль дикамби (див., наприклад, US2012/0184434A1) (особливо для застосувань щодо витривалої до дикамби сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + дикамба + гліфосат (особливо для застосувань щодо витривалої до дикамби та/або до витривалої до гліфосату сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + дикамба-диметиламоній + гліфосат (особливо для застосувань щодо витривалої до дикамби та/або до витривалої до гліфосату сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + дикамба-калій + гліфосат (особливо для застосувань щодо витривалої до дикамби та/або до витривалої до гліфосату сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + дикамба-натрій + гліфосат (особливо для застосувань щодо витривалої до дикамби та/або до витривалої до гліфосату сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + дикамба-диглікольамін + гліфосат (особливо для застосувань щодо витривалої до дикамби та/або до витривалої до гліфосату сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + N,N-біс-[амінопропіл]метиламінова сіль дикамби + гліфосат (особливо для застосувань щодо витривалої до дикамби та/або до витривалої до гліфосату сої, наприклад, генетично модифікованої), сполука формули (I) + диклосулам, сполука формули (I) + диметенамід, сполука формули (I) + диметенамід-Р, сполука формули (I) + дикват, сполука формули (I) + дикват дибромід, сполука формули (I) + діурон, сполука формули (I) + феноксапроп, сполука формули (I) + феноксапроп-етил, сполука формули (I) + феноксапроп-Р, сполука формули (I) + феноксапроп-Р-етил, сполука формули (I) + флуазифоп, сполука формули (I) + флуазифоп-бутил, сполука формули (I) + флуазифоп-Р, сполука формули (I) + флуазифоп-Р-бутил, сполука формули (I) + флуфенацет, сполука формули (I) + флуметсулам, сполука формули (I) + флуміоксазин, сполука формули (I) + флутіацет, сполука формули (I) + флутіацет-метил, сполука формули (I) + фомесафен, сполука формули (I) + глүфосинат,

сполука формули (I) + глюфосинат-амоній, сполука формули (I) + гліфосат, сполука формули (I) + гліфосат-діамоній, сполука формули (I) + гліфосат-ізопропіламоній, сполука формули (I) + гліфосат-калій, сполука формули (I) + імазетапір, сполука формули (I) + лактофен, сполука формули (I) + мезотрион, сполука формули (I) + метолахлор, сполука формули (I) + S-метолахлор, сполука формули (I) + метрибузин, сполука формули (I) + оксифлуорфен, сполука формули (I) + паракват, сполука формули (I) + паракват дихлорид, сполука формули (I) + пендиметалін, сполука формули (I) + піроксасульфен, сполука формули I + квізалофоп, сполука формули I + квізалофоп-етил, сполука формули I + квізалофоп-P, сполука формули I + квізалофоп-P-етил, сполука формули I + квізалофоп-P-тефурил, сполука формули (I) + сафлуфенацил, сполука формули (I) + сетоксидим, сполука формули (I) + сульфентразон, сполука формули (I) + тифенсульфурон, сполука формули (I) + тифенсульфурон-метил, сполука формули (I) + трибенурон, сполука формули (I) + трибенурон-метил, сполука формули (I) + трифлуралін, сполука формули (I) + 4-(4'-хлор-4-циклопропіл-2'-фторбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку прикладу P8, розкриту на сторінках 31-32 та 35-36 WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку A-13, розкриту на сторінках 4, 5, 7 та 11 WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + 4-(2',4'-дихлор-4-циклопропілбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку прикладу P9, розкриту на сторінках 36-37 та 40-41 WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку A-12, розкриту на сторінці 10 WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + 4-(4'-хлор-4-етил-2'-фторбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку A-66, розкриту на сторінці 95 WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG та Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку A-4, розкриту на сторінці 7 WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + 4-(2',4'-дихлор-4-етилбіфеніл-3-іл)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3,5(4Н,6Н)-діон (який являє собою сполуку A-45, розкриту на сторінці 93 WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG та Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку прикладу P10, розкриту на сторінках 41 та 45 WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку A-7, розкриту на сторінці 7 WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання), або сполука формули (I) + 4-(2',4'-дихлор-4-етилбіфеніл-3-іл)-5-(метоксикарбонілокси)-2,2,6,6-тетраметил-2Н-піран-3(6Н)-он (який являє собою сполуку D-26, розкриту на сторінці 231 WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG та Syngenta Limited), та який також являє собою сполуку A-9, розкриту на сторінці 8 WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), ці частини цих публікацій включені в даний документ за допомогою посилання);

де партнери за сумішшю для сполуки формули (I) необов'язково можуть знаходитися у формі її естера (зокрема, агрохімічно прийнятного естера) або солі (зокрема, агрохімічно прийнятної солі) (наприклад, де хімічно можливо).

У вищезгаданих композиціях або сумішах, що містять сполуку формули (I) (зокрема, одну з конкретних сполук, розкритих у даному документі, наприклад, будь-яку зі сполук A-1 - A-18 або A-19 - A-41, або P-3 - P-7 та/або будь-яку зі сполук, розкритих в таблицях 1-25 або 26, або 27 у даному документі, представлену або у вигляді вільної сполуки, та/або у вигляді її агрохімічно прийнятної солі), та один або декілька додаткових гербіцидів, вагове відношення сполуки формули (I) до кожного додаткового гербіциду може варіювати в широкому діапазоні та складає, як правило, від 300:1 до 1:500, зокрема, від 150:1 до 1:200, більш конкретно від 100:1 до 1:100, ще більш конкретно від 30:1 до 1:30. Як правило, такі вагові співвідношення вимірюють для вільної сполуки(сполук), тобто без врахування ваги будь-якого асоційованого протиіона(ів) солі.

Сполуки формули I згідно з винаходом можна також застосовувати в комбінації з антидотом. Переважно, в цих сумішах сполукою формули I є одна зі сполук, наведених (розкритих) в таблицях 1-25 або 26, або 27, та/або одна з наведених у якості прикладу нижче сполук (наприклад, A-1 - A-18 або A-19 - A-41, або P-3 - P-7). Далі особливо розглядаються наступні суміші з антидотами:

сполука формули I + клоквінтосет-мексил, сполука формули I + клоквінтосет в формі його кислоти або агрохімічно прийнятної солі, сполука формули I + фенхлоразол-етил, сполука формули I + фенхлоразол в формі його кислоти або агрохімічно прийнятної солі, сполука формули I + мефенпір-діетил, сполука формули I + мефенпір в формі двохосновної кислоти, сполука формули I + ізоксадифен-етил, сполука формули I + ізоксадифен в формі кислоти,

сполука формули I + фурилазол, сполука формули I + R-ізомер фурилазолу, сполука формули (I) + N-(2-метоксибензоїл)-4-[(метиламінокарбоніл)аміно]бензолсульфонамід, сполука формули I + беноксакор, сполука формули I + дихлормід, сполука формули I + AD-67, сполука формули I + оксаметриніл, сполука формули I + ціометриніл, сполука формули I + Z-ізомер ціометринілу, сполука формули I + фенклорим, сполука формули I + ципросульфамід, сполука формули I + нафталіновий ангідрид, сполука формули I + флуразол, сполука формули I + CL 304,415, сполука формули I + дициклонон, сполука формули I + флуксофенім, сполука формули I + DKA-24, сполука формули I + R-29148 та сполука формули I + PPG-1292.

Вищезгадані антидоти та гербіциди описані, наприклад, в The Pesticide Manual, 14th Edition, British Crop Protection Council, 2006; або в The Pesticide Manual, 15th edition, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Production Council. R-29148 описаний, наприклад, P.B. Goldsbrough et al., Plant Physiology, (2002), Vol. 130 pp. 1497-1505, та в посиланнях в даному документі. PPG-1292 відомий з WO 2009/211761. N-(2-Метоксибензоїл)-4-[(метиламінокарбоніл)аміно]бензолсульфонамід відомий з EP365484.

Особливо переважно, композиція або суміш містить сполуку формули (I) (зокрема, одну з конкретних сполук, розкритих у даному документі, наприклад, будь-яку зі сполук A-1 - A-18 або A-19 - A-41, або P-3 - P-7 та/або будь-яку зі сполук, розкритих в таблиці 1-25 або 26, або 27 у даному документі, представлену або у вигляді вільної сполуки та/або у вигляді її агрохімічно прийнятної солі) та антидот, при цьому антидот включає в себе (наприклад, являє собою) беноксакор, клоквінтосет-мексил, клоквінтосет в формі його кислоти або агрохімічно прийнятної солі, ципросульфамід, мефенпір-діетил, ізоксадифен-етил та/або N-(2-метоксибензоїл)-4-[(метиламінокарбоніл)аміно]-бензолсульфонамід. Згідно з одним конкретним варіантом здійснення антидот включає в себе (наприклад, являє собою) клоквінтосет-мексил, клоквінтосет в формі його кислоти або агрохімічно прийнятної солі, мефенпір-діетил та/або ізоксадифен-етил; зокрема, для застосування щодо відмінних від вівса зернових, таких як пшениця, ячмінь, жито та/або тритикале. Клоквінтосет-мексил є особливо цінним та найбільш переважним антидотом, зокрема, для застосування на відмінних від вівса зернових, таких як пшениця, ячмінь, жито та/або тритикале.

У вищезгаданих композиціях або сумішах, що містять сполуку формули (I) (зокрема, одну з конкретних сполук, розкритих у даному документі, наприклад, будь-яку зі сполук A-1 - A-18 або A-19 - A-41, або P-3 - P-7 та/або будь-яку зі сполук, розкритих в таблицях 1-25 або 26, або 27 у даному документі, представлену або у вигляді вільної сполуки, та/або у вигляді її агрохімічно прийнятної солі) з антидотом, вагове відношення сполуки формули (I) до антидоту може варіювати в широкому діапазоні та складає, як правило, від 200:1 до 1:200, зокрема, від 50:1 до 1:50, наприклад, від 50:1 до 1:20, більш конкретно від 20:1 до 1:20, ще більш конкретно від 20:1 до 1:10. Переважно, антидот включає в себе (наприклад, являє собою) беноксакор, клоквінтосет-мексил, клоквінтосет в формі його кислоти або агрохімічно прийнятної солі, ципросульфамід, мефенпір-діетил, ізоксадифен-етил та/або N-(2-метоксибензоїл)-4-[(метиламінокарбоніл)аміно]-бензолсульфонамід, при цьому вагове співвідношення сполуки формули (I) до антидоту складає від 50:1 до 1:20 або від 20:1 до 1:10, більш переважно від 15:1 до 1:2. Як правило, такі вагові співвідношення вимірюють для вільної сполуки(сполук), тобто без врахування ваги будь-якого асоційованого протиіона(ів) солі.

Норми внесення гербіциду (наприклад, сполуки формули (I)) та/або антидоту: норма внесення антидоту по відношенню до сполуки формули (I) сильно залежать від способу внесення. У випадку обробки поля, та/або ґрунту, та/або рослини (наприклад, в полі або теплиці) вносять, наприклад, від 0,5 до 1000 г антидоту на га, або переважно від 1 до 250 г, або від 2 до 200 г антидоту на га; та/або, як правило, вносять від 1 до 2000 г сполуки формули (I) на га, або переважно від 5 до 500 г, або від 10 до 400 г сполуки формули (I) на га. га = гектар. Як правило, такі норми внесення вимірюють для вільної сполуки, тобто без врахування ваги будь-якого асоційованого протиіона(протиіонів) солі. При обробці поля внесення сполуки формули (I) здійснюють переважно після появи сходів.

Сполуки та/або гербіцидні композиції згідно з винаходом придатні для всіх способів внесення, традиційних для сільського господарства, таких як, наприклад, досходове застосування, післясходове застосування та протруювання насіння. Післясходове застосування є переважним. В залежності від передбачуваного застосування антидоту можна застосовувати для попередньої обробки посівного матеріалу культурної рослини (протруювання насіння або розсади) або введення в ґрунт перед посівом або після нього, з наступним внесенням (не в комбінації з антидотом) сполуки формули (I), необов'язково в комбінації з додатковим гербіцидом. Його можна, однак, також вносити окремо або разом з гербіцидом перед проростанням рослин або після нього. Обробка рослин або посівного матеріалу антидотом

може, таким чином, мати місце, в принципі, незалежно від часу внесення гербіциду. Як правило, переважною є обробка рослини одночасним внесенням гербіциду та антидоту (наприклад, в формі бакової суміші). Норма внесення антидоту по відношенню до гербіциду сильно залежить від способу внесення. У випадку обробки поля, та/або ґрунту, та/або рослини (наприклад, в полі або теплиці), як правило, вносять від 0,001 до 5,0 кг антидоту/га, переважно від 0,001 до 0,5 кг антидоту/га. У випадку протруювання насіння, як правило, вносять від 0,001 до 10 г антидоту/кг насіння, переважно від 0,05 до 2 г антидоту/кг насіння. Коли антидот застосовують у рідкій формі з просочуванням насіння незадовго перед посівом, переважно застосовувати розчини антидотів, які містять активний інгредієнт в концентрації від 1 до 10000 ppm, переважно від 100 до 1000 ppm.

Згідно з винаходом у випадку обробки поля, та/або ґрунту, та/або рослини (наприклад, післясходове застосування), як правило, вносять від 1 до 2000 г гербіциду (зокрема, сполуки формули (I))/га, але переважно від 5 до 1000 г гербіциду (зокрема, сполуки формули (I))/га, більш переважно від 10 до 400 г гербіциду (зокрема, сполуки формули (I))/га. Якщо використовують антидот, у випадку обробки поля, та/або ґрунту, та/або рослини (наприклад, післясходове застосування), як правило, вносять від 0,5 до 1000 г антидота/га, переважно від 2 до 500 г антидоту/га, більш переважно від 5 до 200 г антидоту/га.

Згідно з одним конкретним варіантом здійснення композиція або суміш, що містить сполуку формули (I) та один або декілька додаткових гербіцидів (наприклад, вищезгаданих), може бути внесена разом з одним з антидотів, згаданих у даному документі, наприклад, вище.

Наступні приклади додатково ілюструють винахід, але не обмежують його.

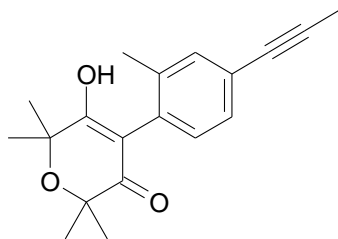
ПРИКЛАДИ ОДЕРЖАННЯ

Для фахівців в даній галузі буде очевидно, що деякі сполуки, описані нижче, являють собою β-кето-еноли та самі по собі можуть існувати у вигляді єдиного таутомеру або у вигляді суміші кето-енольних та дикетонних таутомерів, як описано, наприклад, J. March, Advanced Organic Chemistry, third edition, John Wiley and Sons. Сполуки, показані нижче та в таблиці Т1, зображені у вигляді єдиного довільного енольного таутомеру, але звідси слідую висновок, що даний опис охоплює як дикетонну форму, так і будь-які можливі еноли, які можуть виникати шляхом таутомерії. У випадку, коли спостерігають більше одного таутомеру при протонному ЯМР, дані представляють для суміші таутомерів. Крім того, деякі сполуки, показані нижче, зображені у вигляді єдиних енантіомерів для простоти, але якщо не вказані в формі єдиних енантіомерів, то такі структури слід розглядати як такі, що являють собою суміш енантіомерів. Додатково, деякі зі сполук можуть існувати у вигляді діастереоізомерів, та звідси слідую висновок, що такі можуть бути присутніми у вигляді суміші діастереоізомерів або у вигляді будь-якого можливого єдиного діастереоізомеру. В детальному описі експериментальної частини дикетонний таутомер вибирають з метою найменування, навіть якщо переважний таутомер знаходиться в енольній формі.

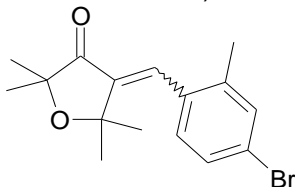
Як використовується у даному документі, кімнатна (навколишнього середовища) температура складає, як правило, приблизно 15-30°C (наприклад, 15-25°C).

У даному документі d4 MeOD означає тетрадейтеро-метанол (CD₃OD).

Приклад 1. Одержання 2,2,6,6-тетраметил-4-(2-метил-4-проп-1-інілфеніл)піран-3,5-діону



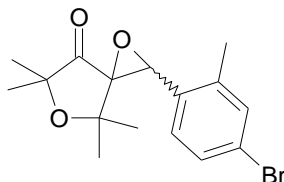
Етап 1. Одержання 4-(4-бром-2-метилбензиліден)-2,2,5,5-тетраметилдигідрофуран-3-ону



В охолоджений льодом розчин 2,2,5,5-тетраметилтетрагідрофуран-3-ону (34,2 г, 0,24 моля) в безводному 1,2-диметоксіетані (500 мл) додавали метоксид натрію (14,0 г, 0,26 моля) однією порцією. Після перемішування при 0 °C протягом 5 хвилин у завись краплями додавали другий розчин 4-бром-2-метилбензальдегіду (43,6 г, 0,22 моля) в 1,2-диметоксіетані (200 мл) за 40

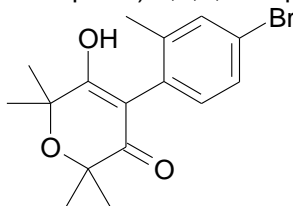
хвилин. Далі реакційну суміш перемішували при 0 °С протягом 2 годин, потім розріджували діетиловим етером та промивали 2 М хлористоводневою кислотою (х 2). Органічні фракції об'єднували, сушили над сульфатом магнію, фільтрували, а фільтрат випарювали in vacuo. Потім неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією (5% етилацетат в гексанах у якості елюенту) з одержанням 4-(4-бром-2-метилбензиліден)-2,2,5,5-тетраметилдигідрофуран-3-ону у вигляді жовтої твердої речовини.

Етап 2. Одержання 2-(4-бром-2-метилфеніл)-4,4,6,6-тетраметил-1,5-діоксаспіро[2.4]гептан-7-ону



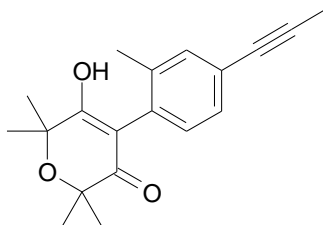
В розчин 4-(4-бром-2-метилбензиліден)-2,2,5,5-тетраметилдигідрофуран-3-ону (52,3 г, 0,16 моля) в метанолі (900 мл) при 35°С додавали 50% водний пероксид водню (16,7 г, 0,24 моля), а потім одразу розчин 2 М водного гідроксиду літію (16 мл, 0,032 моля). Після перемішування при цій температурі протягом 3 годин додавали додатковий 50% водний пероксид водню (8,0 г, 0,11 моля), а температуру підвищували до 60 °С. Після нагрівання при 60 °С ще 1 годину реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури та додавали 10% розчин натрію метабісульфіту (900 мл) для гасіння пероксидів, що залишилися. Потім реакційну суміш екстрагували як діетиловим етером (100 мл), так і етилацетатом (2 x 500 мл), потім об'єднану органічну фазу промивали насиченим бікарбонатом натрію, потім сольовим розчином. Після висушування над сульфатом магнію суспензію фільтрували, а фільтрат випарювали in vacuo з одержанням 2-(4-бром-2-метилфеніл)-4,4,6,6-тетраметил-1,5-діоксаспіро[2.4]гептан-7-ону у вигляді жовтої твердої речовини.

Етап 3. Одержання 4-(4-бром-2-метилфеніл)-2,2,6,6-тетраметилпіран-3,5-діону



В охолоджений льодом розчин концентрованої сірчаної кислоти (500 мл) додавали другий розчин 2-(4-бром-2-метилфеніл)-4,4,6,6-тетраметил-1,5-діоксаспіро[2.4]гептан-7-ону (40,9 г, 0,12 моля) в дихлорметані (500 мл) при 0 °С, краплями за 1 годину. Цю двофазну суміш енергійно перемішували протягом 2,5 годин при 0°С, потім виливали в охолоджену льодом воду (500 мл) та екстрагували дихлорметаном (3 x 500 мл). Органічні фракції об'єднували, сушили над сульфатом магнію, фільтрували, а фільтрат випарювали in vacuo. Потім неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією (5% етилацетат в ізогексані у якості елюенту) з одержанням 4-(4-бром-2-метилфеніл)-2,2,6,6-тетраметилпіран-3,5-діону.

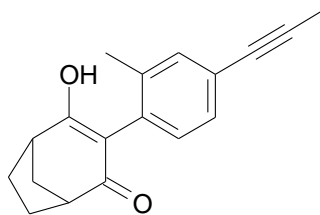
Етап 4. Одержання 2,2,6,6-тетраметил-4-(2-метил-4-проп-1-інілфеніл)піран-3,5-діону



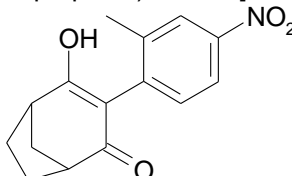
В суміш 4-(4-бром-2-метилфеніл)-2,2,6,6-тетраметилпіран-3,5-діону (0,200 г, 0,59 ммоль), тетракіс(трифенілфосфін)паладію(0) (0,036 г, 0,12 ммоль) та трибутил(1-пропініл)олова (0,54 мл, 1,77 ммоль) додавали дегазований толуол (4 мл) та суміш нагрівали при 130°С мікрохвильовим випромінюванням протягом 45 хвилин. Реакційну суміш гасили насиченим хлоридом амонію, а потім неочищений продукт екстрагували етилацетатом (х 3). Розчин пропускали через шар діатомової землі та об'єднані органічні продукти промивали сольовим розчином, потім сушили над сульфатом магнію, фільтрували, а фільтрат концентрували in vacuo. Потім неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією (20% - 100%

етилацетат в ізогексані у якості елюенту) з одержанням 2,2,6,6-тетраметил-4-(2-метил-4-проп-1-інілфеніл)піран-3,5-діону.

Приклад 2. Одержання 3-(2-метил-4-проп-1-інілфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону

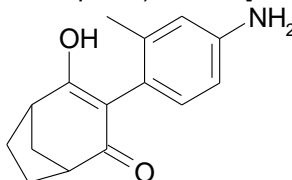


5 Етап 1. Одержання 3-(2-метил-4-нітрофеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону



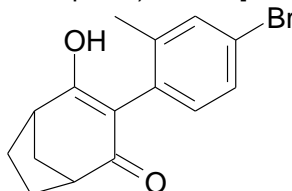
В суміш біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону (1,31 г, 9,48 ммоль),
 трис(дипалладіон)дипаладію(0) (0,550 г, 0,60 ммоль), 2-дициклогексилфосфіно-2',4',6'-
 триізопропілбіфенілу (0,430 г, 0,90 ммоль), порошкового фосфату калію (3,68 г, 17,38 ммоль) та
 10 2-хлор-5-нітротолуолу (1,36 г, 7,92 ммоль) додавали диметоксітан (24 мл) та реакційну суміш
 нагрівали при 160 °С мікрохвильовим випромінюванням протягом 60 хвилин. Потім суміш
 розріджували етилацетатом та підкисляли 2 н водною хлористоводневою кислотою. Цю
 експериментальну процедуру повторювали десять разів та об'єднаний продукт фільтрували
 15 через шар діатомової землі (та залишок промивали етилацетатом та 2 н водною
 хлористоводневою кислотою). Органічну фазу відділяли та водну фазу знову промивали
 етилацетатом (х 3). Органічні фракції об'єднували, промивали сольовим розчином, сушили над
 сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували in vacuo. Потім неочищений
 продукт очищали колонковою флеш-хроматографією (20-100% етилацетат в ізогексані у якості
 елюенту) з одержанням 3-(2-метил-4-нітрофеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону.

20 Етап 2. Одержання 3-(4-аміно-2-метилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону



В суміш 5% паладію на вугіллі (2,06 г, 0,38 ммоль, 60% водна паста) та 3-(2-метил-4-
 нітрофеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону (8,64 г, 31,63 ммоль) додавали етанол (79 мл) та
 етилацетат (34 мл). Реакційну суміш продували азотом (х 3), потім знову продували воднем (х
 25 3) та підвищували тиск до 4 бар. Потім після перемішування в атмосфері водню протягом 8
 годин (тиск 4 бара, кімнатна температура) реакційну суміш знову продували азотом (х 3), потім
 фільтрували через шар діатомової землі та промивали етанолом (2 л). Потім неочищений
 продукт концентрували in vacuo з одержанням 3-(4-аміно-2-метилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-
 діону.

30 Етап 3. Одержання 3-(4-бром-2-метилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону

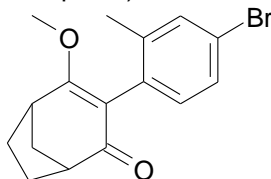


Розчин 3-(4-аміно-2-метилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону (1,00 г, 4,11 ммоль) в етанолі
 (20 мл) охолоджували до 0 °С, потім відкачували повітря, продували азотом та витримували в
 атмосфері азоту. Додавали бромистоводневу кислоту (4,9 мл, 14,80 ммоль, 48 ваг. % в воді),
 35 потім краплями додавали розчин нітриту натрію (0,528 г, 6,17 ммоль) в дистильованій воді (1,2
 мл). Після перемішування при 0 °С протягом 1 години краплями додавали другий розчин міді(I)
 броміду (0,71 г, 4,93 ммоль) в бромистоводневій кислоті (4,9 мл, 14,80 ммоль, 48 ваг. % в воді)
 та забезпечували нагрівання реакційної суміші до кімнатної температури та перемішували ще

20 годин. Реакційну суміш виливали в льодову воду, потім екстрагували етилацетатом (х 3). Об'єднані органічні екстракти промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували *in vacuo*. Потім неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією (10-100% етилацетат в ізогексані у якості елюенту) з

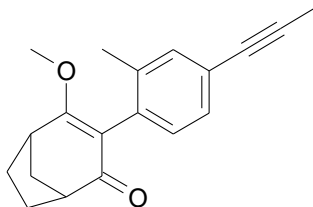
5 одержанням 3-(4-бром-2-метилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону.

Етап 4. Одержання 3-(4-бром-2-метилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону



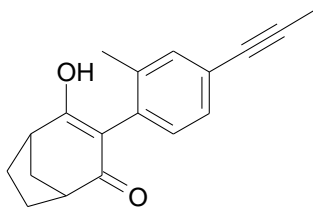
В розчин 3-(4-бром-2-метилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону (0,25 г, 0,82 ммоль) в ацетоні (10 мл) додавали карбонат калію (0,17 г, 1,23 ммоль), а потім йодметан (0,26 мл, 4,07 ммоль) та перемішували суспензію при кімнатній температурі протягом 21 годин. Леткі розчинники видаляли *in vacuo*, а неочищений продукт потім промивали дистильованою водою та екстрагували етилацетатом (х 3). Об'єднані органічні екстракти промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували *in vacuo*. Очищенням колонковою флеш-хроматографією (20-80% етилацетат в ізогексані у якості елюенту) одержували 3-(4-бром-2-метилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он.

Етап 5. Одержання 2-метокси-3-(2-метил-4-проп-1-інілфеніл)біцикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ону



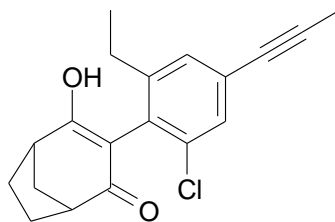
Суміш 3-(4-бром-2-метилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону (0,20 г, 0,62 ммоль), міді(I) йодиду (0,012 г, 0,06 ммоль), фториду цезію (0,188 г, 1,24 ммоль), [1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен]паладію(II) хлориду (0,049 г, 0,06 ммоль), трибутил(1-пропеніл)олова (0,57 мл, 1,87 ммоль) та N,N-диметилформаміду (2 мл) продували азотом, потім нагрівали при 110 °С мікрохвильовим випромінюванням протягом 30 хвилин. В реакційну суміш додавали дистильовану воду та неочищений продукт екстрагували етилацетатом (х 3). Органічні фракції об'єднували, промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували *in vacuo*. Очищенням колонковою флеш-хроматографією (20-80% етилацетат в ізогексані у якості елюенту) одержували 2-метокси-3-(2-метил-4-проп-1-інілфеніл)біцикло[3.2.1]окт-2-ен-4-он.

Етап 6. Одержання 3-(2-метил-4-проп-1-інілфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону

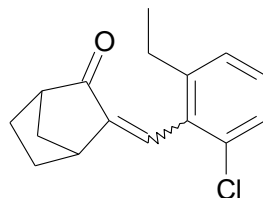


Розчин 2-метокси-3-(2-метил-4-проп-1-інілфеніл)біцикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ону (0,150 г, 0,54 ммоль) в суміші ацетону (2 мл) та 2 М хлористоводневої кислоти (0,5 мл, 1,00 ммоль) нагрівали при 120 °С мікрохвильовим випромінюванням протягом 10 хвилин. Потім реакційну суміш концентрували *in vacuo* та розподіляли між дистильованою водою та етилацетатом. Потім водну фазу промивали додатковим етилацетатом (х 2). Органічні фракції об'єднували, промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували *in vacuo*. Очищенням колонковою флеш-хроматографією (20-80% етилацетат в ізогексані у якості елюенту) одержували 3-(2-метил-4-проп-1-інілфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діон.

Приклад 3. Одержання 3-(2-хлор-6-етил-4-проп-1-інілфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону

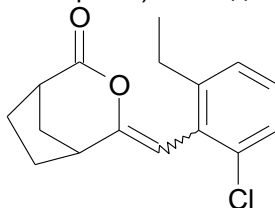


Етап 1. Одержання 3-[1-(2-хлор-6-етилфеніл)метиліден]біцикло[2.2.1]гептан-2-ону



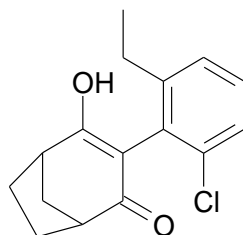
В розчин норкамфори (3,87 г, 35,18 ммоль) та 2-хлор-6-етилбензальдегіду (наприклад,
описаного в WO 2011/023795) (8,31 г, 49,26 ммоль) в етанолі (100 мл) додавали твердий
гідроксид калію (0,60 г, 10,78 ммоль). Потім реакційну суміш нагрівали зі зворотним
холодильником протягом 20 годин, потім охолоджували до 0 °С з наступним додаванням
дистильованої води (30 мл) та 2 н водної хлористоводневої кислоти (30 мл). Водну фазу
екстрагували етилацетатом (х3) та об'єднані органічні фракції промивали сольовим розчином,
сушили над безводним сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували in vacuo.
Очищенням колонковою флеш-хроматографією (5% етилацетат в ізогексані у якості елюенту)
одержували 3-[1-(2-хлор-6-етилфеніл)метиліден]біцикло[2.2.1]гептан-2-он.

Етап 2. Одержання 4-[1-(2-хлор-6-етилфеніл)метиліден]-3-оксабіцикло[3.2.1]октан-2-ону



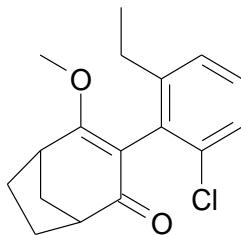
В розчин 3-[1-(2-хлор-6-етилфеніл)метиліден]біцикло[2.2.1]гептан-2-ону (6,80 г, 26,08 ммоль)
в трет-бутанолі (32 мл) додавали пероксид водню (3,01 мл, 44,33 ммоль, 50% водний) та
діоксид селену (0,136 г, 1,22 ммоль) та розчин перемішували при кімнатній температурі
протягом 4 днів. Потім в реакційну суміш додавали дистильовану воду та діетиловий етер, фази
розділяли та водну фазу знову екстрагували діетиловим етером (х 3). Об'єднані органічні
фракції промивали дистильованою водою (х 8), потім концентрували in vacuo. Неочищений
продукт очищали колонковою флеш-хроматографією (5-25% етилацетат в ізогексанах у якості
елюенту) з одержанням 4-[1-(2-хлор-6-етилфеніл)метиліден]-3-оксабіцикло[3.2.1]октан-2-ону.

Етап 3. Одержання 3-(2-хлор-6-етилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону



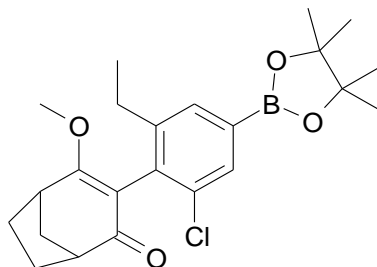
В розчин 4-[1-(2-хлор-6-етилфеніл)метиліден]-3-оксабіцикло[3.2.1]октан-2-ону (4,03 г, 14,56
ммоль) в N,N-диметилформаміді (95 мл) при 80 °С краплями додавали другий розчин
метоксиду натрію (6,29 мл, 29,12 ммоль, 25 ваг. % в метанолі). Реакційну суміш перемішували
при 80 °С протягом 1 години 55 хвилин, потім охолоджували до 0 °С. Додавали 2 н водну
хлористоводневу кислоту (45 мл) та воду (45 мл) та неочищений продукт екстрагували
етилацетатом (х 3). Об'єднані органічні екстракти послідовно промивали дистильованою водою
(х 3), потім сольовим розчином та, зрештою, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та
фільтрат концентрували in vacuo. Очищенням колонковою флеш-хроматографією (30-100%
етилацетат в ізогексанах у якості елюенту) одержували 3-(2-хлор-6-етилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діон.

Етап 4. Одержання 3-(2-хлор-6-етилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону



В розчин 3-(2-хлор-6-етилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону (2,25 г, 8,13 ммоль) в ацетоні (100 мл) додавали карбонат калію (1,69 г, 12,20 ммоль), потім йодметан (2,53 мл, 40,65 ммоль) та суспензію перемішували при кімнатній температурі протягом 18 годин. Леткі розчинники видаляли *in vacuo* та неочищений продукт розподіляли між дистильованою водою та етилацетатом. Фази розділяли та водну фазу знову екстрагували додатковим етилацетатом (x 3). Органічні фракції об'єднували, промивали сольовим розчином, сушили над безводним сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували *in vacuo*. Очищенням колонковою флеш-хроматографією (5-50% етилацетат в ізогексанах у якості елюенту) одержували 3-(2-хлор-6-етилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он.

Етап 5. Одержання 3-[2-хлор-6-етил-4-(4,4,5,5-тетраметил[1,3,2]діоксаборолан-2-іл)феніл]-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону



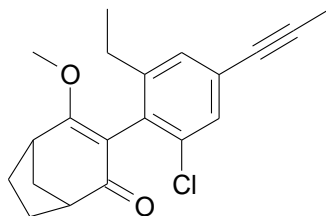
Етап 5а.

В суміш біс(пінаcolato)дибору (2,59 г, 10 ммоль), (1,5-циклооктадієн)(метоксі)іридію(I) димеру (0,104 г, 0,157 ммоль) та 4,4'-ди-*t*-бутил-2,2'-біпіридину (0,84 г, 0,312 ммоль) в атмосфері азоту додавали безводний метил-трет-бутиловий етер (25 мл) та розчин струшували протягом 15 хвилин.

Етап 5б.

В 3-(2-хлор-6-етилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (0,241 г, 0,83 ммоль) в атмосфері азоту додавали 2,0 мл розчину каталізатора, одержаного, як описано в етапі 5а. Після перемішування при кімнатній температурі протягом 1 хвилини реакційну суміш нагрівали при 80 °C протягом 60 хвилин мікрохвильовим випромінюванням. Після охолодження до кімнатної температури леткі речовини видаляли *in vacuo*, а неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією (10-100% етилацетат в ізогексанах у якості елюенту) з одержанням 3-[2-хлор-6-етил-4-(4,4,5,5-тетраметил[1,3,2]діоксаборолан-2-іл)феніл]-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону.

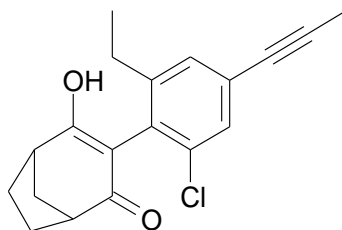
Етап 6. Одержання 3-(2-хлор-6-етил-4-проп-1-інілфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону



В розчин 1-пропін-1-ілу йодиду (0,89 г, 0,54 ммоль) в толуолі (5 мл), метанолі (5 мл) та дистильованій воді (2,5 мл) додавали 3-[2-хлор-6-етил-4-(4,4,5,5-тетраметил[1,3,2]діоксаборолан-2-іл)феніл]-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (0,204 г, 0,49 ммоль), паладію(II) хлорид (0,09 г, 0,05 ммоль) та калію карбонат (135 мг, 0,98 ммоль) та реакційну суміш нагрівали при 80 °C протягом 2 годин. Потім розчин екстрагували діетиловим етером та об'єднані органічні фракції промивали дистильованою водою, сушили над безводним сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували *in vacuo*. Очищенням колонковою

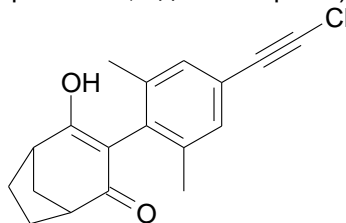
флеш-хроматографією (10-100% етилацетат в ізогексанах у якості елюенту) одержували 3-(2-хлор-6-етил-4-проп-1-інілфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он.

Етап 7. Одержання 3-(2-хлор-6-етил-4-проп-1-інілфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону

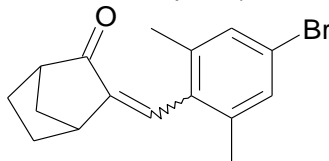


- 5 Розчин 3-(2-хлор-6-етил-4-проп-1-інілфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону (0,48 г, 1,46 ммоль) в ацетоні (1 мл) та 2 н водній хлористоводневій кислоті (1 мл) нагрівали при 120 °С мікрохвильовим випромінюванням протягом 10 хвилин. Потім реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури та розподіляли між дистильованою водою та етилацетатом. Водну фазу знову екстрагували етилацетатом (х 3) та об'єднані органічні фракції промивали сольовим розчином, сушили над безводним сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували in vacuo з одержанням 3-(2-хлор-6-етил-4-проп-1-ініл-феніл)-біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону.

Приклад 4. Одержання 3-(4-хлоретиніл-2,6-диметилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону

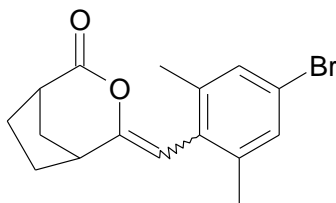


Етап 1. Одержання 3-[1-(4-бром-2,6-диметилфеніл)метиліден]біцикло[2.2.1]гептан-2-ону



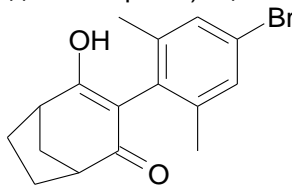
- 15 В розчин норкамфори (1,18 г, 10,73 ммоль) та 4-бром-2,6-диметил-бензальдегіду (наприклад, описаного в WO2008/021851) (3,43 г, 16,10 ммоль) в етанолі (40 мл) додавали твердий гідроксид калію (0,198 г, 3,52 ммоль). Потім реакційну суміш нагрівали зі зворотним холодильником протягом 20 годин, потім охолоджували до 0 °С з наступним додаванням дистильованої води (15 мл) та 2 н водної хлористоводневої кислоти (15 мл). Потім водну фазу екстрагували етилацетатом (х 3) та об'єднані органічні фракції промивали сольовим розчином, сушили над безводним сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували in vacuo. Очищенням колонковою флеш-хроматографією (5% етилацетат в ізогексані у якості елюенту) одержували 3-[1-(4-бром-2,6-диметилфеніл)метиліден]біцикло[2.2.1]гептан-2-он.

- 25 Этап 2. Одержання 4-[1-(4-бром-2,6-диметилфеніл)метиліден]-3-оксабіцикло[3.2.1]октан-2-ону



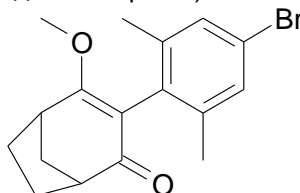
- 30 В розчин 3-[1-(4-бром-2,6-диметилфеніл)метиліден]біцикло[2.2.1]гептан-2-ону (6,50 г, 21,30 ммоль) в трет-бутанолі (26 мл) додавали пероксид водню (3,46 мл, 36,23 ммоль, 50% водний) та діоксид селену (0,11 г, 1,0 ммоль) та розчин перемішували при кімнатній температурі протягом 4 днів. Потім в реакційну суміш додавали дистильовану воду та діетиловий етер, фази розділяли та водну фазу знову екстрагували діетиловим етером (х 3). Об'єднані органічні фракції промивали дистильованою водою (х 8), потім концентрували in vacuo. Неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією (5-50% етилацетат в ізогексанах у якості елюенту) з одержанням 4-[1-(4-бром-2,6-диметилфеніл)метиліден]-3-оксабіцикло[3.2.1]октан-2-ону.

Етап 3. Одержання 3-(4-бром-2,6-диметилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону



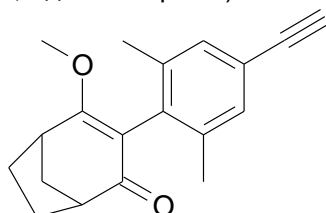
В розчин 4-[1-(4-бром-2,6-диметилфеніл)метиліден]-3-оксабіцикло[3.2.1]октан-2-ону (3,185 г, 9,92 ммоль) в N,N-диметилформаміді (65 мл) при 80 °С краплями додавали другий розчин метоксиду натрію (4,29 мл, 19,83 ммоль, 25 ваг. % в метанолі). Реакційну суміш перемішували при 80 °С протягом 1 години 55 хвилин, потім охолоджували до 0 °С. Додавали 2 н водну хлористоводневу кислоту (30 мл) та воду (30 мл) та неочищений продукт екстрагували етилацетатом (х 3). Об'єднані органічні екстракти послідовно промивали дистильованою водою (х 3), потім сольовим розчином та, зрештою, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували in vacuo. Очищенням колонковою флеш-хроматографією (30-100% етилацетат в ізогексанах у якості елюенту) одержували 3-(4-бром-2,6-диметилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діон.

Етап 4. Одержання 3-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону



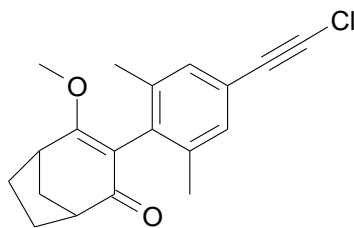
В розчин 3-(4-бром-2,6-диметилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону (0,40 г, 1,25 ммоль) в ацетоні (20 мл) додавали карбонат калію (0,343 г, 2,48 ммоль), потім йодметан (0,51 мл, 8,25 ммоль) та суспензію перемішували при кімнатній температурі протягом 18 годин. Леткі розчинники видаляли in vacuo та неочищений продукт розподіляли між дистильованою водою та етилацетатом. Фази розділяли та водну фазу знову екстрагували додатковим етилацетатом (х 3). Органічні фракції об'єднували, промивали сольовим розчином, сушили над безводним сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували in vacuo. Очищенням колонковою флеш-хроматографією (5-90% етилацетат в ізогексанах у якості елюенту) одержували 3-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он.

Етап 5. Одержання 3-(4-етиніл-2,6-диметилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону



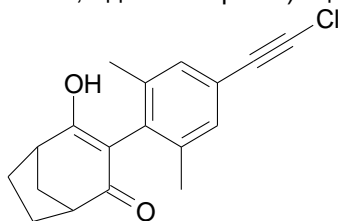
Суміш 3-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону (0,21 г, 0,63 ммоль), міді(I) йодиду (0,012 г, 0,06 ммоль), фториду цезію (0,197 г, 1,30 ммоль), [1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен]паладію(II) хлориду (0,027 г, 0,033 ммоль), трибутил(1-пропеніл)олова (0,54 мл, 1,87 ммоль) та N,N-диметилформаміду (3 мл) продували азотом, потім нагрівали при 110 °С мікрохвильовим випромінюванням протягом 45 хвилин. В реакційну суміш додавали дистильовану воду та неочищений продукт екстрагували етилацетатом (х 3). Органічні фракції об'єднували, промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували in vacuo. Очищенням колонковою флеш-хроматографією (5-70% етилацетат в ізогексани у якості елюенту) одержували 3-(4-етиніл-2,6-диметилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он.

Етап 6. Одержання 3-(4-хлоретиніл-2,6-диметилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону



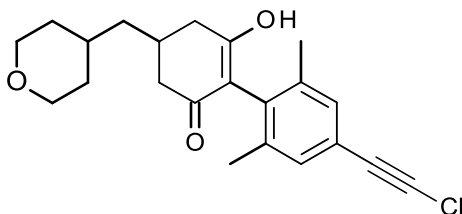
Суміш 3-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону (0,20 г, 0,71 ммоль), N-хлорсукциніміду (0,114 г, 0,85 ммоль) та срібла ацетату (0,012 г, 0,071 ммоль) в ацетоні (5 мл) нагрівали зі зворотним холодильником протягом ночі, потім забезпечували охолодження до кімнатної температури. Реакційну суміш фільтрували, потім концентрували *in vacuo*. Неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією (5-60% етилацетат в ізогексані у якості елюенту) з одержанням 3-(4-хлоретиніл-2,6-диметилфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону.

Етап 7. Одержання 3-(4-хлоретиніл-2,6-диметилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону

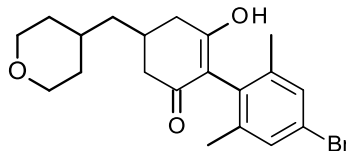


Розчин 3-(2-хлор-6-етил-4-проп-1-інілфеніл)-4-метоксибіцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-ону (0,170 г, 0,54 ммоль) в ацетоні (3 мл) та 2 н водній хлористоводневій кислоті (1 мл) нагрівали при 120 °С мікрохвильовим випромінюванням протягом 10 хвилин. Потім реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури та розподіляли між дистильованою водою та етилацетатом. Водну фазу знову екстрагували етилацетатом (x 3) та об'єднані органічні фракції промивали сольовим розчином, сушили над безводним сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували *in vacuo*. Неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією (5-70% етилацетат в ізогексані у якості елюенту) з одержанням 3-(4-хлоретиніл-2,6-диметилфеніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону.

Приклад 5. Одержання 2-[4-(2-хлоретиніл)-2,6-диметилфеніл]-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогексан-1,3-діону



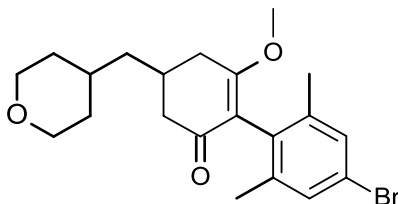
Етап 1. Одержання 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогексан-1,3-діону



В розчин 5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогексан-1,3-діону (0,420 г, 2,0 ммоль) (наприклад, описаного в WO 2010/046194) та 4-диметиламінопіридину (1,22 г, 10,0 ммоль) в хлороформі (20 мл) додавали 4-бром-2,6-диметилфенілолова триацетат (1,25 г, 2,2 ммоль) (наприклад, описаного в WO 2009/074314) та толуол (5 мл). Суміш перемішували в атмосфері азоту, потім нагрівали при 80 °С протягом 1,5 години, після чого охолоджували до кімнатної температури. Реакційну суміш підкисляли 2 н водною хлористоводневою кислотою, енергійно перемішували протягом 10 хвилин, потім фільтрували через шар діатомової землі та промивали дихлорметаном (40 мл). Органічну фазу промивали 2 н водною хлористоводневою кислотою, потім сольовим розчином, сушили над сульфатом натрію, фільтрували та фільтрат концентрували *in vacuo*. Неочищений продукт очищали

колонковою флеш-хроматографією (20-100% етилацетат в ізогексані у якості елюенту) з одержанням 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогексан-1,3-діону.

Етап 2. Одержання 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогекс-2-ен-1-ону



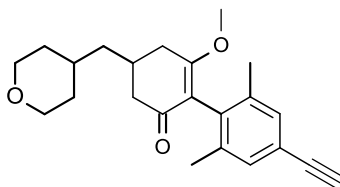
5

В розчин 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогексан-1,3-діону (0,470 г, 1,195 ммоль) в ацетоні (20 мл) додавали калію карбонат (0,248 г, 1,80 ммоль), потім йодметан (0,850 г, 5,99 ммоль) та суспензію перемішували при кімнатній температурі протягом 16 годин. Леткі розчинники видаляли *in vacuo* та неочищений продукт розподіляли між дистильованою водою та етилацетатом. Фази розділяли та водну фазу знову екстрагували додатковим етилацетатом (x 3). Органічні фракції об'єднували, промивали сольовим розчином, сушили над безводним сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували *in vacuo*. Очищенням колонковою флеш-хроматографією (20-70% етилацетат в ізогексанах у якості елюенту) одержували 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогекс-2-ен-1-он.

10

15

Етап 3. Одержання 2-(4-етиніл-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогекс-2-ен-1-ону



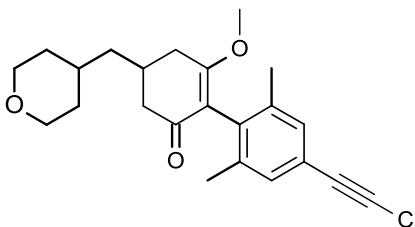
Суміш 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогекс-2-ен-1-ону (0,203 г, 0,50 ммоль), міді(I) йодиду (0,019 г, 0,10 ммоль), цезію фториду (0,152 г, 1,00 ммоль), [1,1'біс(дифенілфосфіно)фероцен]паладію(II) хлориду (0,041 г, 0,05 ммоль), трибутил(1-етиніл)олова (0,550 г, 1,74 ммоль) та N,N-диметилацетаміду (2 мл) продували азотом, потім нагрівали при 110 °C мікрохвильовим випромінюванням протягом 2 годин. В реакційну суміш додавали дистильовану воду та неочищений продукт екстрагували етилацетатом (x 3). Органічні фракції об'єднували, промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували *in vacuo*. Очищенням зворотно-фазовою HPLC (15-70% ацетонітрил у воді у якості елюенту) одержували 2-(4-етиніл-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогекс-2-ен-1-он.

20

25

Етап 4. Одержання 2-[4-(2-хлоретиніл)-2,6-диметилфеніл]-3-метокси-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогекс-2-ен-1-ону

30

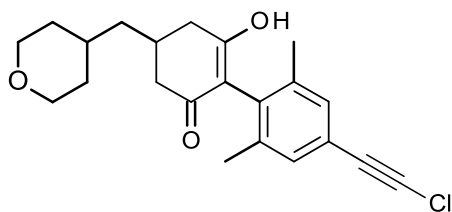


В розчин 2-(4-етиніл-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогекс-2-ен-1-ону (0,220 г, 0,62 ммоль) в ацетоні (5 мл) додавали N-хлорсукцинімід (0,100 г, 0,75 ммоль) та ацетат срібла (0,007 г, 0,06 ммоль). Суміш нагрівали зі зворотним холодильником в атмосфері азоту протягом ночі, потім забезпечували охолодження до кімнатної температури. Реакційну суміш фільтрували, потім концентрували *in vacuo*. Неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією (10-100% етилацетат в ізогексані у якості елюенту) з одержанням 2-[4-(2-хлоретиніл)-2,6-диметилфеніл]-3-метокси-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогекс-2-ен-1-ону.

35

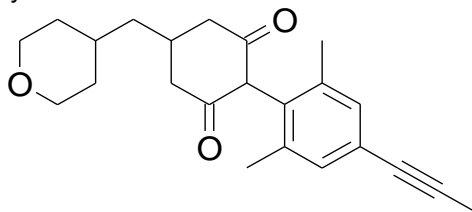
40

Етап 5. Одержання 2-[4-(2-хлоретиніл)-2,6-диметилфеніл]-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогексан-1,3-діону

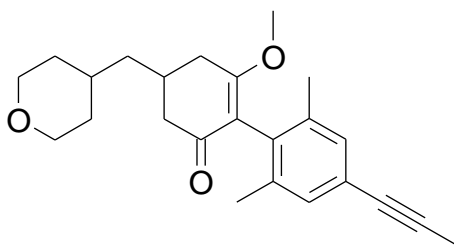


Розчин 2-[4-(2-хлоретиніл)-2,6-диметилфеніл]-3-метокси-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогекс-2-ен-1-ону (0,030 г, 0,078 ммоль) в ацетоні (1,5 мл) та 2 н водній хлористоводневій кислоті (0,5 мл) нагрівали при 60 °С мікрохвильовим випромінюванням протягом 30 хвилин. Потім реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури, концентрували *in vacuo* та неочищений продукт розподіляли між дистильованою водою та етилацетатом. Водну фазу знову екстрагували етилацетатом та об'єднані органічні фракції промивали сольовим розчином, сушили над безводним сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували *in vacuo*. Неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією (10-100% етилацетат в ізогексані у якості елюенту) з одержанням 2-[4-(2-хлоретиніл)-2,6-диметил-феніл]-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогексан-1,3-діону.

Приклад 6. Одержання 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогексан-1,3-діону

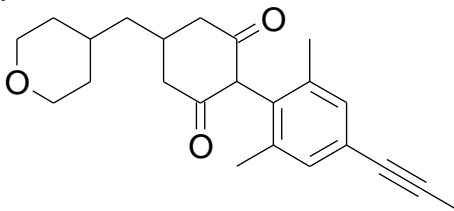


Етап 1. 2-(2,6-Диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-3-метокси-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогекс-2-ен-1-он



Суміш 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогекс-2-ен-1-ону (0,203 г, 0,50 ммоль), міді(I) йодиду (0,019 г, 0,10 ммоль), цезію фториду (0,152 г, 1,00 ммоль), [1,1'біс(дифенілфосфіно)фероцен]паладію(II) хлориду (0,041 г, 0,05 ммоль), трибутил(1-пропеніл)олова (0,574 г, 1,74 ммоль) та N,N-диметилацетаміду (2 мл) продували азотом, потім нагрівали при 110 °С мікрохвильовим випромінюванням протягом 60 хвилин. В реакційну суміш додавали дистильовану воду та неочищений продукт екстрагували етилацетатом (x 3). Органічні фракції об'єднували, промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та фільтрат концентрували *in vacuo*. Очищенням зворотно-фазовою HPLC (15-70% ацетонітрил у воді у якості елюенту) одержували 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-3-метокси-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогекс-2-ен-1-он.

Етап 2. Одержання 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогексан-1,3-діону

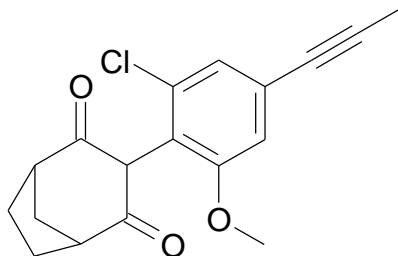


Розчин 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-3-метокси-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогекс-2-ен-1-ону (0,205 г, 0,58 ммоль) в ацетоні (6 мл) та 2 н водної хлористоводневої кислоти (2 мл) нагрівали при 60 °С мікрохвильовим випромінюванням

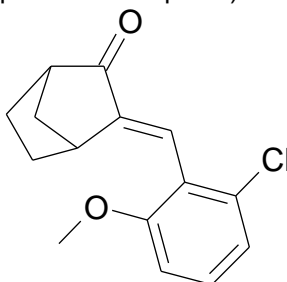
протягом 30 хвилин. Потім реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури, концентрували *in vacuo* та неочищений продукт розподіляли між дистильованою водою та етилацетатом. Водну фазу знову екстрагували етилацетатом та об'єднані органічні фракції промивали сольовим розчином, сушили над безводним сульфатом магнію, фільтрували та

5 фільтрат концентрували *in vacuo*. Неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією (10-100% етилацетат в ізогексані у якості елюенту) з одержанням 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-5-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклогексан-1,3-діону.

Приклад 7. Одержання 3-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-інілфеніл)-біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону



10 Етап 1. Одержання (3E)-3-[(2-хлор-6-метокси-феніл)метилен]норборнан-2-ону

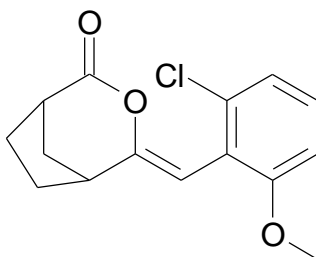


Норборнан-2-он (5,00 г, 45,39 ммоль) та 2-хлор-6-метокси-бензальдегід (10,84 г, 63,55 ммоль) розчиняли в етанолі (136 мл). Калію гідроксид (0,76 г, 13,62 ммоль) додавали в реакційну суміш однією порцією та нагрівали зі зворотним холодильником при 85 °С в азоті

15 протягом 19 годин. Реакційну суміш концентрували до мінімального об'єму. Краплями додавали етилацетат (100 мл), а потім 2 н водну хлористоводневу кислоту (100 мл) при 0 °С. Суміш розріджували етилацетатом та фази розділяли. Водний шар двічі екстрагували етилацетатом та об'єднані органічні продукти промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та зменшували об'єм *in vacuo*. Неочищений продукт очищали колонковою флеш-

20 хроматографією на силікагелі (5-30% етилацетат в гексанах у якості елюенту) з одержанням (3E)-3-[(2-хлор-6-метокси-феніл)метилен]норборнан-2-ону у вигляді темно-червоного масла.

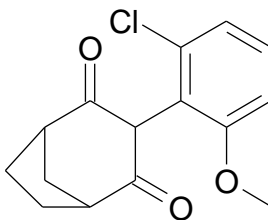
Етап 2. Одержання (2Z)-2-[(2-хлор-6-метокси-феніл)метилен]-3-оксабіцикло[3.2.1]октан-4-ону



25 (3E)-3-[(2-Хлор-6-метокси-феніл)метилен]норборнан-2-он (11,93 г, 45,41 ммоль) перемішували в 2-метилпропан-2-олі (59 мл) при кімнатній температурі та в суміш краплями додавали пероксид водню (5 мл, 77,19 ммоль). В реакційну суміш додавали селену діоксид (0,20 г, 1,82 ммоль) та перемішували при кімнатній температурі протягом 24 годин. В реакційну суміш краплями додавали ще одну порцію пероксиду водню (5 мл, 77,19 ммоль) та

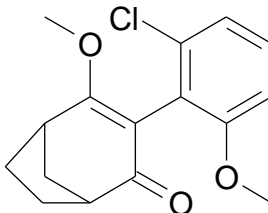
30 перемішували ще 24 години. В реакційну суміш додавали пентан та осад фільтрували. Неочищену тверду речовину промивали додатковим пентаном та сушили на повітрі з одержанням (2Z)-2-[(2-хлор-6-метокси-феніл)метилен]-3-оксабіцикло[3.2.1]октан-4-ону у вигляді безкольорової твердої речовини.

Етап 3. Одержання 3-(2-хлор-6-метокси-феніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону



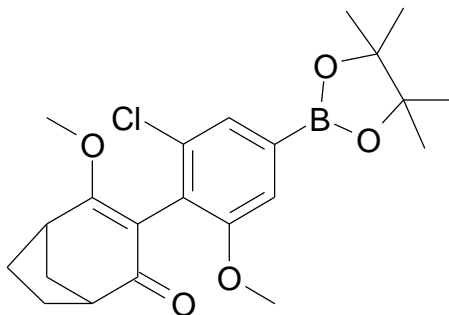
(2Z)-2-[(2-Хлор-6-метокси-феніл)метилен]-3-оксабіцикло[3.2.1]октан-4-он (8,74 г, 31,4 ммоль) розчиняли в толуолі (94 мл). Реагент Ітона (94 мл) додавали однією порцією при кімнатній температурі та перемішували при 70 °С в азоті протягом 1 години. Реакційну суміш гасили за допомогою льоду/6 М NaOH (300 г, 300 мл) та підлугували розчин до рН 14. Суміш перемішували протягом 15 хвилин та фази розділяли. Водний шар екстрагували додатковим етилацетатом та підкисляли до рН 1-3 із застосуванням концентрованої водної хлористоводневої кислоти. Кислий водний шар двічі екстрагували дихлорметаном, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та зменшували об'єм *in vacuo* з одержанням 3-(2-хлор-6-метокси-феніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону у вигляді бежевої твердої речовини.

Етап 4. Одержання 3-(2-хлор-6-метокси-феніл)-2-метокси-біцикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ону



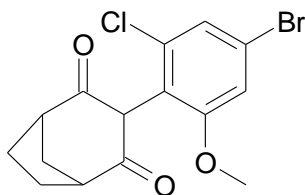
3-(2-Хлор-6-метокси-феніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діон (5,75 г, 20,6 ммоль) розчиняли в ацетоні (206 мл), до якого додавали карбонат калію (4,34 г, 30,9 ммоль). Йодметан (6,42 мл, 103 ммоль) краплями додавали в реакційну суміш та перемішували при кімнатній температурі в азоті протягом 22 годин. Реакційну суміш концентрували *in vacuo* та додавали дихлорметан/воду (300 мл). Суміш двічі екстрагували дихлорметаном, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та зменшували об'єм *in vacuo* з одержанням 3-(2-хлор-6-метокси-феніл)-2-метокси-біцикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ону у вигляді бежевої твердої речовини після розтирання з діетиловим етером.

Етап 5. Одержання 3-[2-хлор-6-метокси-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)феніл]-2-метокси-біцикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ону



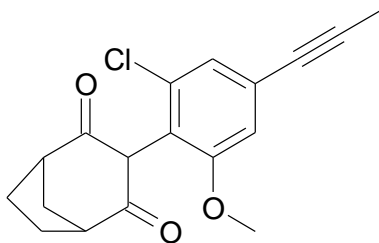
З суміші 3-(2-хлор-6-метокси-феніл)-2-метокси-біцикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ону (25,00 г, 85,39 ммоль), (1,5-циклооктадієн)(метоксі)іридію(І) димеру (2,55 г, 3,84 ммоль), 4,4'-ди-трет-бутил-2,2'-дипіридилу (2,11 г, 7,69 ммоль) та біс(пінаcolato)дибору (22,12 г, 85,39 ммоль) відкачували повітря та три рази продували азотом. В реакційну суміш додавали безводний трет-бутилметилловий етер (85,39 мл, 1 М) та нагрівали зі зворотним холодильником при 80 °С протягом 4 годин в азоті. Реакційну суміш концентрували на силікагелі для очищення флеш-хроматографією (10-100% етилацетат в гексанах у якості елюенту) з одержанням 3-[2-хлор-6-метокси-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)феніл]-2-метокси-біцикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ону у вигляді блідо-жовтого масла.

Етап 6. Одержання 3-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону



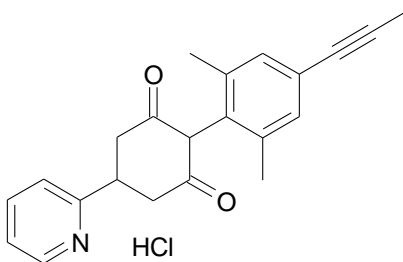
3-[2-Хлор-6-метокси-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)феніл]-2-метокси-біцикло[3.2.1]окт-2-ен-4-он (5,00 г, 11,94 ммоль) розчиняли в метанолі (120 мл) та додавали міді дибромід (5,33 г, 23,88 ммоль) у воді (120 мл). Реакційну суміш нагрівали зі зворотним холодильником при 80 °С в азоті протягом 1 години. Реакційну суміш концентрували у вакуумі для видалення метанолу та розріджували дихлорметаном (100 мл). Фази розділяли та двічі екстрагували дихлорметаном. Органічні продукти сушили над сульфатом магнію, фільтрували через целіт та зменшували об'єм *in vacuo*. Неочищений залишок розчиняли в ацетоні (120 мл) та додавали 2 М водну хлористоводневу кислоту (120 мл). Реакційну суміш нагрівали при 60 °С протягом 2 годин. Фази три рази екстрагували дихлорметаном, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та зменшували об'єм *in vacuo*. Неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією на силікагелі (10-100% етилацетат в гексанах у якості елюенту) з одержанням 3-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону у вигляді безкольорової твердої речовини.

Етап 7. Одержання 3-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-ініл-феніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону

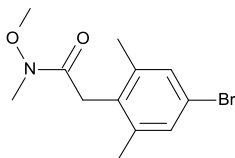


З суміші 3-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону (0,12 г, 0,34 ммоль), дихлорбіс(трифенілфосфін)паладію(II) (0,01 г, 0,017 ммоль), 1,4-біс-(дифенілфосфіно)бутану (0,014 г, 0,034 ммоль) та бут-2-инової кислоти (0,034 г, 0,40 ммоль) відкачували повітря та три рази продували азотом. В реакційну суміш додавали диметилсульфоксид (4 мл), потім тетрабутиламонію фторид (1 М в тетрагідрофурані, 1 мл, 1,00 ммоль) та перемішували при 110 °С в азоті протягом 1 години. Реакційну суміш гасили 2 М водною хлористоводневою кислотою та три рази екстрагували дихлорметаном. Органічні продукти сушили над сульфатом магнію, фільтрували через целіт та зменшували об'єм *in vacuo*. Неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією на силікагелі (10-100% етилацетат в гексанах у якості елюенту) з одержанням 3-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-ініл-феніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону у вигляді безкольорової смоли.

Приклад 8. Одержання 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-5-(піридин-2-іл)циклогексан-1,3-діону хлористоводневої солі



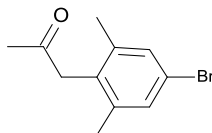
Етап 1. Одержання 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-N-метокси-N-метилацетаміду



До суспензії (4-бром-2,6-диметилфеніл)оцтової кислоти (78,0 г, 0,32 моль) (наприклад, описаної в DE 19603332) в безводному дихлорметані (1,3 л) додавали N-гідроксибензотриазол

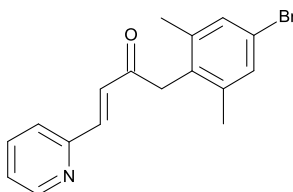
(65,0 г, 0,48 моля), потім 1-етил-3-(3-диметиламінопропіл)карбодііміду гідрохлорид (92,3 г, 0,48 моля) при 0°C в азоті. Потім краплями додавали діізопропілетиламін (165,8 г, 1,28 моля) та реакційну суміш перемішували протягом приблизно 15 хвилин. Потім додавали N,O-диметилгідроксиламіну гідрохлорид (47,0 г, 0,48 моля) з наступним перемішуванням при кімнатній температурі протягом 4 годин. Після розрідження дихлорметаном (1 л) реакційну суміш промивали 2% водним розчином хлористоводневої кислоти, водою, потім сольовим розчином. Органічний шар сушили над безводним сульфатом натрію, розчинники видаляли in vacuo та неочищений продукт очищали колонковою флеш-хроматографією на силікагелі (10-15% етилацетат в гексанах у якості елюенту). Подальшим розтиранням з н-пентаном одержували 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-N-метокси-N-метилацетамід у вигляді брудно-білої твердої речовини.

Етап 2. Одержання 1-(4-бром-2,6-диметилфеніл)пропан-2-ону



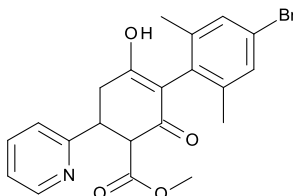
В розчин 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-N-метокси-N-метилацетаміду (71,0 г, 0,25 моля) в безводному тетрагідрофурани краплями додавали метилмагнію бромід (355 мл, 0,49 моля, 1,4 М розчин в толуолі) при 0°C. Після перемішування протягом додаткових 10 хвилин реакційну суміш гасили додаванням насиченого водного амонію хлориду при 0-5°C. Неочищену сполуку екстрагували етилацетатом, промивали сольовим розчином, сушили над безводним сульфатом натрію та розчинники видаляли in vacuo. Очищенням колонковою флеш-хроматографією на силікагелі (3-5% етилацетат в гексанах у якості елюенту), а потім додатковим розтиранням з н-пентаном одержували 1-(4-бром-2,6-диметилфеніл)пропан-2-он у вигляді брудно-білої твердої речовини.

Етап 3. Одержання 1-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-(піридин-2-іл)бут-3-ен-2-ону



В розчин 1-(4-бром-2,6-диметилфеніл)пропан-2-ону (26,7 г, 110,7 ммоль) в етанолі (250 мл) додавали піридин-2-карбальдегід (11,9 г, 110,72 ммоль) при кімнатній температурі. Потім краплями додавали 3,5 М водний гідроксид натрію (220 мл) при кімнатній температурі з додатковим перемішуванням протягом 5 хвилин. Реакційну масу виливали в воду та неочищений продукт екстрагували етилацетатом (3 x 100 мл). Органічні фракції об'єднували, потім промивали сольовим розчином, сушили над безводним сульфатом натрію та розчинники видаляли in vacuo. Очищенням колонковою флеш-хроматографією на силікагелі (20% етилацетат в гексанах у якості елюенту), а потім додатковим розтиранням з н-пентаном одержували 1-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-(піридин-2-іл)бут-3-ен-2-он у вигляді білої твердої речовини.

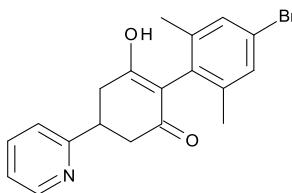
Етап 4. Одержання 3-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-2,4-діоксо-6-(піридин-2-іл)циклогексанкарбонової кислоти метилового естера



В розчин метоксиду натрію (7,2 г, 33,2 ммоль) в безводному метанолі (150 мл) додавали диметилмалонат (17,6 г, 133,24 ммоль), потім перемішували при кімнатній температурі протягом 10 хвилин. Потім додавали 1-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-(піридин-2-іл)бут-3-ен-2-он (20,0 г, 60,6 ммоль) та реакційну суміш нагрівали зі зворотним холодильником протягом 24 годин. Органічні розчинники видаляли in vacuo, залишок розчиняли в воді, а потім промивали діетиловим етером. Водну фазу підкисляли до pH 4-5 повільним додаванням 2% водної хлористоводневої кислоти та одержану в результаті тверду речовину розчиняли в

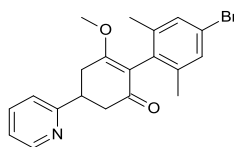
дихлорметані, промивали сольовим розчином, сушили над безводним сульфатом натрію, потім концентрували in vacuo. Неочищений продукт розтирали з 1% діетиловим етером в гексанах з одержанням 3-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-2,4-діоксо-6-(піридин-2-іл)циклогексанкарбонової кислоти метилового естера у вигляді білої твердої речовини.

5 Етап 5. Одержання 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-5-(піридин-2-іл)циклогексан-1,3-діону



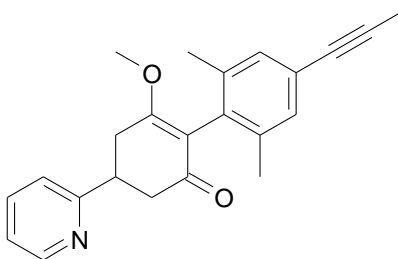
Суспензію 3-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-2,4-діоксо-6-піридин-2-ілциклогексанкарбонової кислоти метилового естера (23,0 г, 53,5 ммоль) в 5 М водній сірчаній кислоті (70 мл) нагрівали зі зворотним холодильником протягом 4 годин. Потім реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури та виливали в льодову воду та pH регулювали до 4-5 шляхом додавання 5% водної хлористоводневої кислоти. Неочищений продукт розтирали діетиловим етером з одержанням 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-5-(піридин-2-іл)циклогексан-1,3-діону у вигляді брудно-білої твердої речовини.

15 Етап 6. Одержання 2-(4-бром-2,6-диметил-феніл)-3-метокси-5-(2-піридил)циклогекс-2-ен-1-ону



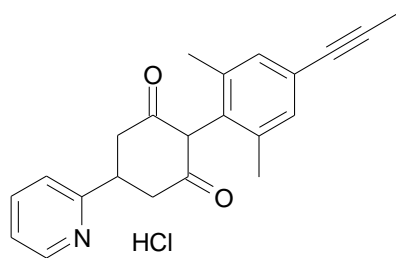
В охолоджену (в льодовій бані) суспензію 2-(4-бром-2,6-диметил-феніл)-5-(2-піридил)циклогексан-1,3-діону (5,00 г, 13,4 ммоль) в ацетоні (250 мл) додавали карбонат калію (2,78 г, 20,1 ммоль), а потім йодметан (9,53 г, 4,18 мл, 67,2 ммоль). Суміш перемішували протягом 10 хвилин, а потім охолодження зупиняли та розчин перемішували при кімнатній температурі протягом 18 годин. Ацетон видаляли in vacuo та залишок розподіляли між водою та етилацетатом. Фази розділяли та водну фазу екстрагували в етилацетаті (x 2). Об'єднані органічні фази промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та концентрували з одержанням жовтогарячої смоли, з якої після колонкової хроматографії на силікагелі одержували 2-(4-бром-2,6-диметил-феніл)-3-метокси-5-(2-піридил)циклогекс-2-ен-1-он (4,97 г, 12,9 ммоль, 96%) у вигляді білої твердої речовини.

Етап 7. Одержання 2-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-3-метокси-5-(2-піридил)-циклогекс-2-ен-1-ону



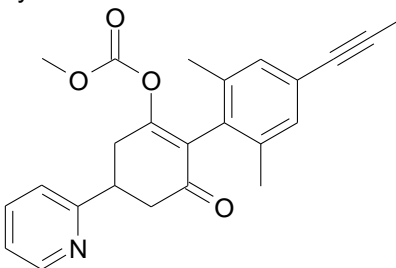
30 2-(4-Бром-2,6-диметил-феніл)-3-метокси-5-(2-піридил)циклогекс-2-ен-1-он (0,250 г, 0,647 ммоль), цезію фторид (0,197 г, 0,0478 мл, 1,29 ммоль), міді йодид (0,0247 г, 0,129 ммоль) та PdCl₂ (dppf) (0,0710 г, 0,0971 ммоль) об'єднували в 2-5-мл посудині для використання в мікрохвильовому реакторі, яку герметизували та продували азотом. Додавали диметилформамід (1,9 г, 2 мл, 26 ммоль), а потім трибутил(проп-1-ініл)станан (0,852 г, 0,787 мл, 2,59 ммоль). Реакційну суміш нагрівали мікрохвилями при 120 °C протягом 60 хвилин. Реакційну суміш розріджували етилацетатом, а потім виливали в воду. Двофазну суміш фільтрували через діатомову землю, а потім фази розділяли. Водну фазу екстрагували етилацетатом (x 2), потім об'єднані органічні екстракти промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували та концентрували до чорного залишку, з якого після колонкової хроматографії на силікагелі одержували 2-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-3-метокси-5-(2-піридил)циклогекс-2-ен-1-он (0,216 г, 0,6253 ммоль, 97%) у вигляді білої твердої речовини.

Етап 8. Одержання 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-5-(піридин-2-іл)циклогексан-1,3-діону хлористоводневої солі



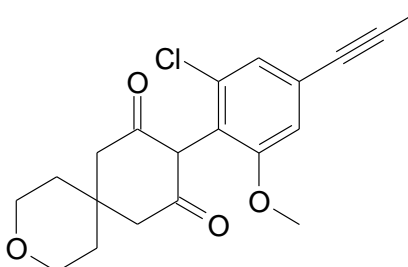
2-(2,6-Диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-3-метокси-5-(2-піридил)циклогекс-2-ен-1-он (0,198 г, 0,5732 ммоль) розчиняли в ацетоні (2,5 мл) в 0,5-2-мл посудині для використання у мікрохвильовому реакторі. Додавали 2 М водну хлористоводневу кислоту (0,2 мл, 0,4 ммоль) та одержаний в результаті розчин нагрівали мікрохвилями при 70-90 °С, поки аналіз LCMS (рідинної хроматографії-мас-спектрометрії) не показував початок завершення реакції. Реакційну суміш концентрували in vacuo з одержанням бежевої твердої речовини, яку піддавали азеотропній перегонці з толуолом з одержанням 2-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-5-(піридин-2-іл)циклогексан-1,3-діону гідрохлориду (0,1864 г, 0,5067 ммоль, 88%) у вигляді блідо-рожевої твердої речовини.

Приклад 9. Одержання 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-3-(метоксикарбонілокси)-5-(піридин-2-іл)циклогекс-2-ен-1-ону

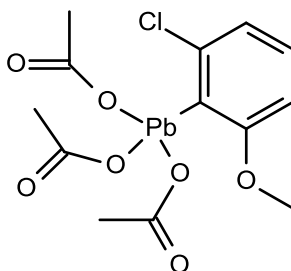


В розчин 2-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-5-(піридин-2-іл)циклогексан-1,3-діону гідрохлориду (0,071 г, 0,193 ммоль) в дихлорметані (2,0 мл) додавали триетиламін (0,043 г, 0,059 мл, 0,425 ммоль), а потім метилхлорформіат (0,022 г, 0,232 ммоль). Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 18 годин. Реакційну суміш розріджували дихлорметаном (2 мл) та водою (2 мл), а потім пропускали через модуль для розділення фаз з промиванням дихлорметаном. Органічний фільтрат концентрували in vacuo з одержанням [2-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-3-оксо-5-(піридин-2-іл)циклогексен-1-іл]метилкарбонату, який також називається 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-3-(метоксикарбонілокси)-5-(піридин-2-іл)циклогекс-2-ен-1-оном, (0,072 г, 0,1849 ммоль, 96% вихід) у вигляді жовтогарячої твердої речовини.

Приклад 10. Одержання 9-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-ініл-феніл)-3-окса-спіро[5.5]ундекан-8,10-діону (сполуки А-20)



Етап 1. Одержання діацетокси-(2-хлор-6-метокси-феніл)свинцю ацетату

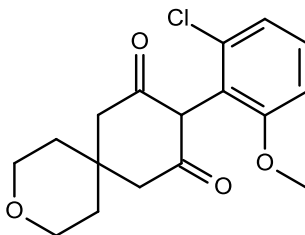


Розчин ртуті(II) ацетату (0,171 г) та свинцю(IV) ацетату (5,70 г) в хлороформі (20 мл) в атмосфері азоту нагрівали до 40°C. В нього однією порцією додавали (2-хлор-6-метокси-феніл)боронову кислоту (2,00 г, CAS 385370-80-9) та нагрівання при 40°C продовжували протягом 4 годин. Реакційну суміш залишали охолонути та відстоюватися протягом ночі.

Реакційну суміш розріджували хлороформом (50 мл) та охолоджували в льодовій бані. Карбонат калію (13,3 г) поступово додавали при перемішуванні та суміш перемішували протягом 5 хвилин в азоті. Цю суміш фільтрували через целіт та промивали через додатковий хлороформ (80 мл). Фільтрат концентрували in vacuo з одержанням темно-коричневої липкої маси. Розтиранням з ізогексаном (40 мл) одержували тверду речовину, яку відфільтровували, промивали невеликою кількістю охолодженого ізогексану та сушили на повітрі з одержанням діацетокси-(2-хлор-6-метокси-феніл)свинцю ацетату (4,66 г) у вигляді бежевої твердої речовини.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃ + крапля d₆-DMSO) 7,35-7,43 (m, 1H), 7,16 (t, 1H), 6,98-7,03 (dd, 1H), 3,88-3,93 (d, 3H), 2,08 (s, 9H).

Етап 2. Одержання 9-(2-хлор-6-метокси-феніл)-3-окса-спіро[5.5]ундекан-8,10-діону



В суспензію 3-окса-спіро[5.5]ундекан-8,10-діону (0,40 г, CAS 1058731-65-9) та 4-(диметиламіно)піридину (1,4 г) в хлороформі (12 мл) в атмосфері азоту додавали толуол (3 мл), а потім діацетокси-(2-хлор-6-метокси-феніл)свинцю ацетат (1,4 г). Цю суміш нагрівали в азоті при 69°C (внутрішня температура) протягом 3,5 годин. Реакційну суміш залишали охолонути та відстоюватися протягом ночі.

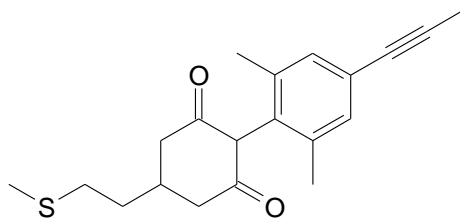
Реакційну суміш розріджували хлороформом (20 мл), охолоджували в льодовій бані та поступово підкисляли водною 2 М хлористоводневою кислотою (8 мл). Після енергійного перемішування протягом 10 хвилин одержували блідо-жовтогарячу суспензію. Суміш фільтрували через промитий водою целіт та промивали хлороформом. Органічний шар відділяли та екстрагували водним розчином натрію бікарбонату.

Водний шар охолоджували в льодовій бані, підкисляли водною 2 М хлористоводневою кислотою, екстрагували дихлорметаном (2 x). Об'єднані органічні шари сушили над безводним сульфатом магнію. Концентрацією одержували густе масло, яке очищали хроматографією з діоксидом кремнію при елююванні етилацетатом в ізогексані з одержанням 9-(2-хлор-6-метокси-феніл)-3-окса-спіро[5.5]ундекан-8,10-діону (0,429 г) у вигляді брудно-білої твердої речовини.

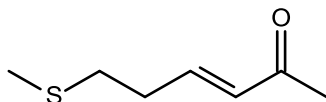
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) 7,28 (t, 1H), 7,08 (d, 1H), 6,84 (d, 1H), 5,85 (br s, 1H), 3,73 (s, 3H), 3,70 (t, 4H), 2,59 (br s, 4H), 1,75 (t, 2H), 1,70 (t, 2H)

Інші етапи для бажаної сполуки 9-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-ініл-феніл)-3-окса-спіро[5.5]ундекан-8,10-діону, сполуки А-20, можна виконати, як, по суті, описано в прикладі 7.

Приклад 11. Одержання 2-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-5-(2-метилсульфаніл-етил)циклогексан-1,3-діону, сполуки А-21



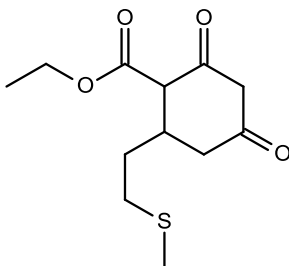
Етап 1. Одержання (Е)-6-метилсульфанілгекс-3-ен-2-ону



В розчин 3-метилсульфанілпропанолу (CAS 3268-49-3, 5,6 г) в дихлорметані (120 мл) однією порцією додавали 1-(трифенілфосфораніліден)-2-пропанон (CAS 1439-36-7, 17 г). Реакційну суміш нагрівали та перемішували зі зворотним холодильником протягом 5 годин. Охолоджену реакційну суміш концентрували з одержанням блідо-жовтої твердої речовини, яку розтирали із сумішшю 1:1 етер:ізогексан (100 мл). Одержану в результаті тверду речовину збирали фільтрацією та промивали додатковою сумішшю 1:1 етер:ізогексан (50 мл). Фільтрат концентрували до жовтого масла та очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елюванням етилацетатом в ізогексані з одержанням (Е)-6-метилсульфанілгекс-3-ен-2-ону (5,890 г) у вигляді безкольорової рідини.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) 6,81 (dt, 1H), 6,08-6,15 (m, 1H), 2,61-2,67 (m, 2H), 2,49-2,58 (m, 2H), 2,24-2,27 (m, 3H), 2,10-2,15 (m, 3H)

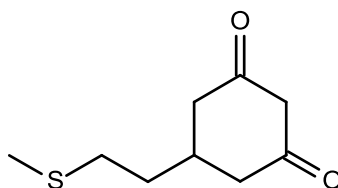
Етап 2. Одержання етил-2-(2-метилсульфанілетил)-4,6-діоксо-циклогексанкарбоксилату



В охолоджений льодом етанол (50 мл) невеликими порціями додавали метал натрію (1,249 г) в азоті та одержаний в результаті розчин перемішували протягом 15 хвилин. Діетилпропандіоат (7,901 г) в етанолі (25 мл) краплями додавали в цей охолоджений розчин за 20 хвилин. Забезпечували нагрівання реакційної суміші до температури навколишнього середовища та перемішували ще 2 години. Суміш охолоджували в льодовій бані та краплями додавали розчин (Е)-6-метилсульфанілгекс-3-ен-2-ону (5,890 г) в етанолі (25 мл). Забезпечували нагрівання реакційної суміші до температури навколишнього середовища, перемішували протягом 4 годин, а потім залишали відстоюватися протягом ночі. Реакційну суміш концентрували до жовтої зависі, яку виливали в охолоджений розчин 2 М хлористоводневої кислоти та перемішували протягом 5 хвилин. Її екстрагували дихлорметаном (x 2) та об'єднані органічні шари сушили над безводним сульфатом магнію та концентрували до одержання етил-2-(2-метилсульфанілетил)-4,6-діоксо-циклогексанкарбоксилату (11,446 г) у вигляді жовтого масла.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) 5,48-5,56 (m, 1H), 4,13-4,33 (m, 2H), 3,38-3,48 (m, 1H), 3,11-3,21 (m, 1H), 2,44-2,75 (m, 3H), 2,17-2,26 (m, 1H), 2,09 (s, 3H), 1,63-1,86 (m, 2H), 1,30 (t, 3H)

Етап 3. Одержання 5-(2-метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону

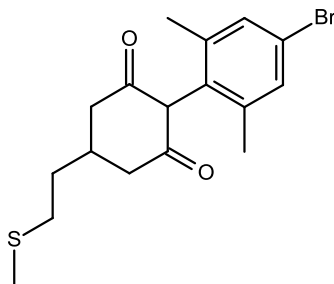


Розчин етил-2-(2-метилсульфанілетил)-4,6-діоксо-циклогексанкарбоксилату (11,446 г) в пропан-2-олі (32 мл) перемішували з 2 М розчином натрію гідроксиду (115,2 мл) протягом 4 годин. Реакційну суміш концентрували для видалення пропан-2-олу та водний розчин, що

залишився, регулювали до pH 1 шляхом додавання конц. хлористоводневої кислоти. Цей розчин нагрівали до 70°C протягом 1,5 години, потім залишали охолоджуватися протягом ночі. Одержану в результаті тверду речовину збирали фільтрацією та промивали водою, потім ізогексаном та сушили на повітрі з одержанням блідо-жовтого порошку. Порошок додатково промивали водою (х 4) та сушили на повітрі з одержанням 5-(2-

метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону (6,583 г) у вигляді жовтої твердої речовини.
¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) 5,48 (s, 1H), 3,41 (d, 1H), 2,77 (dd, 3H), 2,45-2,61 (m, 2H), 2,25-2,43 (m, 2H), 2,08-2,18 (m, 3H), 1,63-1,74 (m, 2H)

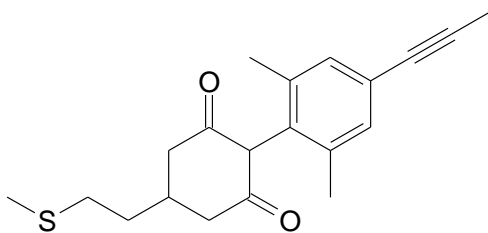
Етап 4. Одержання 2-(4-бром-2,6-диметил-феніл)-5-(2-метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону



Суміш 5-(2-метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону (0,425 г) та 4-(диметиламіно)піридину (1,41 г) в хлороформі (12 мл) перемішували в азоті протягом 10 хвилин. Додавали толуол (3 мл), а потім діацетокси-(4-бром-2,6-диметил-феніл)свинцю ацетат (1,56 г, CAS 1160561-25-0). Одержану в результаті жовту суспензію нагрівали в азоті при 75°C протягом 3 годин. Реакційну суміш охолоджували в льодовій бані, розріджували дихлорметаном (25 мл) та підкисляли водною 2 М хлористоводневою кислотою (30 мл). Після енергійного перемішування протягом 10 хвилин одержану в результаті білу суспензію фільтрували через целіт, потім промивали через дихлорметан. Органічний шар відділяли, сушили над безводним сульфатом магнію та концентрували з одержанням жовтогарячої смоли. Смолу очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елюванням етилацетатом в ізогексані з одержанням 2-(4-бром-2,6-диметил-феніл)-5-(2-метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону (0,496 г) у вигляді білої твердої речовини.

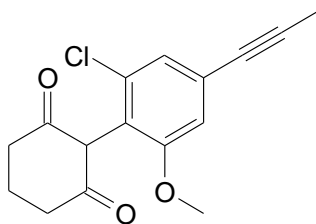
¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) 7,28 (s, 2H), 5,46 (br s, 1H), 2,63-2,75 (m, 2H), 2,63-2,75 (m, 2H), 2,56-2,61 (m, 2H), 2,36-2,47 (m, 2H), 2,17-2,29 (m, 1H), 2,10-2,14 (m, 3H), 2,07-2,09 (m, 3H), 1,75-1,83 (m, 2 H)

Етап 5. Одержання 2-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-5-(2-метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону, сполуки А-21

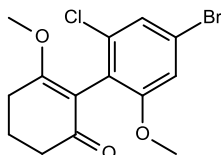


В суміш 2-(4-бром-2,6-диметил-феніл)-5-(2-метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону (0,200 г), біс(трифенілфосфін)паладію(II) дихлориду (CAS 13965-03-2, 0,0192 г), 1,4-біс(дифенілфосфіно)бутану (CAS 7688-25-7, 0,0231 г) та бут-2-инової кислоти (0,0546 г) в азоті додавали диметилсульфоксид (6,5 мл) та тетрабутиламонію фторид (1 М в тетрагідрофурані, 1,62 мл) та суміш перемішували при 110°C протягом 2 годин. Реакційну суміш охолоджували та розподіляли між 2 М хлористоводневою кислотою та етилацетатом. Водний шар екстрагували додатковим етилацетатом. Об'єднані органічні шари сушили над безводним сульфатом магнію, концентрували до жовтогарячої смоли та очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елюванням етилацетатом в ізогексані з одержанням 2-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-5-(2-метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону (0,0548 г) у вигляді блідо-жовтої смоли.

Приклад 12. Одержання 2-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-ініл-феніл)циклогексан-1,3-діону, сполуки А-22



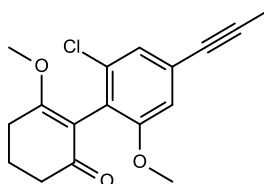
Етап 1. Одержання 2-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)-3-метокси-циклогекс-2-ен-1-ону



В розчин 2-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)циклогексан-1,3-діону (0,86 г, який, як правило, можна одержати, наприклад, згідно з процедурами, описаними в прикладах 10 та 11) в ацетоні (20 мл) додавали калію карбонат (0,85 г), а потім йодметан (0,81 мл) та воду (2 мкл). Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом ночі. Суміш розподіляли між дихлорметаном та водою. Зменшували об'єм органічного шару у вакуумі з одержанням 2-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)-3-метокси-циклогекс-2-ен-1-ону (0,7 г) у вигляді жовтої смоли.

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) 7,17-7,22 (m, 1H), 6,93 (s, 1H), 3,73 (s, 3H), 3,70 (s, 3H), 2,70 (t, 2H), 2,45-2,54 (m, 2H), 2,09-2,18 (m, 2H).

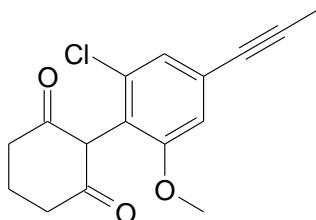
Етап 2. Одержання 2-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-ініл-феніл)-3-метокси-циклогекс-2-ен-1-ону



В суміш 2-(4-бром-2,6-диметил-феніл)-5-(2-метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону (0,35 г), біс(трифенілфосфін)паладію(II) дихлориду (CAS 13965-03-2, 0,036 г), 1,4-біс(дифенілфосфіно)бутану (CAS 7688-25-7, 0,043 г) та бут-2-инової кислоти (0,102 г) в азоті додавали диметилсульфоксид (8 мл) та тетрабутиламонію фторид (1 М в тетрагідрофурани, 3,04 мл) та суміш перемішували при 110°C протягом 2 годин. Реакційну суміш охолоджували та розподіляли в 2 М хлористоводневій кислоті та екстрагували етилацетатом. Водний шар екстрагували додатковим етилацетатом. Об'єднані органічні шари сушили над безводним сульфатом магнію, концентрували до жовтогарячої смоли та очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елююванням етилацетатом в ізогексані з одержанням 2-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-ініл-феніл)-3-метокси-циклогекс-2-ен-1-ону (0,18 г) у вигляді жовтої смоли.

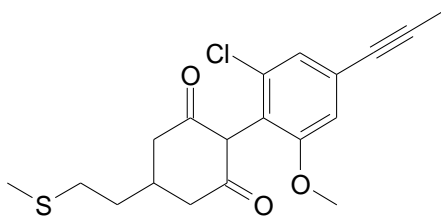
^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) 7,06 (d, 1H), 6,81 (d, 1H), 3,71 (s, 3H), 3,67 (s, 3H), 2,69 (td, 2H), 2,46-2,51 (m, 2H), 2,08-2,17 (m, 2H), 2,02-2,05 (m, 3H).

Етап 3. Одержання 2-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-ініл-феніл)циклогексан-1,3-діону

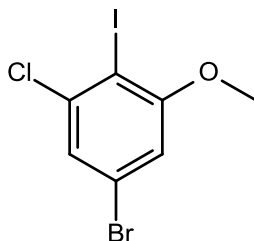


В розчин 2-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-ініл-феніл)-3-метокси-циклогекс-2-ен-1-ону (0,18 г) в ацетоні (2 мл) додавали 2 М хлористоводневу кислоту (2 мл) та суміш нагрівали до 60°C протягом 1 години. Зменшували об'єм реакційної суміші у вакуумі при 500 мбар. Водний розчин, що залишився, розподіляли в дихлорметані. Органічний шар концентрували з одержанням 2-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-ініл-феніл)циклогексан-1,3-діону (0,18 г) у вигляді кремової твердої речовини.

Приклад 13. Одержання 2-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-ініл-феніл)-5-(2-метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону, сполуки А-23



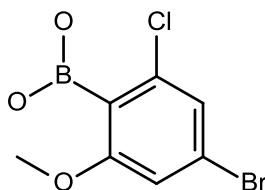
Етап 1. Одержання 5-бром-1-хлор-2-йод-3-метокси-бензолу



Сухий метанол (160 мл) охолоджували до 10°C та порціями додавали калію гідроксид (14,9 г) за 25 хвилин. Відразу після розчинення цей розчин додавали за 15 хвилин в нагрітий зі зворотним холодильником розчин 5-бром-1-хлор-3-фтор-2-йод-бензолу (CAS 83027-73-0, 40,0 г) в сухому метанолі (320 мл). Після 46-годинного нагрівання зі зворотним холодильником реакційну суміш концентрували та розподіляли між водою (500 мл) та етилацетатом (500 мл). Водну фазу екстрагували додатковим етилацетатом (2 x 200 мл). Об'єднані органічні шари промивали сольовим розчином (400 мл), сушили над сульфатом магнію, концентрували та очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елюванням етилацетатом в ізогексані з одержанням 5-бром-1-хлор-2-йод-3-метокси-бензолу (37,767 г) у вигляді блідо-рожевої твердої речовини.

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) 7,28 (d, 1H), 6,82 (d, 1H), 3,90 (s, 3H).

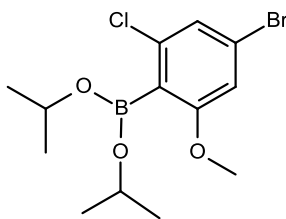
Етап 2. Одержання (4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)боронової кислоти



Розчин 5-бром-1-хлор-2-йод-3-метокси-бензолу (15,0 г) в сухому тетрагідрофурани (173 мл) охолоджували до -78 °C в азоті. Розчин ізопропілмагнію хлориду (2 М в тетрагідрофурани, 43,2 мл) краплями додавали за 30 хвилин, підтримуючи внутрішню температуру нижче -65 °C. Реакційну суміш перемішували при -78 °C протягом 25 хвилин, а потім забезпечували нагрівання до температури навколишнього середовища з перемішуванням. Через приблизно 2 години реакційний розчин охолоджували до -70 °C та краплями додавали триметилборат (14,4 г) за 15 хвилин. Після завершення додавання розчин перемішували при -78 °C протягом 20 хвилин, а потім охолодження зупиняли та суміш перемішували протягом 18 годин. Реакційну суміш розріджували водою (50 мл), підкисляли 2 М хлористоводневою кислотою (150 мл) та перемішували протягом 2 годин. Додавали етилацетат та шари розділяли. Водний розчин екстрагували додатковим етилацетатом (x 2), потім об'єднані органічні фази промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію та концентрували з одержанням жовтогаряче-коричневого залишку. Цей залишок розчиняли в етилацетаті (200 мл) та послідовно промивали 4:1 водою:насиченим водним розчином натрію тіосульфату (2 x 100 мл), водою (100 мл) та сольовим розчином (100 мл), сушили над сульфатом магнію та концентрували до блідо-жовтої твердої речовини. Цей зразок розтирали з ізогексаном (100 мл) та тверду речовину відфільтровували, промивали додатковим ізогексаном та сушили на повітрі з одержанням (4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)боронової кислоти (10,160 г) у вигляді білої твердої речовини.

¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃ + 3 краплі CD₃OD) 7,11 (m, 1H), 6,87 (m, 1H), 3,77 (s, 3H)

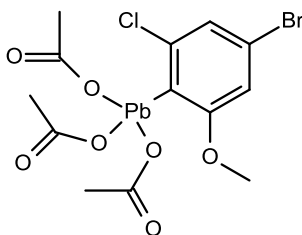
Етап 3. Одержання (4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)-діізопропокси-борану



Розчин (4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)боронової кислоти (2,00 г) в пропан-2-олі (13 мл) та толуолі (13 мл) нагрівали зі зворотним холодильником із застосуванням апарату Діна-Старка протягом 24 годин. Реакційну суміш концентрували з одержанням (4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)-діізопропокси-борану (2,612 г) у вигляді блідо-жовтого гарячого масла.

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) 7,11 (s, 1H), 6,87 (s, 1H), 4,25 (sept, 2H), 3,78 (s, 3H), 1,19 (d, 6H).

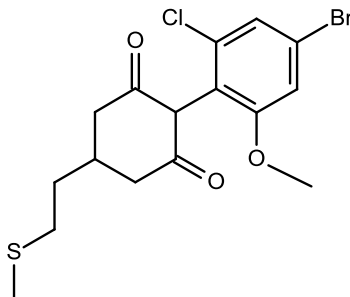
Етап 4. Одержання діацетокси-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)свинцю ацетату



Суміш ртуті(II) трифторацетату (0,310 г) та свинцю(IV) ацетату (1,898 г) в хлороформі (20 мл) в азоті нагрівали до 40°C при перемішуванні. Нагрівання зупиняли та розчин (4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)-діізопропокси-борану (1,248 г) в хлороформі (3 мл) додавали за 5 хвилин. Цю суміш нагрівали до 55°C протягом 3 годин та залишали охолоджуватися протягом ночі. Реакційну суміш охолоджували в льодовій бані до 5°C та додавали хлороформ (20 мл). В цю суспензію додавали калію карбонат (2,221 г) та суміш перемішували протягом 10 хвилин. Суспензію фільтрували через промитий хлороформом целіт та промивали свіжим хлороформом (50 мл). Блідо-жовтий фільтрат концентрували з одержанням блідо-коричневої твердої речовини. Цю тверду речовину розтирали з ізогексаном та невеликою кількістю хлороформу, фільтрували, промивали ізогексаном та сушили на повітрі з одержанням діацетокси-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)свинцю ацетату (1,466 г) у вигляді блілого рожево-бежевої твердої речовини.

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) 7,32 (s, 1H), 7,10 (s, 1H), 3,92 (s, 3H), 2,10 (s, 9H).

Етап 5. Одержання 2-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)-5-(2-метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону

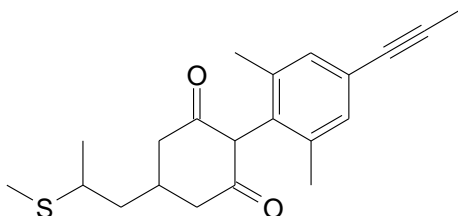


Суміш 5-(2-метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону (0,375 г) та 4-(диметиламіно)піридину (1,24 г) в хлороформі (15 мл) перемішували в азоті протягом 10 хвилин. Додавали толуол (4 мл), а потім діацетокси-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)свинцю ацетат (1,46 г). Одержану в результаті жовту суспензію нагрівали в азоті при 75°C протягом 5 годин. Реакційну суміш охолоджували в льодовій бані та підкисляли водною 2 М хлористоводневою кислотою. Після енергійного перемішування протягом 10 хвилин одержану в результаті білу суспензію фільтрували через целіт, потім промивали через дихлорметан. Органічний шар відділяли, сушили над безводним сульфатом магнію та концентрували з одержанням жовтого гарячої твердої речовини. Тверду речовину очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елюванням етилацетатом в ізогексані з одержанням 2-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)-5-(2-метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону (0,456 г) у вигляді білої піни.

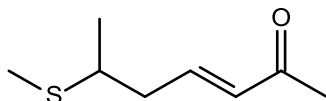
¹H ЯМР (500 МГц, CD₃OD) 7,18-7,26 (m, 1H), 7,09 (t, 1H), 3,76 (d, 3H), 2,58-2,68 (m, 4H), 2,32-2,45 (m, 3H), 2,12-2,18 (m, 3H), 1,76-1,86 (m, 2H)

Інший етап для бажаної сполуки 2-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-ініл-феніл)-5-(2-метилсульфанілетил)циклогексан-1,3-діону, сполуки А-23, можна виконати, наприклад, як, по суті, описано в прикладі 11.

Приклад 14. Одержання 2-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-5-(2-метилсульфанілпропіл)циклогексан-1,3-діону, сполуки А-24



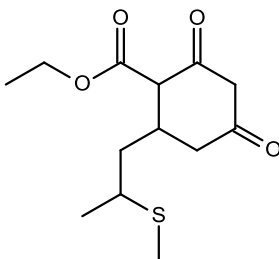
Етап 1. Одержання (Е)-6-метилсульфанілгепт-3-ен-2-ону



В розчин 3-метилсульфанілбутаналю (CAS 16630-52-7, 6,4 г) в дихлорметані (120 мл) однією порцією додавали 1-(трифенілфосфораніліден)-2-пропанон (CAS 1439-36-7, 17 г). Реакційну суміш нагрівали та перемішували зі зворотним холодильником протягом 7 годин та залишали охолоджуватися протягом ночі. Охолоджену реакційну суміш концентрували з одержанням блідо-жовтої твердої речовини, яку розтирали із сумішшю 1:1 етер:ізогексан (100 мл). Одержану в результаті тверду речовину збирали фільтрацією та промивали додатковою сумішшю 1:1 етер:ізогексан (50 мл). Фільтрат концентрували до жовтого масла та очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елюванням етилацетатом в ізогексані з одержанням (Е)-6-метилсульфанілгепт-3-ен-2-ону (5,409 г) у вигляді жовтої рідини.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) 6,82 (dt, 1H), 6,12 (d, 1H), 2,84 (sxt, 1H), 2,37-2,56 (m, 2H), 2,27 (s, 3H), 2,08-2,14 (m, 3H), 1,27-1,34 (m, 3H)

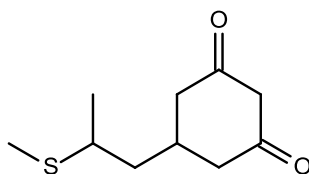
Етап 2. Одержання етил-2-(2-метилсульфанілпропіл)-4,6-діоксо-циклогексанкарбоксилату



В охолоджений льодом етанол (50 мл) невеликими порціями додавали метал натрію (1,045 г) в азоті та одержаний в результаті розчин перемішували протягом 15 хвилин. Діетилпропандіоат (6,613 г) в етанолі (25 мл) краплями додавали в цей охолоджений розчин за 20 хвилин. Забезпечували нагрівання реакційної суміші до температури навколишнього середовища та перемішували ще 1 годину. Суміш охолоджували в льодовій бані та краплями додавали розчин (Е)-6-метилсульфанілгепт-3-ен-2-ону (5,409 г) в етанолі (25 мл). Забезпечували нагрівання реакційної суміші до температури навколишнього середовища, перемішували протягом 4 годин, а потім залишали відстоюватися протягом ночі. Реакційну суміш концентрували до жовтої зависі, яку виливали в охолоджений розчин 2 М хлористоводневої кислоти та перемішували протягом 5 хвилин. Її екстрагували дихлорметаном (x 2) та об'єднані органічні шари сушили над безводним сульфатом магнію, концентрували та очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елюванням етилацетатом в ізогексані з одержанням етил 2-(2-метилсульфанілпропіл)-4,6-діоксо-циклогексанкарбоксилату (3,227 г) у вигляді жовтого масла.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) 5,38-5,43 (m, 1H), 4,13-4,31 (m, 2H), 3,86-3,96 (m, 2H), 3,05-3,18 (m, 1H), 2,53-2,88 (m, 2H), 2,12-2,37 (m, 1H), 1,99-2,09 (m, 3H), 1,44-1,75 (m, 2H), 1,22-1,41 (m, 6H).

Етап 3. Одержання 5-(2-метилсульфанілпропіл)циклогексан-1,3-діону



Суміш 3-етокси-5-(2-метилсульфанілпропіл)циклогекс-2-ен-1-ону (5,846 г) нагрівали та перемішували в 5 М хлористоводневій кислоті (30 мл) протягом 6 годин та залишали відстоюватися протягом ночі. Реакційну суміш екстрагували етилацетатом (х 2). Об'єднані

5

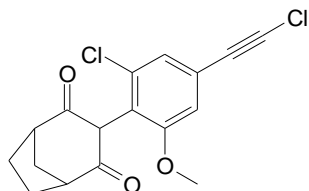
органічні шари сушили над безводним сульфатом магнію, концентрували та очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елююванням етилацетатом в ізогексані з одержанням 5-(2-метилсульфанілпропіл)циклогексан-1,3-діону (1,734 г) у вигляді білої твердої речовини.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 7,55 (br s, 1H), 3,41 (d, 1H), 2,65-2,82 (m, 2H), 2,33-2,55 (m, 3H), 2,01-2,16 (m, 4H), 1,42-1,67 (m, 2H), 1,24-1,33 (m, 3H)

10

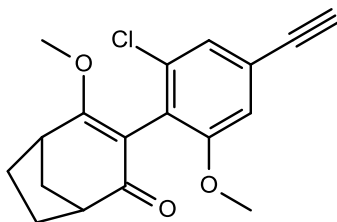
Інші етапи до 2-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-5-(2-метилсульфанілпропіл)циклогексан-1,3-діону, сполуки А-24, можна виконати, наприклад, як, по суті, описано в прикладі 11.

Приклад 15. Одержання 3-[2-хлор-4-(2-хлоретиніл)-6-метокси-феніл]біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону, сполуки А-25



15

Етап 1. Одержання 3-(2-хлор-4-етиніл-6-метокси-феніл)-2-метокси-біцикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ону



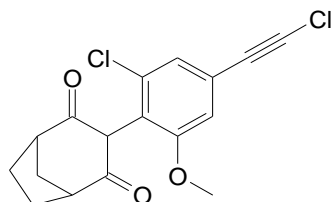
20

В розчин 3-(2-хлор-4-етиніл-6-метокси-феніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону (0,200 г, сполуки В-3) в ацетоні (6,6 мл) додавали калію карбонат (0,139 г). Додавали йодметан (0,206 мл) та реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 16 годин. Органічний шар концентрували та очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елююванням етилацетатом в ізогексані з одержанням 3-(2-хлор-4-етиніл-6-метокси-феніл)-2-метокси-біцикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ону (0,200 г).

25

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) 7,16 (m, 1H), 6,88 (m, 1H), 3,73 (d, 3H), 3,64 (d, 3H), 3,20 (m, 1H), 3,07 (s, 1H), 3,02 (d, 1H), 2,25 (d, 1H), 2,07-2,17 (m, 2H), 1,78-2,02 (m, 2H), 1,63-1,71 (m, 1H).

Етап 2. Одержання 3-[2-хлор-4-(2-хлоретиніл)-6-метокси-феніл]біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону, сполуки А-25



30

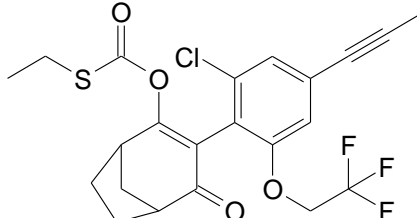
В розчин 3-(2-хлор-4-етиніл-6-метокси-феніл)-2-метокси-біцикло[3.2.1]окт-2-ен-4-ону (0,095 г) в тетрахлориді вуглецю (0,9 мл) додавали калію карбонат (0,046 г) та тетрабутиламонію фториду тригідрат (0,019 г). Суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 3 годин. Додавали додатковий тетрабутиламонію фториду тригідрат (0,020 г) та перемішування продовжували протягом 1 години. Після цього додатково додавали тетрабутиламонію фториду тригідрат (0,020 г), калію карбонат (0,046 г) та тетрахлорид вуглецю (1 мл) та суміш перемішували протягом 1 години, а потім залишали відстоюватися протягом ночі. Реакційну суміш концентрували та залишок розчиняли в ацетоні (3 мл). До неї додавали 2 М

35

хлористоводневу кислоту (3 мл) та суміш нагрівали при 60°C протягом 3 годин. Реакційну суміш екстрагували етилацетатом (х 2) та об'єднані органічні шари промивали сольовим розчином, сушили над безводним сульфатом магнію та концентрували. Залишок очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елюванням етилацетатом в ізогексані з одержанням 3-

5

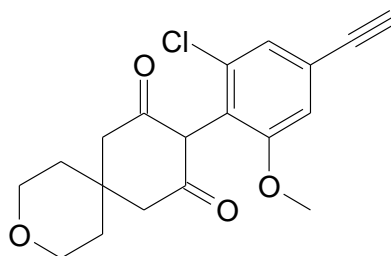
Приклад 16. Одержання [3-[2-хлор-4-проп-1-ініл-6-(2,2,2-трифторетокси)феніл]-4-оксо-2-біцикло[3.2.1]окт-2-еніл]етилсульфанілформіату, сполуки Р-6



До суспензії 3-[2-хлор-4-проп-1-ініл-6-(2,2,2-трифторетокси)феніл]біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону (сполуки А-19, 0,04 г) в дихлорметані (2 мл) додавали піридин (0,0168 мл) та 4-(диметиламіно)піридин (0,001 г) та суміш перемішували протягом 5 хвилин. Додавали S-етилхлортіоформіат (0,0169 мл) та реакційну суміш перемішували протягом 2 годин. Реакційну суміш випарювали до смоли та очищали на діоксиді кремнію з елюванням 10% етером в ізогексані з одержанням [3-[2-хлор-4-проп-1-ініл-6-(2,2,2-трифторетокси)феніл]-4-оксо-2-біцикло[3.2.1]окт-2-еніл]етилсульфанілформіату (0,041 г) у вигляді білої твердої речовини.

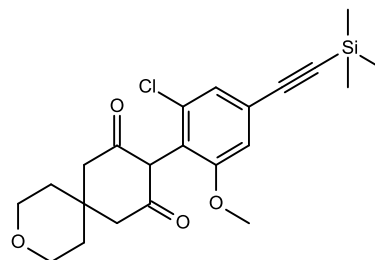
15

Приклад 17. Одержання 9-(2-хлор-4-етиніл-6-метокси-феніл)-3-оксаспіро[5.5]ундекан-8,10-діону, сполуки В-1



Етап 1. Одержання 9-[2-хлор-6-метокси-4-(2-триметилсилілетиніл)феніл]-3-оксаспіро[5.5]ундекан-8,10-діону

20



До суспензії 9-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)-3-оксаспіро[5.5]ундекан-8,10-діону (0,050 г, див., наприклад, приклад 10) в толуолі (2,1 мл) додавали комплекс [1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен]дихлор-паладію(II) дихлорметану (0,0051 г) та триметил(2-трибутилстанілетиніл)силану (0,072 г) та суміш нагрівали зі зворотним холодильником протягом 3,5 годин. Реакційну суміш охолоджували, розріджували етилацетатом та фільтрували через промитий водою целіт. Її промивали додатковим етилацетатом та водою. Шари розподіляли та водний шар екстрагували додатковим етилацетатом. Об'єднані органічні шари промивали водою, сольовим розчином та сушили над безводним сульфатом магнію, концентрували до жовтогарячої смоли та очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елюванням етилацетатом в ізогексані з одержанням 9-[2-хлор-6-метокси-4-(2-триметилсилілетиніл)феніл]-3-оксаспіро[5.5]ундекан-8,10-діону (0,041 г) у вигляді коричневої липкої смоли.

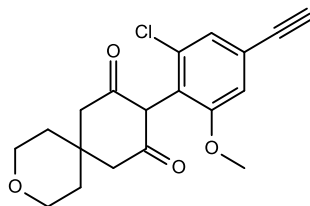
25

30

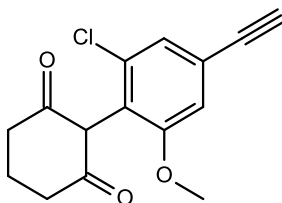
¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) 7,20 (s, 1H), 6,90 (s, 1H), 5,90 (s, 1H), 3,74 (s, 3H), 3,70 (t, 4H), 2,59 (m, 4H), 1,75 (t, 2H), 1,68 (t, 2H), 0,25 (s, 9H).

35

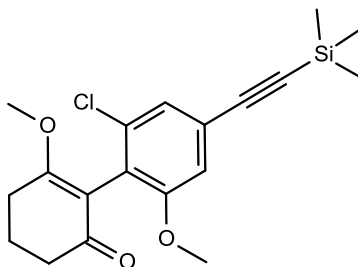
Етап 2. Одержання 9-(2-хлор-4-етиніл-6-метокси-феніл)-3-оксаспіро[5.5]ундекан-8,10-діону, сполуки В-1



- В розчин 9-[2-хлор-6-метокси-4-(2-триметилсилілетиніл)феніл]-3-оксаспіро[5.5]ундекан-8,10-діону (0,11 г) в метанолі (5,25 мл) додавали калію карбонат (0,053 г) та суспензію перемішували протягом 2 годин та залишали відстоюватися протягом ночі. Додавали воду (25 мл) та суміш промивали етилацетатом. Водний шар підкисляли декількома краплями конц. хлористоводневої кислоти та перемішували протягом 15 хвилин. Водну суміш екстрагували етилацетатом. Органічний шар відділяли, промивали водою, сушили над безводним сульфатом магнію та концентрували до жовтогарячої смоли. Розтиранням з холодним етером одержували тверду речовину, яку відфільтровували та сушили на повітрі з одержанням 9-(2-хлор-4-етиніл-6-метокси-феніл)-3-оксаспіро[5.5]ундекан-8,10-діону (0,072 г) у вигляді бежевої твердої речовини.
- Приклад 18. Одержання 2-(2-хлор-4-етиніл-6-метокси-феніл)-3-гідрокси-циклогекс-2-ен-1-ону, сполуки В-2

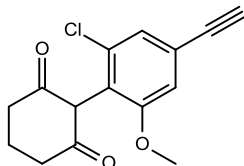


- Етап 1. Одержання 2-[2-хлор-6-метокси-4-(2-триметилсилілетиніл)феніл]-3-метокси-циклогекс-2-ен-1-ону



- До суспензії 2-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)-3-метокси-циклогекс-2-ен-1-ону (0,35 г, див., наприклад, приклад 12, етап 1) в толуолі (17,22 мл) додавали комплекс [1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен]дихлор-паладію(II) дихлорметану (0,042 г) та триметил(2-трибутилстанілетиніл)силану (0,5883 г) в азоті. Суміш нагрівали зі зворотним холодильником протягом 3 годин. Реакційну суміш розподіляли між дихлорметаном та водою. Органічний шар концентрували та очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елюванням етилацетатом в ізогексані з одержанням 2-[2-хлор-6-метокси-4-(2-триметилсилілетиніл)феніл]-3-метокси-циклогекс-2-ен-1-ону (0,200 г) у вигляді жовтої смоли.
- ¹H ЯМР (500 МГц, CDCl₃) 7,13-7,17 (m, 1H), 6,86 (s, 1H), 3,73 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 2,69 (t, 2H), 2,45-2,52 (m, 2H), 2,11-2,17 (m, 2H)

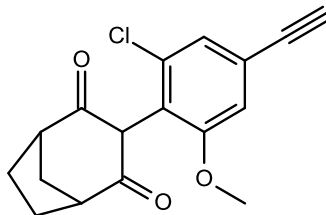
Етап 2. Одержання 2-(2-хлор-4-етиніл-6-метокси-феніл)-3-гідрокси-циклогекс-2-ен-1-ону



- В розчин 2-[2-хлор-6-метокси-4-(2-триметилсилілетиніл)феніл]-3-метокси-циклогекс-2-ен-1-ону (0,200 г) в метанолі (11,02 мл) додавали калію карбонат (0,116 г). Після перемішування протягом 2 годин реакційну суміш розподіляли між дихлорметаном та водою. Водний шар підкисляли конц. хлористоводневою кислотою та екстрагували дихлорметаном. Органічний шар

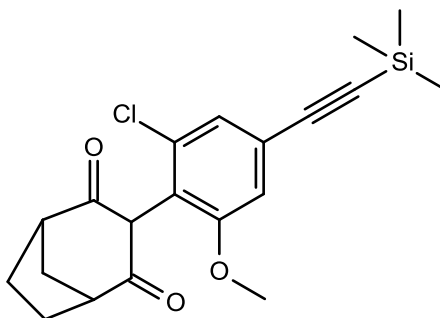
концентрували з одержанням 2-(2-хлор-4-етиніл-6-метокси-феніл)-3-гідрокси-циклогекс-2-ен-1-ону, сполуки В-2, (0,064 г) у вигляді жовтогарячої піноподібної твердої речовини.

Приклад 19. Одержання 3-(2-хлор-4-етиніл-6-метокси-феніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону, сполуки В-3



5

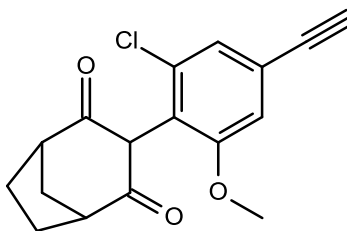
Етап 1. Одержання 3-[2-хлор-6-метокси-4-(2-триметилсилілетиніл)феніл]біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону



Суміш 3-(4-бром-2-хлор-6-метокси-феніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону (приклад 7 етап 6, 0,500 г), триметил(2-трибутилстанілетиніл)силану (0,812 г) та комплексу [1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен]дихлор-паладію(II) дихлорметану (0,0569 г) розчиняли в толуолі (17 мл) та суміш сильно нагрівали зі зворотним холодильником протягом 3 годин на повітрі. Реакційну суміш фільтрували через целіт з промиванням етилацетатом. До фільтрату додавали воду та суміш розподіляли. Водний шар екстрагували додатковим етилацетатом (х 3). Об'єднані органічні шари промивали сольовим розчином, сушили над безводним сульфатом магнію, концентрували та очищали хроматографією на діоксиді кремнію з елюванням етилацетатом в ізогексані з одержанням 3-[2-хлор-6-метокси-4-(2-триметилсилілетиніл)феніл]біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону (0,305 г).

¹H ЯМР (CDCl₃) 7,19 (m, 1H), 6,89 (m, 1H), 5,48-5,67 (m, 1H), 3,75 (d, 3H), 2,96-3,07 (m, 2H), 2,26 (d, 1H), 2,07-2,18 (m, 2H), 1,74-2,03 (m, 2H), 1,65 (dm, 1H), 0,25 (s, 9H).

Етап 2. Одержання 3-(2-хлор-4-етиніл-6-метокси-феніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону

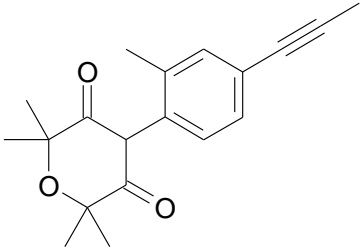
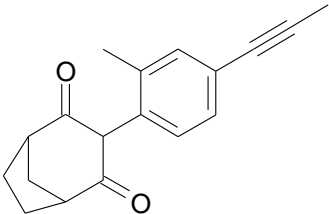
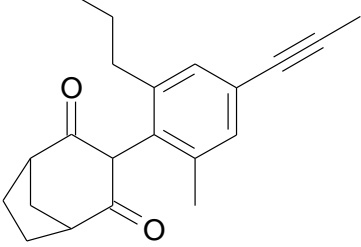
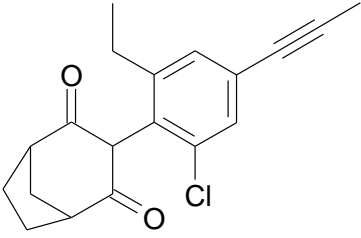
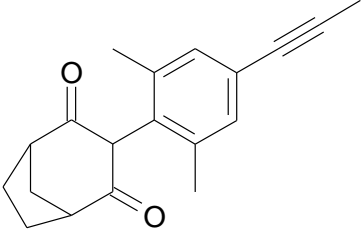
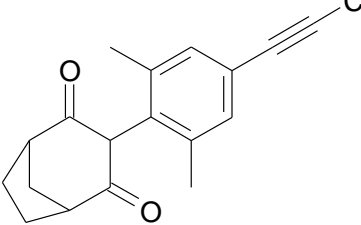


В розчин 3-[2-хлор-6-метокси-4-(2-триметилсилілетиніл)феніл]біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону (0,270 г) в метанолі (7,2 мл) додавали калію карбонат (0,303 г) та суміш перемішували протягом 2 годин. Реакційну суміш концентрували та розподіляли між водою та дихлорметаном. Водний шар промивали додатковим дихлорметаном, а потім підкисляли із застосуванням 2 М хлористоводневої кислоти та екстрагували дихлорметаном (х 2). Об'єднані органічні шари сушили над безводним сульфатом магнію та концентрували з одержанням 3-(2-хлор-4-етиніл-6-метокси-феніл)біцикло[3.2.1]октан-2,4-діону, сполуки В-3, (0,2165 г) у вигляді блідо-жовтої твердої речовини.

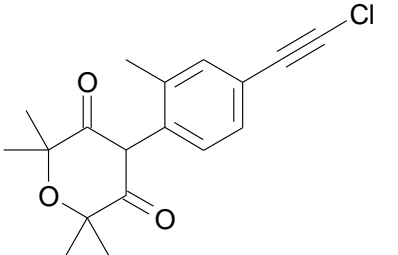
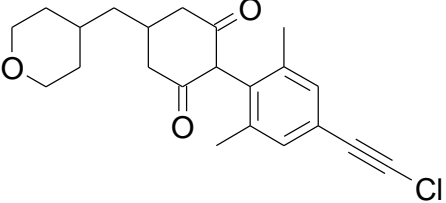
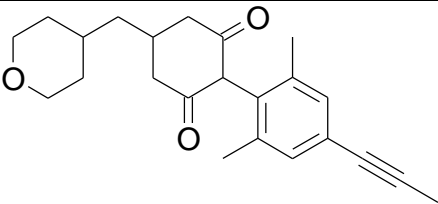
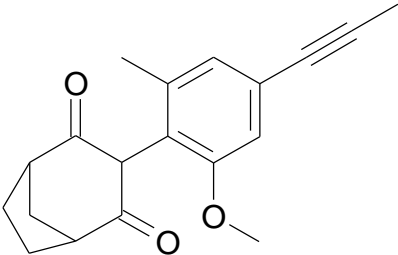
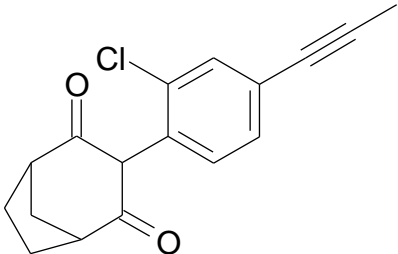
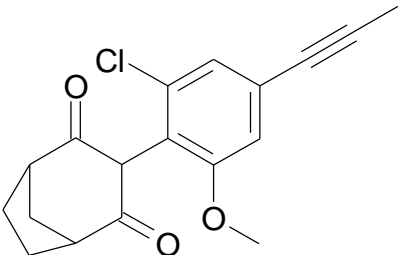
Додаткові сполуки в нижченаведеній таблиці Т1 ілюструють даний винахід та є конкретними варіантами здійснення сполук формули (I) згідно з даним винаходом. Здебільшого, ці сполуки, як правило, можуть бути одержані способами, подібними показаним в прикладах та/або показаним в вищенаведеному розділі Спосіб із застосуванням відповідних вихідних матеріалів

35

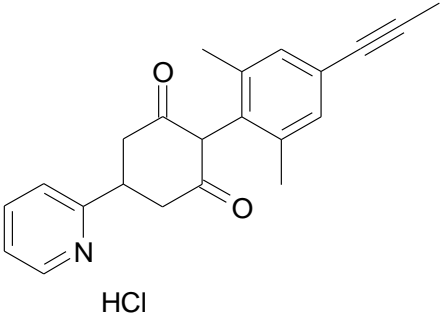
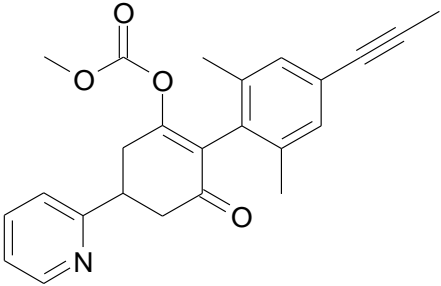
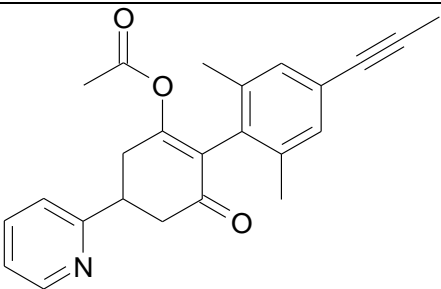
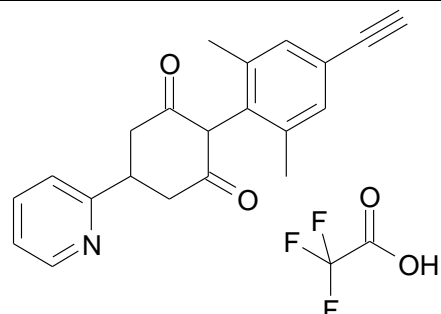
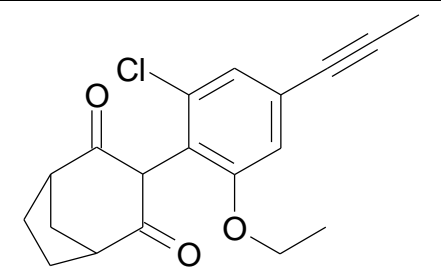
Таблиця Т1

Номер сполуки	Структура	Дані ^1H ЯМР (в розчиннику CDCl_3 , якщо не вказано) або інші фізичні дані
A-1		δ (дельта) 7,34 (d, 1H), 7,29 (dd, 1H), 7,01 (d, 1H), 5,37-5,81 (br s), 2,1 (s, 3H), 2,06 (s, 3H), 1,4-1,68 (m, 12H).
A-2		δ (дельта) (d_4 -MeOD) 7,17 (m, 1H), 7,10 (m, 1H), 6,86 (d, 0,5H, ізомерізомер A), 6,81 (d, 0,5H, ізомер B), 2,97 (q, 2H), 1,71-2,26 (m, 11H), 1,67 (m, 1H, ізомер A або B).
A-3		δ (дельта) 7,16-7,13 (m, 2H), 5,31-5,27 (m, 1H), 3,11-3,03 (m, 2H), 2,37-2,15 (m, 6H), 2,08 (s, 2H), 2,04 (s, 3H), 1,96 (s, 1H), 1,86-1,67 (m, 2H), 1,48-1,32 (m, 2H), 0,92-0,85 (m, 3H).
A-4		δ (дельта) 7,35-7,31 (m, 1H), 7,23-7,20 (m, 1H), 5,40-5,33 (m, 1H), 3,12-3,01 (m, 2H), 2,51-2,26 (m, 3H), 2,24-2,12 (m, 3H), 2,01-1,86 (m, 2H), 1,74-1,67 (m, 1H), 1,28-1,24 (m, 2H), 1,13-1,04 (m, 3H).
A-5		δ (дельта) (d_4 -MeOD) 7,02-6,99 (m, 2H), 2,99-2,95 (m, 2H), 2,23-2,17 (m, 3H), 2,03 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 1,92 (s, 3H), 1,83-1,79 (m, 2H), 1,73-1,66 (m, 1H).
A-6		δ (дельта) (d_4 -MeOD) 7,10 (d, 2H), 3,01-2,95 (m, 2H), 2,25-2,18 (m, 3H), 2,06 (s, 3H), 1,94 (s, 3H), 1,86-1,79 (m, 2H), 1,73-1,66 (m, 1H).

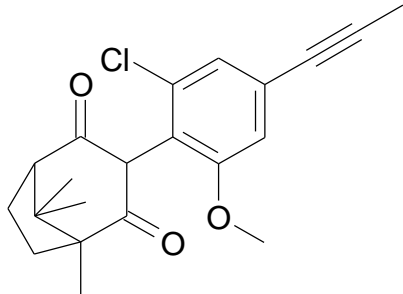
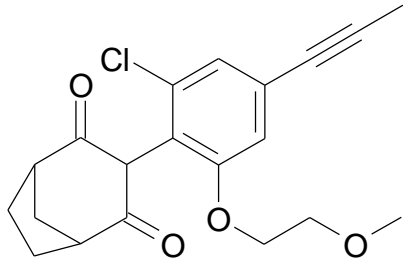
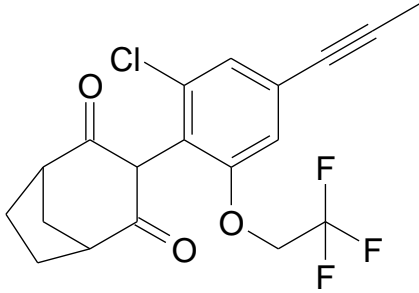
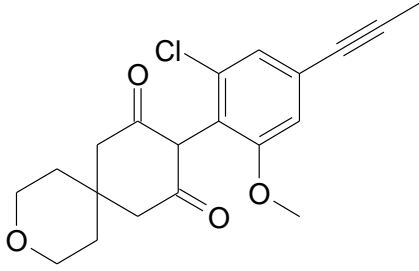
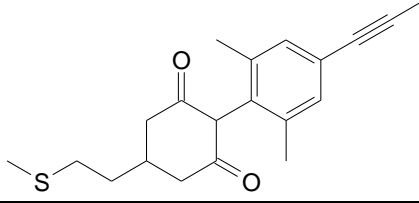
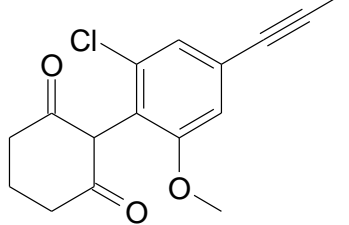
Таблиця Т1

Номер сполуки	Структура	Дані ^1H ЯМР (в розчиннику CDCl_3 , якщо не вказано) або інші фізичні дані
A-7		δ (дельта) 7,41 (d, 1H), 7,34 (dd, 1H), 7,05 (d, 1H), 2,1 (s, 3H), 1,37-1,83 (br s, 12H).
A-8		δ (дельта) 7,20 (s, 2H), 3,96 (dd, 2H), 3,39 (dd, 2H), 2,62 (dd, 2H), 2,37 (dd, 2H), 2,20 (m, 1H), 2,07 (s, 3H), 2,04 (s, 3H), 1,62 (m, 3H), 1,42 (m, 2H), 1,32 (m, 2H).
A-9		δ (дельта) 7,13 (s, 2H), 6,15-6,25 (br s), 3,94 (dd, 2H), 3,39 (dd, 2H), 2,60 (dd, 2H), 2,34 (dd, 2H), 2,22 (m, 1H), 2,05 (s, 3H), 2,03 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,62 (m, 3H), 1,40 (m, 2H), 1,31 (m, 2H).
A-10		δ (дельта) 6,94-6,92 (m, 1 H), 6,79-6,78 (m, 1 H), 3,71-3,69 (m, 3 H), 3,02-3,01 (m, 2 H), 2,31-2,28 (m, 1 H), 2,20-2,13 (m, 2 H), 2,08-1,97 (m, 6 H), 1,93-1,81 (m, 2 H), 1,65 (dtd, J = 11,3, 4,4, 1,4 Гц, 1 H).
A-11		δ (дельта) 7,48-7,46 (m, 1 H), 7,31-7,26 (m, 2 H), 7,08-7,01 (m, 1 H), 5,95 (br, 1 H), 3,05-3,02 (m, 2 H), 2,28-2,13 (m, 4 H), 2,05 (s, 3 H), 1,94 (br, 1 H), 1,69-1,62 (m, 1 H).
A-12		δ (дельта) 7,12-7,09 (m, 1 H), 6,84-6,83 (m, 1 H), 5,66-5,53 (m, 1 H), 3,74-3,72 (m, 3 H), 3,04-3,01 (m, 2 H), 2,28-2,25 (m, 1 H), 2,13-2,09 (m, 2 H), 2,05 (s, 3 H), 2,04-1,94 (m, 1 H), 1,89-1,76 (m, 1 H), 1,67-1,63 (m, 1 H).

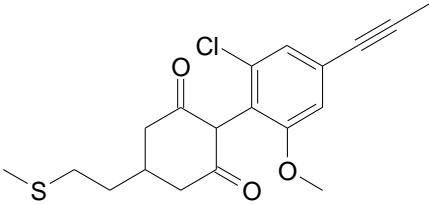
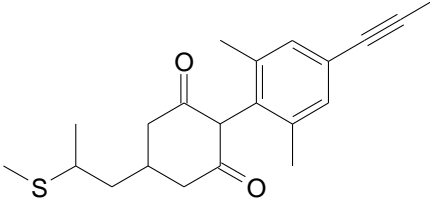
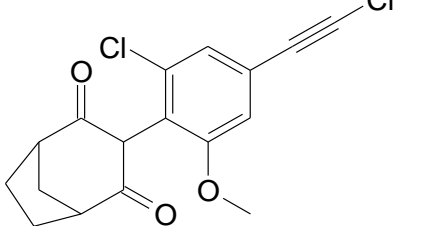
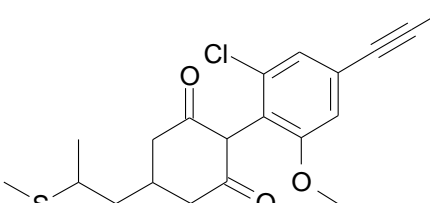
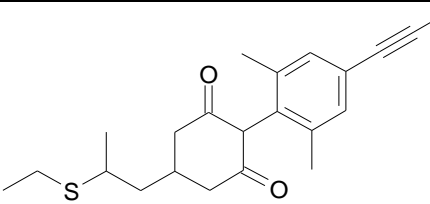
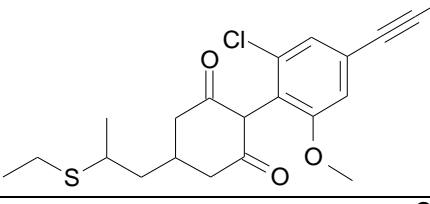
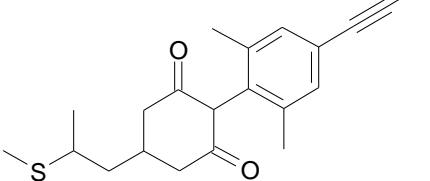
Таблиця Т1

Номер сполуки	Структура	Дані ^1H ЯМР (в розчиннику CDCl_3 , якщо не вказано) або інші фізичні дані
A-13	 HCl	δ (дельта) (d_4 MeOD): 8,80 (d, 1H), 8,59 (td, 1H), 8,14 (d, 1H), 7,97 (t, 1H), 7,07 (d, 2H), 4,05 - 3,98 (m, 1H), 3,11 (dd, 2H), 2,95 (dd, 2H), 2,09 (s, 3H), 2,00 (що здається d, 6H).
A-14		δ (дельта) 8,60 (d, 1H), 7,69 (td, 1H), 7,28 - 7,27 (m, 1H), 7,21 (dd, 1H), 7,08 (d, 2H), 3,78 - 3,74 (m, 1H), 3,66 (s, 3H), 3,38 (dd, 1H), 3,10 - 3,01 (m, 2H), 2,93 - 2,89 (m, 1H), 2,10 (s, 3H), 2,03 (s, 3H), 1,98 (s, 3H).
A-15		δ (дельта) 8,60 (d, 1H), 7,69 (td, 1H), 7,28 - 7,27 (m, 1H), 7,21 (dd, 1H), 7,08 (d, 2H), 3,78 - 3,73 (m, 1H), 3,33 (dd, 1H), 3,06 (dd, 1H), 2,99 - 2,88 (m, 2H), 2,09 (s, 3H), 2,04 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 1,86 (s, 3H).
X-4 (Стандартна сполука, порівняльна сполука, що підлягають порівнянню з A-13)		δ (дельта) (d_4 MeOD): 8,70 (dd, 1H), 8,28 (td, 1H), 7,87 (d, 1H), 7,70 (ddd, 1H), 7,16 (d, 2H), 3,94 - 3,87 (m, 1H), 3,38 (s, 1H), 3,13 - 3,06 (m, 2H), 2,93 - 2,88 (m, 2H), 2,12 (s, 3H), 2,01 (s, 3H).
A-16		δ (дельта) (d_4 MeOD): 6,99 (dd, 1 H), 6,81 - 6,87 (m, 1 H), 3,94 (dq, 2 H), 2,98 (br s, 2 H), 2,13 - 2,27 (m, 3 H), 2,03 (s, 3 H), 1,79 - 1,91 (m, 2 H), 1,62 - 1,73 (m, 1 H), 1,30 (q, 3 H).

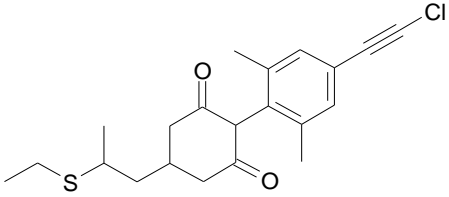
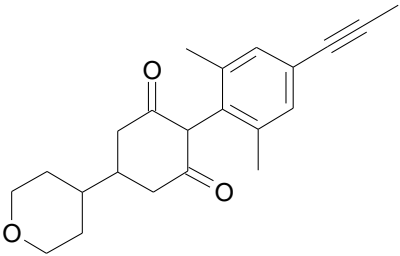
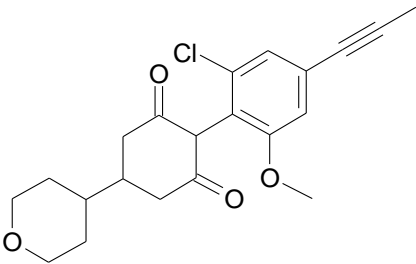
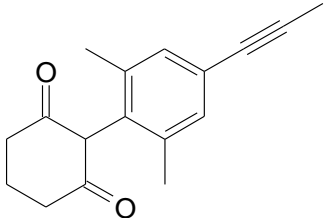
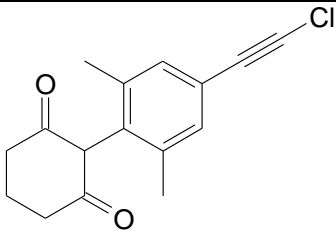
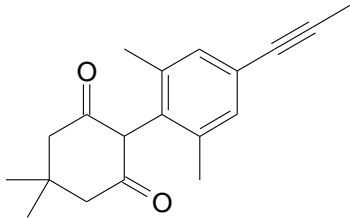
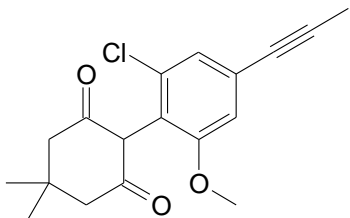
Таблиця Т1

Номер сполуки	Структура	Дані ^1H ЯМР (в розчиннику CDCl_3 , якщо не вказано) або інші фізичні дані
A-17		δ (дельта) (d_4 MeOD): 7,02-7,01 (m, 1H), 6,89-6,87 (m, 1H), 3,72-3,70 (m, 3H), 2,53-2,51 (m, 1H), 2,37-2,30 (m, 1H), 2,04 (s, 3H), 2,00-1,92 (m, 1H), 1,89-1,76 (m, 2H), 1,20-1,09 (m, 6H), 1,02 (s, 3H).
A-18		δ (дельта) 7,12-7,10 (m, 1H), 6,86-6,82 (m, 1H), 6,01-5,80 (m, 1H), 4,11-3,97 (m, 2H), 3,65-3,60 (m, 2H), 3,37-3,34 (m, 3H), 3,03-2,99 (m, 2H), 2,27-1,78 (m, 5H), 2,04 (s, 3H), 1,37-1,30 (m, 1H).
A-19		δ (дельта) (CD_3OD) 7,10 (s, 1H), 6,96-6,90 (m, 1H), 4,44-4,36 (m, 2H), 2,96 (br, 2H), 2,22-2,14 (m, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,87-1,81 (m, 2H), 1,71-1,67 (m, 1H)
A-20		δ (дельта) 7,12 (s, 1H), 6,84 (s, 1H), 6,00 (br s, 1H), 3,72 (s, 3H), 3,70 (m, 4H), 2,57 (br s, 4H), 2,05 (s, 3H), 1,73 (br t, 2H), 1,67 (br t, 2H)
A-21		δ (дельта) (500 МГц) 7,16 (s, 2H), 5,38 (br s, 1H), 2,64-2,76 (m, 2H), 2,56-2,63 (m, 2H), 2,37-2,49 (m, 2H), 2,26 (dd, 1H), 2,13 (s, 3H), 2,01-2,07 (m, 9H), 1,76-1,83 (m, 2H)
A-22		δ (дельта) (500 МГц) 7,12 (d, 1H), 6,80-6,89 (m, 1H), 5,74 (br s, 1H), 3,66-3,78 (m, 3H), 2,69 (br s, 4H), 2,00-2,15 (m, 5H)

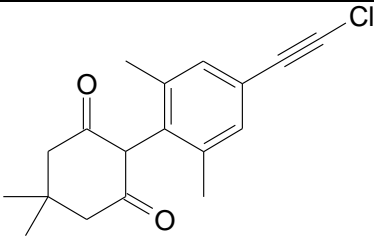
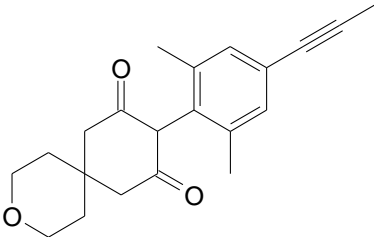
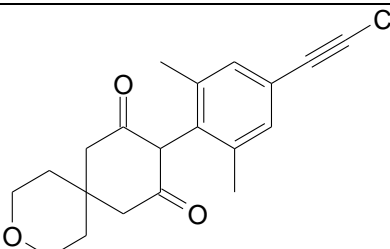
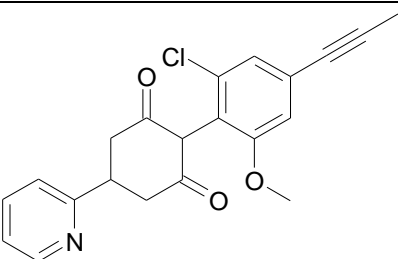
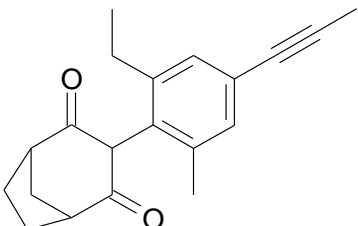
Таблиця Т1

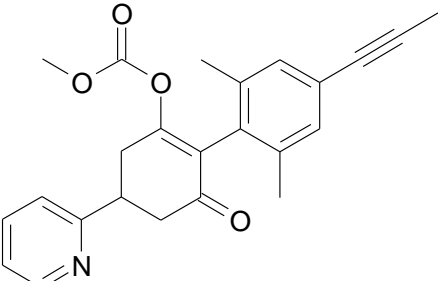
Номер сполуки	Структура	Дані ^1H ЯМР (в розчиннику CDCl_3 , якщо не вказано) або інші фізичні дані
A-23		δ (дельта) (500 МГц, CD_3OD) 7,03 (s, 1H), 6,90 (d, 1H), 3,73 (d, 3H), 2,59-2,68 (m, 4H), 2,33-2,46 (m, 3H), 2,13 (d, 3H), 2,04-2,06 (m, 3H), 1,81 (quin, 2H)
A-24		δ (дельта) (500 МГц) 7,26 (s, 1H), 7,15 (s, 1H), 2,45-2,81 (m, 4H), 2,17-2,39 (m, 2H), 1,99-2,11 (m, 12H), 1,66-1,75 (m, 1H), 1,56-1,64 (m, 1H), 1,33 (d, 3H)
A-25		δ (дельта) (500 МГц, CD_3OD) 7,09 (m, 1H), 6,95 (m, 1H), 3,72 (d, 3H), 2,95 (br s, 2H), 2,14-2,25 (m, 3H), 1,78-1,90 (m, 2H), 1,68 (m, 1H)
A-26		
A-27		
A-28		
A-29		

Таблиця Т1

Номер сполуки	Структура	Дані ^1H ЯМР (в розчиннику CDCl_3 , якщо не вказано) або інші фізичні дані
A-30		
A-31		
A-32		
A-33		
A-34		
A-35		
A-36		δ (дельта) (400 МГц, CDCl_3 + одна крапля CD_3OD) 7,12 (d, 1H), 6,83 (d, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,42 (br s, 4H), 2,05 (s, 3H), 1,19 (s, 3H), 1,16 (s, 3H)

Таблиця Т1

Номер сполуки	Структура	Дані ^1H ЯМР (в розчиннику CDCl_3 , якщо не вказано) або інші фізичні дані
A-37		
A-38		
A-39		
A-40		
A-41		

Номер сполуки	Структура	Дані ^1H ЯМР (400 МГц, в розчиннику CDCl_3 , якщо не вказано інше) або інші фізичні дані
P-1 (=A-14)		δ (дельта) 8,60 (d, 1H), 7,69 (td, 1H), 7,28 - 7,27 (m, 1H), 7,21 (dd, 1H), 7,08 (d, 2H), 3,78 - 3,74 (m, 1H), 3,66 (s, 3H), 3,38 (dd, 1H), 3,10 - 3,01 (m, 2H), 2,93 - 2,89 (m, 1H), 2,10 (s, 3H), 2,03 (s, 3H), 1,98 (s, 3H).

Номер сполуки	Структура	Дані ^1H ЯМР (400 МГц, в розчиннику CDCl_3 , якщо не вказано інше) або інші фізичні дані
P-2 (=A-15)		δ (дельта) 8,60 (d, 1H), 7,69 (td, 1H), 7,28 - 7,27 (m, 1H), 7,21 (dd, 1H), 7,08 (d, 2H), 3,78 - 3,73 (m, 1H), 3,33 (dd, 1H), 3,06 (dd, 1H), 2,99 - 2,88 (m, 2H), 2,09 (s, 3H), 2,04 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 1,86 (s, 3H).
P-3		δ (дельта) (500 МГц) 7,71(d, 2H), 7,35(d, 2H), 7,03(s, 1H), 6,72(3, 1H), 3,77(dd, 4H), 3,64(s, 3H), 3,07(d, 2H), 2,89(d, 2H), 2,67(dd, 2H), 2,02(s, 3H), 1,86-1,71(m, 4H).
P-4		δ (дельта) (500 МГц) 7,11 (s, 2H) 3,97 (dd, 2H) 3,40 (tdd, 2H) 2,93 (dd, 1H) 2,64-2,74 (m, 2H) 2,45 (s, 3H) 2,29-2,37 (m, 1H) 2,06-2,10 (m, 3H) 2,05 (s, 3H) 2,03 (s, 3H) 1,57-1,71 (m, 4H) 1,39-1,51 (m, 2H) 1,25-1,36 (m, 2H)
P-5		δ (дельта) (500 МГц) 7,04 (s, 2H) 3,13-3,17 (m, 1H) 3,02 (t, 1H) 2,39 (d, 1H) 2,05-2,29 (m, 3H) 2,04 (s, 3H) 2,02 (s, 3H) 1,95-1,99 (m, 3H) 1,70-1,83 (m, 2H) 0,92 (s, 9H)
P-6		δ (дельта) (500 МГц) 7,15 (s, 1H) 6,70-6,81 (m, 1H) 4,19-4,28 (m, 2H) 3,23 (dt, 1H) 3,12 (br s, 1H) 2,74-2,83 (m, 2H) 2,29-2,42 (m, 1H) 2,05-2,29 (m, 3H) 2,04 (s, 3H) 1,70-1,91 (m, 2H) 1,23 (t, 3H)
P-7		δ (дельта) (500 МГц) 7,03 (s, 1H) 6,75-6,78 (m, 1H) 3,69 (d, 3H) 3,07-3,13 (m, 2H) 2,41 (d, 1H) 2,14-2,25 (m, 2H) 2,03-2,04 (m, 3H) 2,02-2,11 (m, 1H) 1,78-1,91 (m, 1H) 1,71 (dtd, 1H) 1,01 (d, 9H)

Слід відмітити, що деякі сполуки згідно з винаходом можуть знаходитися у вигляді суміші ізомерів, іноді включаючи атропізомери, наприклад, як відмічено вище, при умовах, використовуваних для одержання даних ^1H ЯМР. Там, де це має місце, характерні дані повідомляли для всіх ізомерів, присутніх при температурі навколишнього середовища у

вказаному розчиннику. Якщо не вказано інше, спектри протонного (^1H) ЯМР, розкриті у даному документі, реєстрували при температурі навколишнього середовища.

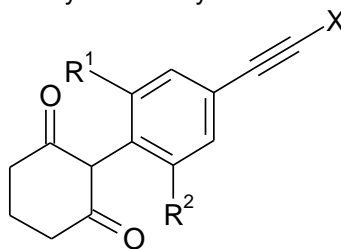
- Наступні сполуки В-1, В-2, В-3 або В-4 не є сполуками формули (I) згідно з даним винаходом. Однак, наступний незалежний аспект винаходу являє собою сполуку, яка є однією зі сполук В-1, В-2, В-3 або В-4 або їхньою сіллю (наприклад, агрохімічно прийнятною сіллю):

Номер сполуки	Структура	Дані ^1H ЯМР (400 МГц, в розчиннику CDCl_3 , якщо не вказано інше) або інші фізичні дані
В-1		δ (дельта) (500 МГц) 7,15 (s, 1H), 6,87 (s, 1H), 5,69 (br s, 1H), 3,68 (s, 3H), 3,64 (t, 4H), 3,07 (s, 1H), 2,55 (br s, 2H), 2,48 (dd, 2H), 1,68 (t, 2H), 1,63 (t, 2H)
В-2		δ (дельта) (500 МГц) 7,22 (d, 1H), 6,91-6,97 (m, 1H), 6,03 (br s, 1H), 3,74 (s, 3H), 3,09-3,16 (s, 1H), 2,39-2,66 (m, 4H), 2,06-2,16 (m, 2H)
В-3		δ (дельта) (500 МГц, CD_3OD) 7,10 (m, 1H), 6,96 (m, 1H), 3,72 (d, 3H), 3,55 (d, 1H), 2,96 (br s, 2H), 2,12-2,26 (m, 3H), 1,79-1,91 (m, 2H), 1,68 (m, 1H)
В-4		

Сполуки з таблиць 1-27

- Сполуки з наступних таблиць 1-25 та таблиць 26-27 також ілюструють даний винахід, а також є конкретними варіантами здійснення сполук формули (I) згідно з даним винаходом. Здебільшого, ці сполуки, як правило, можуть бути одержані способами, подібними або аналогічними показаним в прикладах та/або в вищенаведеному розділі Спосіб із застосуванням відповідних вихідних матеріалів.

Таблиця 1 охоплює 34 сполуки наступного типу

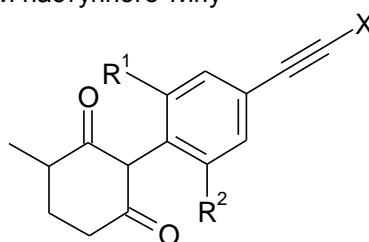


де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1.

Таблиця 1

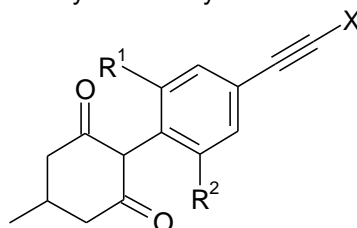
Номер сполуки	R ¹	R ²	X
1.01	метил	водень	метил
1.02	метил	метил	метил
1.03	метил	хлор	метил
1.04	метил	метокси	метил
1.05	метил	етиніл	метил
1.06	метил	етил	метил
1.07	метил	вініл	метил
1.07A	метил	2-метоксіетоксі	метил
1.07B	метил	етоксі	метил
1.08	хлор	водень	метил
1.09	хлор	хлор	метил
1.10	хлор	метокси	метил
1.11	хлор	етиніл	метил
1.12	хлор	етил	метил
1.13	хлор	вініл	метил
1.13A	хлор	2-метоксіетоксі	метил
1.13B	хлор	етоксі	метил
1.14	метил	водень	хлор
1.15	метил	метил	хлор
1.16	метил	хлор	хлор
1.17	метил	метоксі	хлор
1.18	метил	етиніл	хлор
1.19	метил	етил	хлор
1.20	метил	вініл	хлор
1.20A	метил	2-метоксіетоксі	хлор
1.20B	метил	етоксі	хлор
1.21	хлор	водень	хлор
1.22	хлор	хлор	хлор
1.23	хлор	метоксі	хлор
1.24	хлор	етиніл	хлор
1.25	хлор	етил	хлор
1.26	хлор	вініл	хлор
1.27	хлор	2-метоксіетоксі	хлор
1.28	хлор	етоксі	хлор

Таблиця 2 охоплює 34 сполуки наступного типу



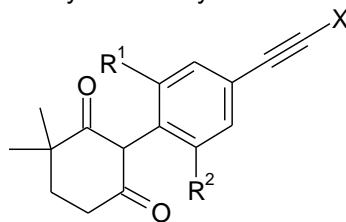
5 де R₁, R₂ та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки є сполуками 2.01-2.07, 2.07A, 2.07B, 2.08-2.13, 2.13A, 2.13B, 2.14-2.20, 2.20A, 2.20B та 2.21-2.28.

Таблиця 3 охоплює 34 сполуки наступного типу



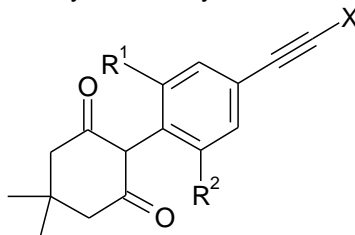
де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки є сполуками 3.01-3.07, 3.07A, 3.07B, 3.08-3.13, 3.13A, 3.13B, 3.14-3.20, 3.20A, 3.20B та 3.21-3.28.

Таблиця 4 охоплює 34 сполуки наступного типу



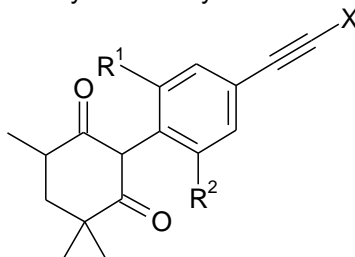
5 де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки є сполуками 4.01-4.07, 4.07A, 4.07B, 4.08-4.13, 4.13A, 4.13B, 4.14-4.20, 4.20A, 4.20B та 4.21-4.28.

Таблиця 5 охоплює 34 сполуки наступного типу



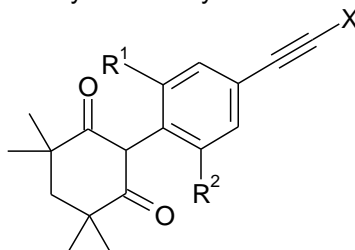
10 де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки є сполуками 5.01-5.07, 5.07A, 5.07B, 5.08-5.13, 5.13A, 5.13B, 5.14-5.20, 5.20A, 5.20B та 5.21-5.28.

Таблиця 6 охоплює 34 сполуки наступного типу



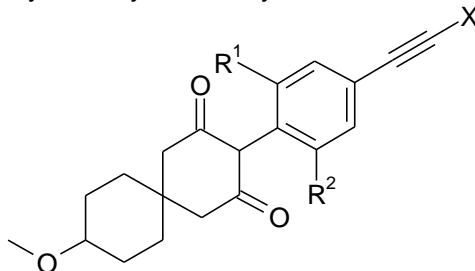
15 де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки є сполуками 6.01-6.07, 6.07A, 6.07B, 6.08-6.13, 6.13A, 6.13B, 6.14-6.20, 6.20A, 6.20B та 6.21-6.28.

Таблиця 7 охоплює 34 сполуки наступного типу



де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки є сполуками 7.01-7.07, 7.07A, 7.07B, 7.08-7.13, 7.13A, 7.13B, 7.14-7.20, 7.20A, 7.20B та 7.21-7.28.

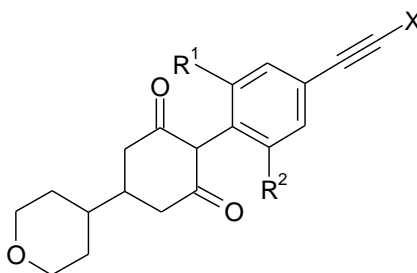
Таблиця 8 охоплює 34 сполуки наступного типу



20

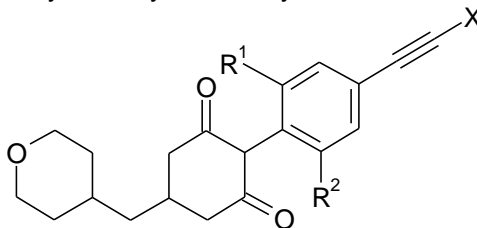
де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки є сполуками 8.01-8.07, 8.07A, 8.07B, 8.08-8.13, 8.13A, 8.13B, 8.14-8.20, 8.20A, 8.20B та 8.21-8.28.

Таблиця 9 охоплює 34 сполуки наступного типу



де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки є сполуками 9.01-9.07, 9.07A, 9.07B, 9.08-9.13, 9.13A, 9.13B, 9.14-9.20, 9.20A, 9.20B та 9.21-9.28.

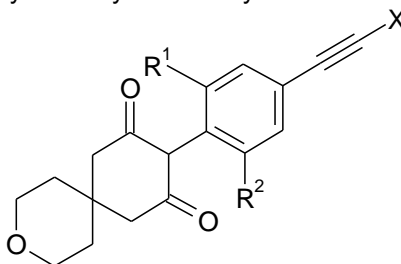
Таблиця 10 охоплює 34 сполуки наступного типу



5

де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 10.01-10.07, 10.07A, 10.07B, 10.08-10.13, 10.13A, 10.13B, 10.14-10.20, 10.20A, 10.20B та 10.21-10.28.

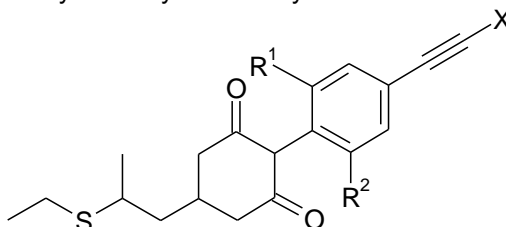
Таблиця 11 охоплює 34 сполуки наступного типу



10

де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 11.01-11.07, 11.07A, 11.07B, 11.08-11.13, 11.13A, 11.13B, 11.14-11.20, 11.20A, 11.20B та 11.21-11.28.

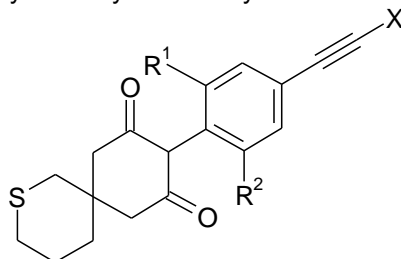
Таблиця 12 охоплює 34 сполуки наступного типу



15

де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 12.01-12.07, 12.07A, 12.07B, 12.08-12.13, 12.13A, 12.13B, 12.14-12.20, 12.20A, 12.20B та 12.21-12.28.

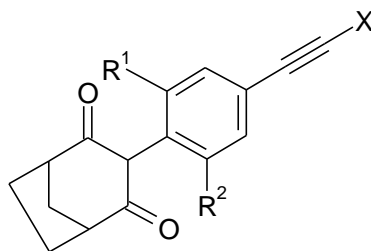
Таблиця 13 охоплює 34 сполуки наступного типу



де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 13.01-13.07, 13.07A, 13.07B, 13.08-13.13, 13.13A, 13.13B, 13.14-13.20, 13.20A, 13.20B та 13.21-13.28.

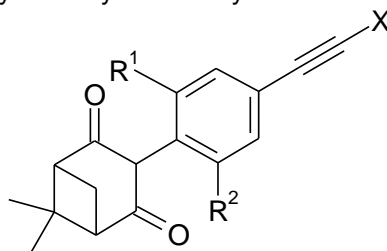
20

Таблиця 14 охоплює 34 сполуки наступного типу



де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 14.01-14.07, 14.07А, 14.07В, 14.08-14.13, 14.13А, 14.13В, 14.14-14.20, 14.20А, 14.20В та 14.21-14.28.

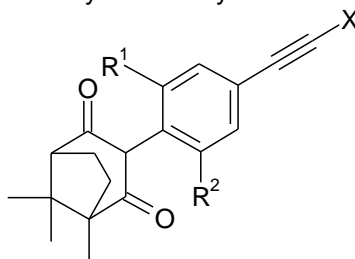
Таблиця 15 охоплює 34 сполуки наступного типу



5

де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 15.01-15.07, 15.07А, 15.07В, 15.08-15.13, 15.13А, 15.13В, 15.14-15.20, 15.20А, 15.20В та 15.21-15.28.

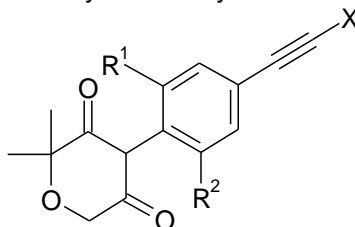
Таблиця 16 охоплює 34 сполуки наступного типу



10

де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 16.01-16.07, 16.07А, 16.07В, 16.08-16.13, 16.13А, 16.13В, 16.14-16.20, 16.20А, 16.20В та 16.21-16.28.

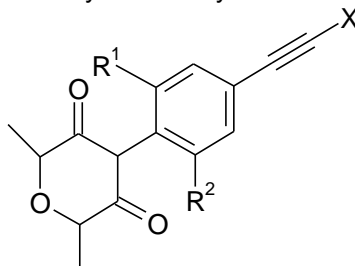
Таблиця 17 охоплює 34 сполуки наступного типу



15

де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 17.01-17.07, 17.07А, 17.07В, 17.08-17.13, 17.13А, 17.13В, 17.14-17.20, 17.20А, 17.20В та 17.21-17.28.

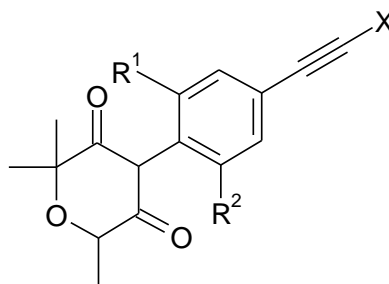
Таблиця 18 охоплює 34 сполуки наступного типу



20

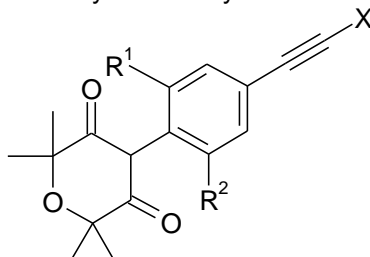
де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 18.01-18.07, 18.07А, 18.07В, 18.08-18.13, 18.13А, 18.13В, 18.14-18.20, 18.20А, 18.20В та 18.21-18.28.

Таблиця 19 охоплює 34 сполуки наступного типу



де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 19.01-19.07, 19.07A, 19.07B, 19.08-19.13, 19.13A, 19.13B, 19.14-19.20, 19.20A, 19.20B та 19.21-19.28.

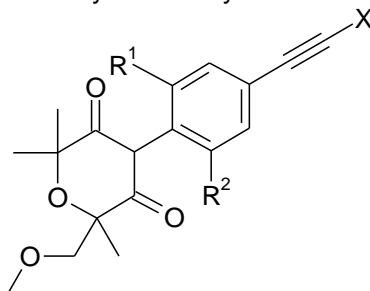
Таблиця 20 охоплює 34 сполуки наступного типу



5

де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 20.01-20.07, 20.07A, 20.07B, 20.08-20.13, 20.13A, 20.13B, 20.14-20.20, 20.20A, 20.20B та 20.21-20.28.

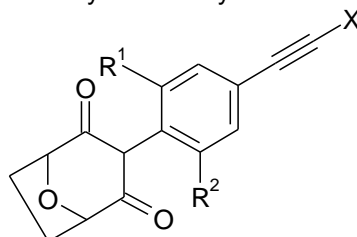
Таблиця 21 охоплює 34 сполуки наступного типу



10

де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 21.01-21.07, 21.07A, 21.07B, 21.08-21.13, 21.13A, 21.13B, 21.14-21.20, 21.20A, 21.20B та 21.21-21.28.

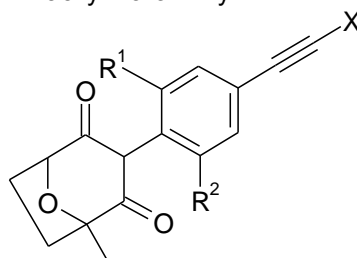
Таблиця 22 охоплює 34 сполуки наступного типу



15

де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 22.01-22.07, 22.07A, 22.07B, 22.08-22.13, 22.13A, 22.13B, 22.14-22.20, 22.20A, 22.20B та 22.21-22.28.

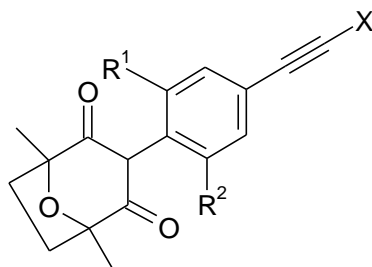
Таблиця 23 охоплює 34 сполуки наступного типу



20

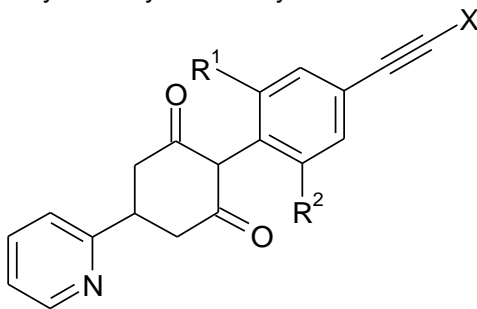
де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 23.01-23.07, 23.07A, 23.07B, 23.08-23.13, 23.13A, 23.13B, 23.14-23.20, 23.20A, 23.20B та 23.21-23.28.

Таблиця 24 охоплює 34 сполуки наступного типу



де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 24.01-24.07, 24.07A, 24.07B, 24.08-24.13, 24.13A, 24.13B, 24.14-24.20, 24.20A, 24.20B та 24.21-24.28.

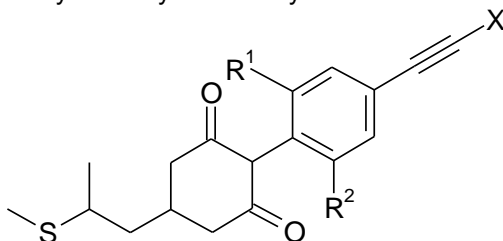
Таблиця 25 охоплює 34 сполуки наступного типу



5

де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 25.01-25.07, 25.07A, 25.07B, 25.08-25.13, 25.13A, 25.13B, 25.14-25.20, 25.20A, 25.20B та 25.21-25.28.

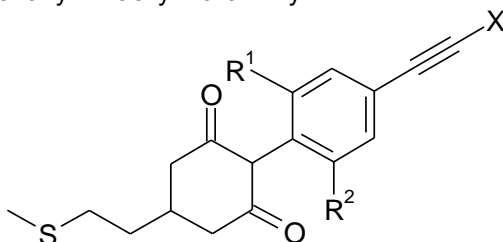
Таблиця 26 охоплює 34 сполуки наступного типу



10

де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 26.01-26.07, 26.07A, 26.07B, 26.08-26.13, 26.13A, 26.13B, 26.14-26.20, 26.20A, 26.20B та 26.21-26.28.

Таблиця 27 охоплює 34 сполуки наступного типу



15

де R^1 , R^2 та X визначені в таблиці 1. 34 сполуки називаються сполуками 27.01-27.07, 27.07A, 27.07B, 27.08-27.13, 27.13A, 27.13B, 27.14-27.20, 27.20A, 27.20B та 27.21-27.28.

Біологічні приклади

Біологічний приклад 1A

Тест 1A – Аналіз гербіцидної активності в теплиці

20

Насіння сортів тестованих видів висівали в стандартний ґрунт в горщиках. Після культивування протягом одного дня (до появи сходів) або через 8 днів культивування (після появи сходів) у контрольованих умовах у теплиці (при 24/16 °C, день/ніч; 14 годин світла; 65% вологість) рослини обприскували водяним розчином для обприскування, одержаним зі складу з технічним активним інгредієнтом у розчині ацетон/вода (50:50), який містив 0,5% Tween 20 (поліоксіетилен сорбітан монолаурат, CAS RN 9005-64-5). Тестовані рослини потім вирощували в теплиці в контрольованих умовах у теплиці (при 24/16 °C, день/ніч; 14 годин світла; 65% вологість) і поливали двічі на добу. Через 13 днів досходового та післясходового періоду в тесті візуально оцінювали відсоткове відношення фітотоксичності по відношенню до рослини (де 100 = повне пошкодження рослини; 0 = відсутність пошкодження рослини).

25

Біологічний приклад 1A - Досходова гербіцидна активність

Тестовані рослини:

- 5 Alopecurus myosuroides (ALOMY), Setaria faberi (SETFA), Echinochloa crus-galli (ECHCG), Solanum nigrum (SOLNI), Amaranthus retroflexus (AMARE), Ipomoea hederacea (IPOHE) та Abutilon theophrasti Medik. (ABUTH, загальна українська назва "абутилон"). З них Alopecurus myosuroides (ALOMY), Setaria faberi (SETFA) та Echinochloa crus-galli (ECHCG) є трав'янистими однодольними бур'янами.

Номер сполуки	Норма внесення (г/га)	SOLNI	AMAR E	SET FA	ALOM Y	ECHC G	IPOHE	ABUTH
A-1	250	0	0	90	90	80	0	-
A-2	250	0	0	70	90	100	10	-
A-3	250	0	0	100	100	100	40	-
A-4	250	0	0	70	100	100	0	-
A-5	250	-	0	90	100	100	-	0
A-6	250	20	30	100	100	100	10	-
A-7	250	40	60	30	80	80	20	-
A-8	250	70	90	90	90	100	30	-
A-9	250	70	100	100	100	100	20	-
A-10	250	-	0	100	100	100	-	0
A-11	250	-	70	80	100	100	-	50
A-12	250	-	0	100	100	100	-	0
A-12	62,5	-	0	100	90	90	-	0
Стандартна (порівняльна) сполука X-4	250	-	0	100	70	90	-	0
Стандартна (порівняльна) сполука X-4	30	-	0	40	0	30	-	0
A-13 (сполука згідно з винаходом, що підлягає порівнянню з X-4 вище)	250	-	80	100	100	100	-	70
A-13 (сполука згідно з винаходом, що підлягає порівнянню з X-4 вище)	30	-	100	70	70	100	-	30
A-14 (= P-1)	250	-	70	100	100	100	-	70
A-15 (= P-2)	250	-	40	100	100	100	-	50
A-16	250	-	80	100	100	100	-	70
A-17	250	-	60	90	90	100	-	70
A-19	250	-	0	60	40	60	-	0
A-20	250	-	90	100	100	100	-	80
A-21	250	-	90	100	100	100	-	10
A-22	250	-	70	100	90	100	-	60
A-23	250	-	70	90	90	100	-	30
A-24	250	-	80	100	90	100	-	20
P-3	250	-	100	100	100	100	-	80
P-4	250	-	20	80	80	100	-	10
P-5	250	-	0	100	100	100	-	0
P-6	250	-	20	10	10	-	-	0
P-7	250	-	0	100	100	100	-	0
B-1	250	-	20	80	90	100	-	0
B-2	250	-	10	90	60	90	-	10
B-3	250	-	90	100	80	90	-	100
B-4	250	-	40	70	100	100	-	10
Номер сполуки	Норма внесення (г/га)	SOLNI	AMAR E	SET FA	ALOM Y	ECHC G	IPOHE	ABUTH

Примітка: рисочка (-) в вищенаведеній таблиці показує, що вимірювання не проводили.

Біологічний приклад 1А - Післясходова гербіцидна активність

Тестовані рослини:

- 5 Alopecurus myosuroides (ALOMY), Setaria faberi (SETFA), Echinochloa crus-galli (ECHCG), Solanum nigrum (SOLNI), Amaranthus retroflexus (AMARE), Ipomoea hederacea (IPOHE) та Abutilon theophrasti Medik. (ABUTH, загальна українська назва "абутилон"). З них Alopecurus myosuroides (ALOMY), Setaria faberi (SETFA) та Echinochloa crus-galli (ECHCG) є трав'янистими однодольними бур'янами.

10

Номер сполуки	Норма внесення г/га	SOLNI	AMAR _E	SETFA	ALOM _Y	ECHC _G	IPOHE	ABUTH
A-1	250	30	10	70	90	100	90	-
A-2	250	20	0	100	90	100	30	-
A-3	250	20	10	90	90	100	0	-
A-4	250	0	0	80	90	100	0	-
A-5	250	-	0	100	100	100	-	60
A-5	30	-	10	70	80	100	-	0
A-6	250	20	0	90	70	100	20	-
A-6	62,5	20	10	90	70	100	30	-
A-7	250	50	0	80	80	80	20	-
A-8	250	80	40	90	80	100	70	-
A-9	250	80	30	90	100	100	50	-
A-10	250	-	50	100	100	100	-	80
A-11	250	-	30	100	100	100	-	80
A-12	250	-	0 to 10	100	90 to 100	100	-	50 to 60
A-12	62,5	-	0	100	80	100	-	0
Стандартна (порівняльна) сполука X-4	250	-	0	100	80	100	-	80
Стандартна (порівняльна) сполука X-4	30	-	0	50	60	40	-	0
A-13 (сполука згідно з винаходом, що підлягає порівнянню з X-4 вище)	250	-	60	100	100	100	-	80
A-13 (сполука згідно з винаходом, що підлягає порівнянню з X-4 вище)	30	-	30	90	70	80	-	40
A-14 (= P-1)	250	-	20	100	100	100	-	80
A-15 (= P-2)	250	-	60	100	100	100	-	80
A-15	30	-	0	100	90	100	-	20
A-16	250	-	70	100	100	100	-	60
A-16	30	-	30	100	90	100	-	60
A-17	250	-	0	90	90	100	-	10
A-19	250	-	0	90	70	100	-	0
A-20	250	-	80	100	100	100	-	80
A-20	30	-	80	100	100	100	-	80
A-20	8	-	10	90	90	100	-	50
A-21	250	-	20	100	90	100	-	60
A-21	30	-	80	70	50	80	-	10
A-22	250	-	0	100	90	100	-	70
A-22	30	-	20	80	60	90	-	10
A-23	250	-	20	100	90	100	-	70
A-23	30	-	10	100	60	100	-	30
A-24	250	-	60	100	100	100	-	60
A-24	30	-	0	100	90	100	-	0
P-3	250	-	80	100	90	100	-	80
P-3	30	-	80	100	100	100	-	70

P-3	8	-	20	100	90	100	-	20
P-4	250	-	0	80	80	80	-	0
P-5	250	-	10	90	90	100	-	70
P-5	30	-	0	70	60	80	-	0
P-6	250	-	20	50	50	80	-	0
P-7	250	-	0	100	100	100	-	70
P-7	30	-	0	90	90	100	-	10
B-1	250	-	0	100	100	100	-	60
B-2	250	-	0	90	70	100	-	0
B-3	250	-	0	90	80	100	-	0
B-4	250	-	30	90	100	100	-	70
Номер сполуки	Норма внесення (г/га)	SOLNI	AMAR _E	SET _{FA}	ALOM _Y	ECHC _G	IPONE	ABUTH

Примітка: рисочка (-) в вищенаведеній таблиці показує, що вимірювання не проводили.

Біологічний приклад 1В

Тест 1В – Аналіз гербіцидної активності в теплиці

5 Насіння ряду однодольних та дводольних тестованих рослин висівали в стандартний ґрунт в горщиках. Рослини культивували протягом одного дня (до появи сходів) або протягом приблизно 12 днів (діапазон = 10-13 днів) (після появи сходів) при контрольованих умовах в теплиці (вегетуючі в теплому кліматі види при 24/18 °С, вегетуючі в холодному кліматі види при 20/16 °С, і ті, й інші при день/ніч; 16-годин світла; 65% вологості).

10 “Склад миттєвого приготування”, відомий як “IF50”, що містить 50 г/л (тобто 5% вага/об’єм) “технічного” (тобто нескладеного) активного інгредієнта, одержували шляхом розчинення активного інгредієнта в суміші органічних розчинників та емульгатора, деталі чого представлені в вищенаведеній таблиці. Цей IF50 потім змішували з невеликою кількістю ацетону, що варіювала, для розчинення перед додаванням 0,2% об’єм/об’єм водного розчину допоміжного засобу X-77 (який являв собою суміш алкіларилполіоксіетиленгліколів та вільних жирних кислот в ізопропанолі, реєстраційний номер CAS 11097-66-8) у вигляді водного розріджувача з утворенням водного розчину для обприскування, який містив попередньо визначену концентрацію активного інгредієнта (яка варіювала в залежності від норми внесення активного інгредієнта по відношенню до рослин) та 0,2% об’єм/об’єм допоміжного засобу X-77. Потім цей водний розчин для обприскування розпиляли на рослини після одностороннього культивування (до появи сходів) або після приблизно 12-денної культивування (після появи сходів).

Таблиця: Композиція суміші органічних розчинників та емульгатора, використовувана як основа для складу миттєвого приготування (IF50).

Компонент	Постачальник	Хімічний опис	Реєстраційний номер CAS	Кількість/% вага/вага
Emulsogen EL360 TM	Clariant	етоксилат касторової олії (у якості емульгатора)	61791-12-6	11,12
N-метилпіролідон	загальнодоступний	1-метил-2-піролідон	872-50-4	44,44
Dowanol DPM TM гліколевий етер	Dow	дипропіленгліколь монометилловий етер	34590-94-8	44,44

25 Потім тестовані рослини вирощували в теплиці (оранжереї) в контрольованих умовах (або при 24/18 °С, або при 20/16 °С (день/ніч), як згадувалось вище; 16-годин світла; 65% вологості) та поливали двічі на день. Або через 15 днів після застосування гербіциду (15 DAA) (для післясходового), або через 20 днів після застосування гербіциду (20 DAA) (для досходового) тестовані рослини візуально оцінювали та визначали оціночний показник відносної фітотоксичності для кожного гербіцидного застосування щодо кожного виду рослини (де 100% = повне пошкодження рослини; 0% = відсутність пошкодження рослини).

Далі представлені деякі з тестованих рослин.

35 Вегетуючі в холодному кліматі культурні рослини: *Triticum aestivum* (TRZAW, озима пшениця), *Brassica napus* (BRNN, рапс, також званий олійним рапсом або насінням рапсу), *Beta vulgaris* (BEAVA, цукровий буряк).

Вегетуючі в теплому кліматі культурні рослини: *Glycine max* (GLXMA, соя).

Веgetуючі в холодному кліматі ("веgetуючі в холодний сезон") трав'янисті однодольні бур'яни: *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium perenne* (LOLPE).

- Веgetуючі в теплому кліматі ("веgetуючі в теплий сезон") трав'янисті однодольні бур'яни: *Setaria faberi* (SETFA), *SORVU* (*Sorghum bicolor* (L.) Moench ssp. *Bicolor* або *Sorghum vulgare* Pers.), *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) та *Brachiaria plantaginea* (BRAPL).

Біологічний приклад 1В - Досходова гербіцидна активність

Номер сполуки	Норма внесення (г/га)	TRZA _W	GLXM _A	BRSN _N	BEAVA	ALOM _Y	AVEFA	LOLPE	SETFA	SORV _U	DIGSA	ECHC _G	BRAPL
A-1	500 г/га	40	10	60	10	70	10	100	50	60	60	100	90
A-2	500 г/га	60	0	40	0	100	80	100	90	80	100	100	100
A-5	500 г/га	20	0	90	0	80	40	100	90	90	100	100	100
A-6	125 г/га	10	0	70	0	60	40	80	80	80	100	60	80
A-9	125 г/га	20	10	80	20	80	80	100	100	90	100	90	-
A-10	125 г/га	20	0	0	0	80	60	100	80	80	90	90	80
A-12	250 г/га	30	40	20	10	60	50	100	100	90	100	100	100
A-13	250 г/га	20	20	70	10	80	30	100	80	80	100	90	90
A-14 (= P-1)	250 г/га	40	20	60	30	80	70	100	90	80	100	80	90
A-15 (= P-2)	125 г/га	0	10	80	0	80	50	90	80	80	100	80	90
A-16	250 г/га	0	20	0	0	50	40	70	90	80	100	80	-
A-17	250 г/га	0	10	0	0	0	60	50	50	50	100	100	-

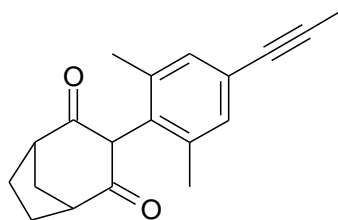
- 10 Примітка: рисочка (-) в вищенаведеній таблиці показує, що вимірювання не проводили.

Біологічний приклад 1В - Післясходова гербіцидна активність

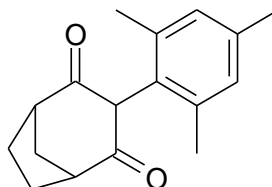
Номер сполуки	Норма внесення (г/га)	TRZA _W	GLXM _A	BRSN _N	BEAVA	ALOM _Y	AVEFA	LOLPE	SETFA	SORV _U	DIGSA	ECHC _G	BRAPL
A-1	60 г/га	80	70	70	30	80	60	80	70	0	80	90	90
A-2	60 г/га	80	40	70	10	90	80	80	100	80	100	100	100
A-5	500 г/га	80	40	80	30	90	80	80	100	100	100	100	100
A-5	125 г/га	70	30	80	30	80	80	80	100	100	100	100	100
A-5	60 г/га	30	20	70	40	80	30	70	90	80	100	100	100
A-5	30 г/га	30	10	70	40	70	30	30	80	70	90	100	90
A-6	60 г/га	40	0	60	50	50	60	70	100	90	100	90	100
A-6	30 г/га	-	0	40	40	50	50	40	100	90	100	90	90
A-8	30 г/га	50	50	70	30	80	70	40	90	90	100	100	90
A-9	30 г/га	60	60	50	0	80	70	60	90	80	100	100	-
A-10	125 г/га	80	20	60	20	100	40	80	100	100	100	100	100
A-10	30 г/га	60	10	40	20	60	20	30	80	100	90	90	90
A-12	125 г/га	60	10	80	20	70	30	70	80	100	100	100	100
A-12	30 г/га	40	0	60	0	10	0	0	70	80	100	90	70
A-13	125 г/га	30	60	70	20	30	20	70	80	80	80	80	100
A-14 (= P-1)	125 г/га	80	70	70	40	80	60	80	90	100	100	100	100
A-14 (= P-1)	30 г/га	60	40	60	30	70	20	70	80	80	80	80	70
A-15 (= P-2)	125 г/га	80	60	70	30	80	80	90	100	100	100	100	100
A-15 (= P-2)	30 г/га	70	20	60	30	70	60	80	80	80	90	80	100
A-16	125 г/га	60	30	50	0	80	60	70	100	100	100	100	-
A-16	30 г/га	10	0	10	0	20	0	20	80	80	80	80	-
A-17	250 г/га	10	10	10	10	50	0	20	80	80	70	90	-

A-18	250 г/га	10	20	30	30	0	20	0	80	100	90	90	70
Порівняльна сполука X-9	125 г/га	0	0	20	-	40	0	40	80	-	80	60	80
Порівняльна сполука X-9	60 г/га	0	0	0	-	20	0	0	80	-	70	40	80
Порівняльна сполука X-10	60 г/га	20	0	0	-	80	50	70	100	-	100	70	90
Номер сполуки	Норма внесення (г/га)	TRZA W	GLXM A	BRSN N	BEAVA	ALOM Y	AVEFA	LOLPE	SETFA	SORV U	DIGSA	ECHC G	BRAPL

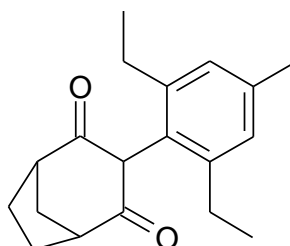
Примітка: рисочка (-) в вищенаведеній таблиці показує, що вимірювання не проводили.



Примітка: сполука A-5 має наступну структуру:



Порівняльна сполука X-9 являє собою



5 Порівняльна сполука X-10 являє собою ; вона являє собою сполуку 21.115, описану на сторінці 105 з WO 01/17972 A2. Порівняльна сполука X-10 на перший погляд має більш низьку активність в післясходовий період по відношенню до ECHCG (при 60 г/га), ніж сполука A-5 згідно з даним винаходом.

10 Примітка: Дані гербіцидної активності (наприклад, в післясходовому періоді), показані вище в біологічному прикладі 1B для порівняльних сполук X-9 та X-10, як вважають, були виміряні декілька років назад, ймовірно, із застосуванням варіанту вищеописаного тестованого способу. Також, для післясхової активності X-9 та X-10 на сьогодні точно не відомо, через скільки днів після застосування гербіциду вимірювали фітотоксичність щодо рослин.

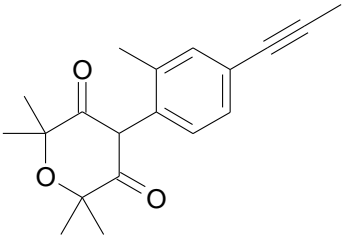
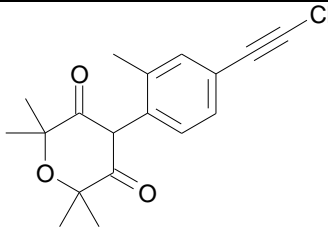
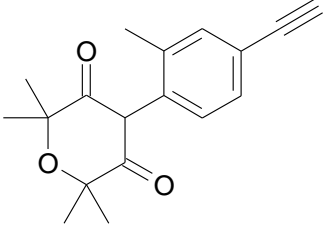
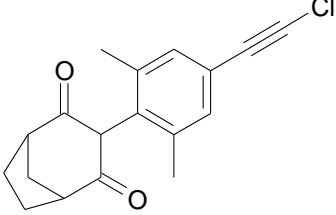
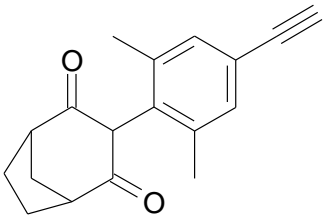
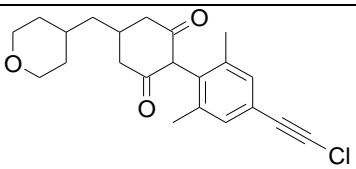
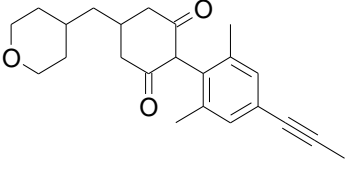
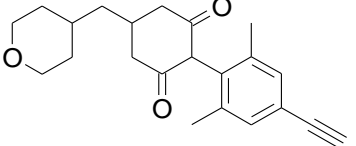
Біологічний приклад 2 – Порівняльні гербіцидні дані

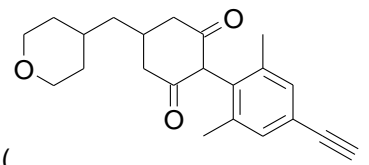
15 Нижче наведені порівняльні гербіцидні дані для деяких наведених у якості прикладу сполук з 4-(проп-1-ініл)-2,6-диметилфенільною або 4-(хлоретиніл)-2,6-диметилфенільною головними групами порівняно з відповідними сполуками або з 4-етиніл-2,6-диметилфенільною, або з 2,4,6-триметилфенільною головними групами. Нижче також наведені порівняльні гербіцидні дані для деяких наведених у якості прикладу сполук з 4-(проп-1-ініл)-2-хлор-6-метоксифенільними головними групами порівняно з відповідними сполуками з 4-етиніл-2-хлор-6-метоксифенільною, або 4-(бут-1-ініл)-2-хлор-6-метоксифенільною, або 4-метил-2-хлор-6-метоксифенільною, або 2-хлор-6-метоксифенільною головними групами.

25 За виключенням випадків, коли зазначено інше, скринінг в теплиці щодо гербіцидної активності по суті аналогічний такому, представленому в біологічному прикладі 1A (тест 1A) вище. Аббревіатури бур'янів визначені в біологічному прикладі 1A.

Біологічний приклад 2. Післясходова гербіцидна активність (порівняльні дані)

Таблиця B2(A) - Післясходові гербіцидні активності (відносна фітотоксичність) при нормі внесення 62,5 г/га є наступними:

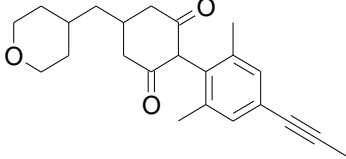
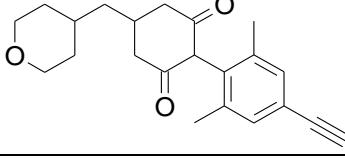
№ сполуки	Структура	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA	SETFA
A-1		не тестували	80	90	не тестували	40
A-7		не тестували	50	60	не тестували	60
Порівняльний приклад X-1		не тестували	10	0	не тестували	30
A-6		не тестували	70	100	не тестували	90
Порівняльний приклад X-2		не тестували	10	70	не тестували	60
A-8		не тестували	80	100	не тестували	90
A-9		не тестували	90	100	не тестували	90
Порівняльний приклад X-3		не тестували	60	50	не тестували	70

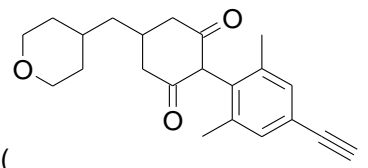


Примітка: Порівняльна ілюстративна сполука X-3 (розкривається як сполука 13.041 в таблиці 13 на сторінці 78 з WO 2010/046194 A1 (Syngenta Limited) з перехресним посиланням на замісники фенілу, розкриті в сполуці 1.041 в таблиці 1 на сторінках 67-69 з WO 2010/046194 A1.

5 Таблиця B2(B) - Післясходові гербіцидні активності (відносна фітотоксичність) при нормі внесення 15,625 г/га є наступними:

№ сполуки	Структура	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA	SETFA
A-1		не тестували	10	20	не тестували	20
A-7		не тестували	30	0	не тестували	40
Порівняльний приклад X-1		не тестували	20	0	не тестували	0
A-6		не тестували	70	90	не тестували	90
Порівняльний приклад X-2		не тестували	0	0	не тестували	50
A-8		не тестували	70	90	не тестували	80

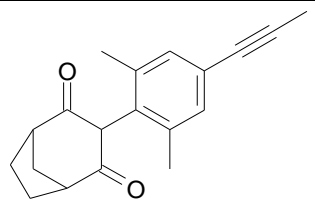
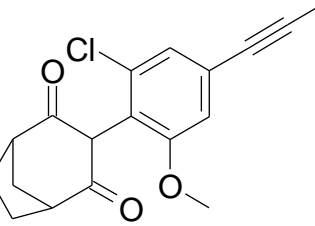
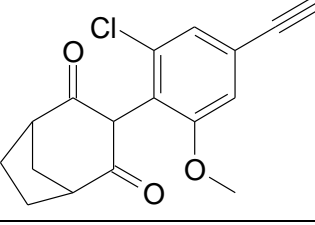
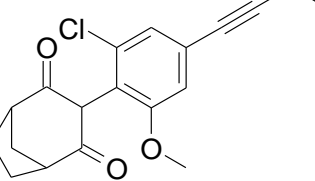
№ сполуки	Структура	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA	SETFA
A-9		не тестували	80	100	не тестували	80
Порівняльний приклад X-3		не тестували	30	20	не тестували	60

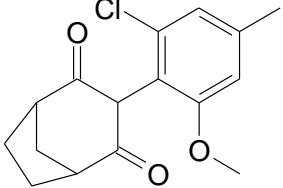
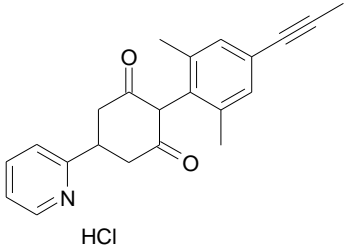
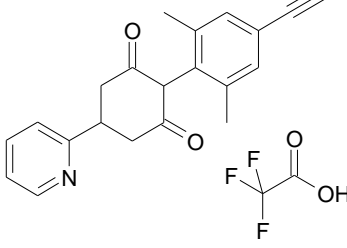
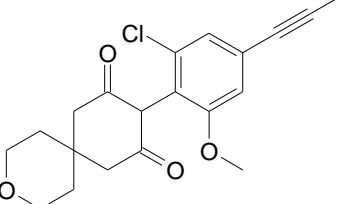
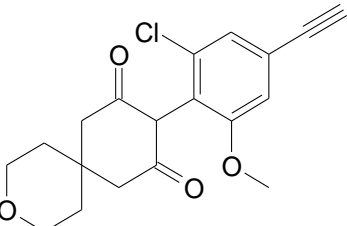
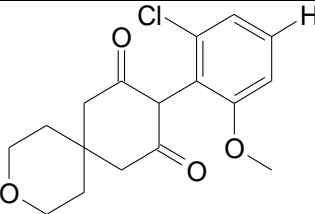
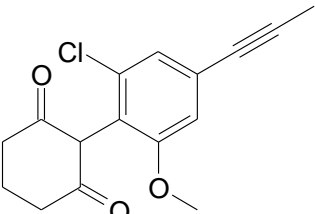


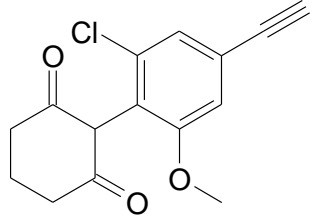
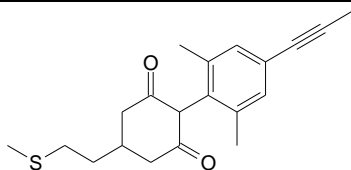
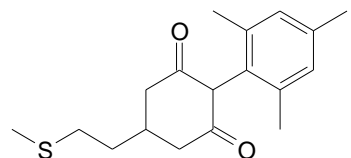
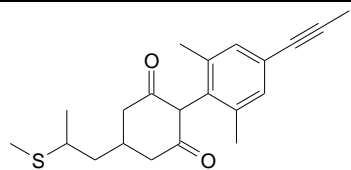
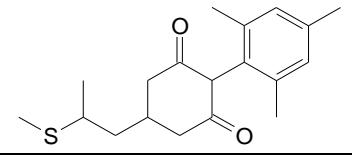
Примітка: Порівняльна ілюстративна сполука X-3 (розкривається як сполука 13.041 в таблиці 13 на сторінці 78 з WO 2010/046194 A1 (Syngenta Limited) з перехресним посиланням на замісники фенілу, розкриті в сполучі 1.041 в таблиці 1 на сторінках 67-69 з WO 2010/046194 A1.

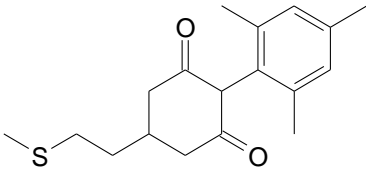
Таблиця B2(C) - Післясходові гербіцидні активності (відносна фітотоксичність) при нормі внесення 30 г/га є наступними:

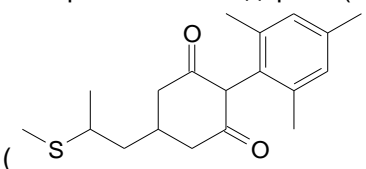
Тестовані рослини: *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Amaranthus retroflexus* (AMARE) та *Abutilon theophrasti* Medik. (ABUTH, загальна українська назва "абутилон"). З них *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA) та *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) є трав'янистими однодольними бур'янами.

№ сполуки	Структура	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH
A-5		10	70	80	100	0
A-12		0	90	90	100	40
B-3		0	60	30	70	0
B-4		20	70	60	80	0

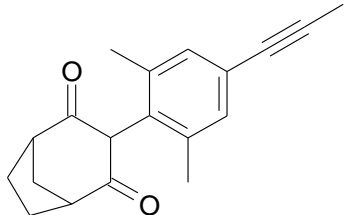
№ сполуки	Структура	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH
Стандартна (порівняльна) сполука X-5		30	60	30	80	10
A-13		30	90	70	80	40
Стандартна (порівняльна) сполука X-4		0	50	60	40	0
A-20		80	100	100	100	80
B-1		0	70	70	80	10
Стандартна (порівняльна) сполука X-6		20	10	20	10	0
A-22		20	80	60	90	10

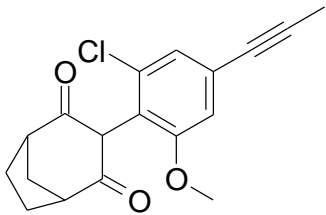
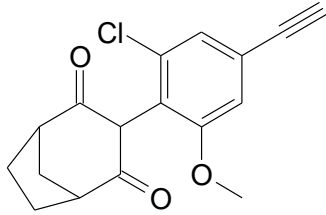
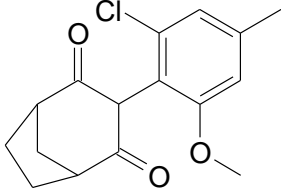
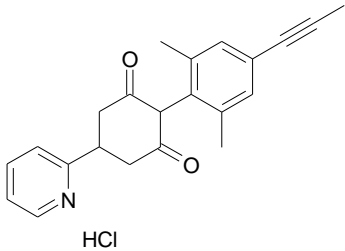
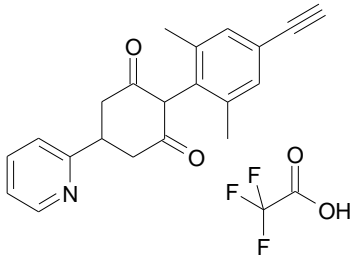
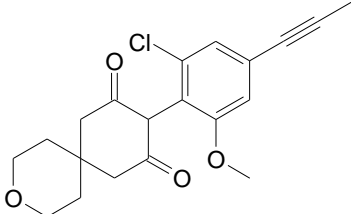
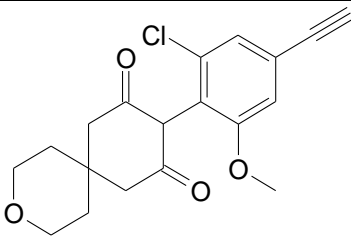
№ сполуки	Структура	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH
B-2		0	70	0	80	0
A-21		80	70	50	80	10
Стандартна (порівняльна) сполука X-7		0	20	30	10	0
A-24		0	100	90	100	0
Стандартна (порівняльна) сполука X-8		0	80	70	70	0

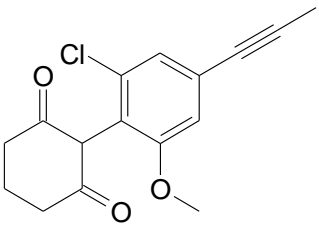
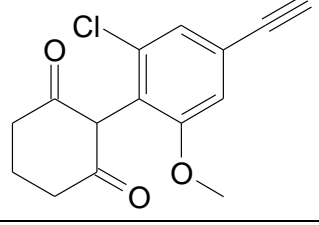
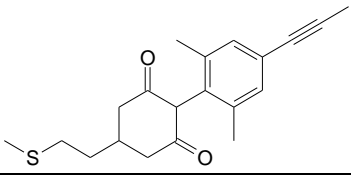
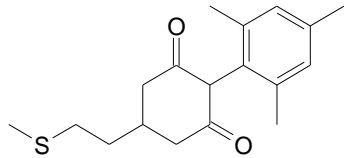
Примітка: Стандартні (порівняльні) сполуки X-7 () та X-8

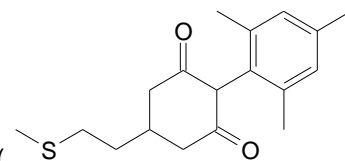
() розкриваються як сполуки T12 та T18, відповідно, на сторінці 47 з WO 2008/110308 A1 (Syngenta Participations AG).

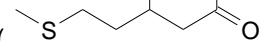
Таблиця B2(D) - Післясходові гербіцидні активності (відносна фітотоксичність) при нормі внесення 8 г/га є наступними:

№ сполуки	Структура	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH
A-5		0	30	50	80	0

№ сполуки	Структура	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH
A-12		0	50	40	90	10
B-3		0	20	0	20	0
Стандартна (порівняльна) сполука X-5		30	20	0	0	0
A-13		0	80	60	80	0
Стандартна (порівняльна) сполука X-4		0	40	40	20	0
A-20		10	90	90	100	50
B-1		0	30	10	20	0

№ сполуки	Структура	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH
A-22		0	70	10	80	0
B-2		0	10	0	0	0
A-21		30	50	50	80	70
Стандартна (порівняльна) сполука X-7		0	0	0	0	0



Примітка: Стандартна (порівняльна) сполука X-7 () розкривається як сполука T12 на сторінці 47 з WO 2008/110308 A1 (Syngenta Participations AG).

Біологічний приклад 3

Аналіз для біологічного прикладу 3 – Аналіз гербіцидної активності в теплиці із застосуванням різних допоміжних систем

Матеріали та способи

Застосування гербіциду: Післясходове нанесення на листя обприскуванням, 200 л/га, як правило, одна або дві повторності для бур'янів (залежно від норми внесення) та дві повторності для сої.

Клімат: Стандартні теплі умови (тропічні), в теплиці. Зокрема, умовами в просвіті теплиці є 24 °C/18 °C день/ніч; 16/8 годин світла/темряви; 65% вологість.

Рослини: Застосування гербіциду здійснюється на наступних стадіях росту для рослин, які включають в себе inter alia одну або декілька з наступних рослин (як правило, застосування гербіциду здійснюється щонайменше на наступних шести рослинах: DIGSA, ELEIN, SETFA, GLXMA Nikko та GLXMA TMG133, а також або BRADC, або BRAPP):

Brachiaria decumbens (BRADC) – стадія росту (GS) 12 або 13 (або GS 12) – або, якщо не використовується BRADC, то Brachiaria platyphylla (BRAPP) – стадія росту 12 або 13

Digitaria sanguinalis (DIGSA) – стадія росту 12 або 13

Eleusine indica (ELEIN) – стадія росту 12 або 13

Setaria faberi (SETFA) – стадія росту 12 або 13

Echinochloa crus-galli (ECHCG) – стадія росту 12 або 13

Sorghum halepense (однолітник) (SORHA) – стадія росту 12 або 13

Panicum dichotomiflorum (PANDI) – стадія росту 12 або 13

Glycine max (GLXMA, соя) культивар "Nikko" – стадія росту: 1^{ий} трилистник

Glycine max (GLXMA, соя) культивар "TMG133", який являє собою Roundup Ready™ гліфосат-вирівнювач сою культивар TMG133 (як правило, доступний від Monsanto в Бразилії) – стадія росту: 1^{ий} трилистник.

Тестовані гербіцидні композиції:

Кожну тестовану сполуку наносили з однією з наступних допоміжних систем (всі відсоткові відношення є кінцевими концентраціями у водній суміші для обприскування):

Допоміжна система 1: 0,5% об'єм/об'єм Adigor™*, 1,0% об'єм/об'єм AMS (амонію сульфату) та 12,5% об'єм/об'єм IPA (ізопропілового спирту).

Допоміжна система 2: 0,5% об'єм/об'єм Adigor™* та 12,5% об'єм/об'єм IPA (ізопропілового спирту).

Допоміжна система 3: 0,5% об'єм/об'єм Hexamoll™ DINCH**, 1,0% об'єм/об'єм AMS (амонію сульфату) та 12,5% об'єм/об'єм IPA (ізопропілового спирту).

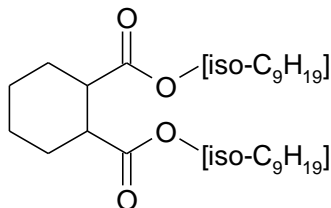
*Adigor™ (на сьогодні доступний у багатьох країнах від Syngenta) являє собою емульгований концентрат, який складається з:

(i) етоксированих спиртів, які, як правило, включають в себе етоксировані вищі спирти (наприклад, етоксилати спиртів, де спирти характеризуються діапазоном C₁₂-C₂₂); та

(ii) суміші важких ароматичних вуглеводнів, яка, як правило, включає в себе (наприклад, включає в себе 50% або більше за вагою важких ароматичних вуглеводнів) суміш нафталінів, кожний з яких заміщений одним або декількома алкілами, де алкіл(и) у цілому має 1-4 атоми вуглецю на нафталінову молекулу (наприклад, Solvesso 200 ND™); та

(iii) приблизно 47% вага/вага та/або приблизно 45% вага/об'єм (від емульгованого концентрату) метилованої рапсової олії (рапсової олії метиловий естер) (наприклад, Agnique ME 18 RD-F™) у якості допоміжного засобу.

**Hexamoll™ DINCH™ являє собою 1,2-циклогександикарбонової кислоти діізононіловий



естер (, реєстраційний № CAS 166412-78-8) та зазвичай доступний від BASF. Передбачається, що "ізононіл" у даному контексті означає суміш двох або більше розгалужених ізомерів C₉H₁₉.

Спосіб:

Насіння бур'янистих рослин, як правило, у тому числі inter alia [або Brachiaria decumbens (BRADC), або Brachiaria platyphylla (BRAPP)], Digitaria sanguinalis (DIGSA), Eleusine indica (ELEIN), Setaria faberi (SETFA), висівали в лотки для насіння (ящики), що містили суглинястий ґрунт (pH 7,0, 2,2% органічного матеріалу "Trough Mix A"); та насіння сої висівали в горщики, що містили той самий ґрунт, по 3 паростки сої на горщик. Рослини обприскували тестованим гербіцидом по мірі досягнення ними вищезгаданих стадій росту.

Тестовані гербіцидні розчини одержували шляхом змішування відповідних аліквот тестованої речовини(речовин) та допоміжної системи, вказаної вище***, в деіонізованій воді з одержанням бажаної концентрації обробки.

Застосування гербіциду здійснювали як обприскування на листя із застосуванням машини для обприскування. Після застосування гербіциду рослини поливали двічі на день протягом тесту.

Візуальну оцінку % гербіцидного пошкодження здійснювали в дні 7 та 14 після застосування гербіциду (DAA) (або, в деяких випадках, 7 та 15 DAA) та результати реєстрували як % візуального гербіцидного пошкодження, при цьому 0% = відсутність пошкодження рослин та 100% = повне знищення рослини.

*** Допоміжна система = або Adigor™, або Hexamoll DINCH™ при 0,5% об'єм/об'єм та 12,5% об'єм/об'єм IPA (ізопропілового спирту), а в більшості випадків також 1,0% об'єм/об'єм AMS (амонію сульфату); всі відсоткові відношення є кінцевими концентраціями у водній суміші для обприскування.

Біологічний приклад 3 - Післясходова активність - Результати в дні 14 або 15 після застосування гербіциду

Сполуки A-5, A-6, A-10, A-12, A-16, A-20, A-21, A-22, A-23 та A-25, які є сполуками формули (I) згідно з даним винаходом, та сполуку B-1 тестували тестованим способом, по суті, як описано вище.

Сполуки А-5 та А-10 тестували із застосуванням допоміжної системи з 0,5% об'єм/об'єм Adigor™ + 12,5% об'єм/об'єм IPA. Сполуки А-6, А-12, А-20, А-21, А-22, А-23, А-25 та В-1 тестували із застосуванням допоміжної системи з 0,5% об'єм/об'єм Adigor™ + 1,0% об'єм/об'єм AMS + 12,5% об'єм/об'єм IPA. Сполуку А-16 тестували із застосуванням допоміжної системи з 0,5% об'єм/об'єм Hexamol Dinch™ + 1,0% об'єм/об'єм AMS + 12,5% об'єм/об'єм IPA.

Відсоткові відношення гербіцидного пошкодження/контрольна рослина на день 14 після застосування гербіциду (DAA) (або, в деяких випадках, в 15 DAA) для тестованих сполук та для деяких з тестованих рослин характеризували наступними діапазонами відсоткових відношень.

Контроль *Brachiaria decumbens* (BRADC) або *Brachiaria platyphylla* (BRAPP), обидва є вегетуючими в теплому кліматі (вегетуючими в теплий сезон) трав'янистими бур'янами

В 14 або 15 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки А-12, А-16, А-22 або А-23) показували контроль відсоткового відношення (відсоткову фітотоксичність щодо) *Brachiaria decumbens* (BRADC) в діапазоні від 80% до 95% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 14 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки А-5 або А-10) показували контроль відсоткового відношення *Brachiaria decumbens* (BRADC) в діапазоні від 65% до 75% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 15 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки А-21 або В-1) показували контроль відсоткового відношення *Brachiaria decumbens* (BRADC) в діапазоні від 50% до 55% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 14 DAA сполука А-25 показувала контроль відсоткового відношення *Brachiaria decumbens* (BRADC) 15% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 14 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки А-6 або А-20) показували контроль відсоткового відношення *Brachiaria platyphylla* (BRAPP) в діапазоні від 95% до 100% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

Контроль *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), вегетуючий в теплому кліматі (вегетуючий в теплий сезон) трав'янистий бур'ян

В 14 або 15 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки А-5, А-6, А-10, А-12, А-16, А-21, А-22 або А-23) показували контроль відсоткового відношення (відсоткову фітотоксичність щодо) *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) в діапазоні від 85% до 95% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 14 DAA сполука А-20 показувала контроль відсоткового відношення *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) 100% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 15 DAA сполука В-1 показувала контроль відсоткового відношення *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) 85% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 14 DAA сполука А-25 показувала контроль відсоткового відношення *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) 60% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

Контроль *Eleusine indica* (ELEIN), вегетуючий в теплому кліматі (вегетуючий в теплий сезон) трав'янистий бур'ян

В 14 або 15 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки А-6, А-10, А-12, А-16, А-21, А-22 або А-23) показували контроль відсоткового відношення (відсоткову фітотоксичність щодо) *Eleusine indica* (ELEIN) в діапазоні від 80% до 99% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 14 DAA сполука А-5 показувала контроль відсоткового відношення *Eleusine indica* (ELEIN) 45% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 14 DAA сполука А-20 показувала контроль відсоткового відношення *Eleusine indica* (ELEIN) 95% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 15 DAA сполука В-1 показувала контроль відсоткового відношення *Eleusine indica* (ELEIN) 20% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

Контроль *Setaria faberi* (SETFA), вегетуючий в теплому кліматі (вегетуючий в теплий сезон) трав'янистий бур'ян

В 14 або 15 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки А-5, А-6, А-10, А-12, А-16, А-21, А-22 або А-23) показували контроль відсоткового відношення (відсоткову фітотоксичність щодо) *Setaria faberi* (SETFA) в діапазоні від 85% до 95% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 14 DAA сполука А-20 показувала контроль відсоткового відношення *Setaria faberi* (SETFA) 98% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 15 DAA сполука В-1 показувала контроль відсоткового відношення *Setaria faberi* (SETFA) 50% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 14 DAA сполука А-25 показувала контроль відсоткового відношення *Setaria faberi* (SETFA) 40% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

Контроль *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), вегетуючий в теплом кліматі (вегетуючий в теплий сезон) трав'янистий бур'ян

В 14 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки A-5, A-10, A-12 або A-22) показували контроль відсоткового відношення *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) в діапазоні від 95% до 98%, при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

В 14 DAA сполука A-25 показувала контроль відсоткового відношення *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) 45% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

Контроль *Sorghum halepense* (однолітник) (SORHA), вегетуючий в теплом кліматі (вегетуючий в теплий сезон) трав'янистий бур'ян

В 14 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки A-5, A-10, A-12, A-22 або A-25) показували контроль відсоткового відношення *Sorghum halepense* (однолітник) (SORHA) в діапазоні від 70% до 99% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

Контроль *Panicum dichotomiflorum* (PANDI), вегетуючий в теплом кліматі (вегетуючий в теплий сезон) трав'янистий бур'ян

В 14 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки A-5, A-10, A-12, A-22 або A-25) показували контроль відсоткового відношення *Panicum dichotomiflorum* (PANDI) в діапазоні від 85% до 99% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 8 г/га.

Фітотоксичність щодо *Glycine max* (GLXMA, соя) культивар "Nikko"

В 14 або 15 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки A-6, A-12, A-16, A-22 або A-25) показували відносну фітотоксичність щодо *Glycine max* (GLXMA, соя) культивар "Nikko" в діапазоні від 0% до 30% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 120 г/га.

В 14 або 15 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки A-5, A-10, A-23 або B-1) показували відносну фітотоксичність щодо *Glycine max* (GLXMA, соя) культивар "Nikko" в діапазоні від 50% до 70% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 120 г/га.

В 14 або 15 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки A-20 або A-21) показували відносну фітотоксичність щодо *Glycine max* (GLXMA, соя) культивар "Nikko" 85% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 120 г/га.

Фітотоксичність щодо *Glycine max* (GLXMA, соя) культивар "TMG133"

Glycine max (GLXMA, соя) культивар "TMG133" являє собою Roundup Ready™ гліфосат-виривалу сою культивар TMG133 та зазвичай доступну від Monsanto в Бразилії.

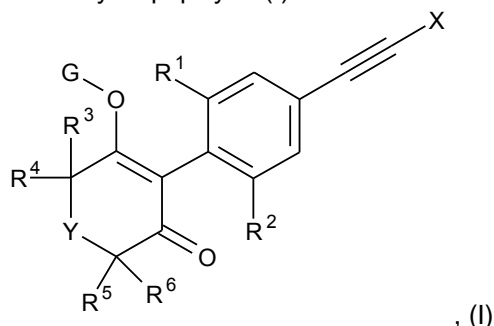
В 14 або 15 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки A-6, A-12, A-16, A-22 або A-25) показували відносну фітотоксичність щодо *Glycine max* (GLXMA, соя) культивар "TMG133" в діапазоні від 5% до 40% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 120 г/га.

В 14 або 15 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки A-5, A-10, A-23 або B-1) показували відносну фітотоксичність щодо *Glycine max* (GLXMA, соя) культивар "TMG133" в діапазоні від 50% до 65% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 120 г/га.

В 14 або 15 DAA деякі тестовані сполуки (сполуки A-20 або A-21) показували відносну фітотоксичність щодо *Glycine max* (GLXMA, соя) культивар "TMG133" 85% при післясходовому застосуванні при нормі внесення 120 г/га.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Сполука формули (I):



, (I)

де

X являє собою метил або хлор;

R¹ являє собою метил або хлор;

R² являє собою водень, метил, етил, н-пропіл, циклопропіл, вініл, етиніл, фтор, хлор, бром, C₁-C₃алкокси, C₁-C₂фторалкокси, C₁-C₂алкокси-C₁-C₃алкокси- або C₁фторалкокси-C₁-C₃алкокси-; та

R³, R⁴, R⁵ та R⁶ незалежно один від одного являють собою водень, C₁-C₅алкіл, C₂-C₄алкеніл, C₂-C₄алкініл, C₁-C₂фторалкіл, C₁-C₃алкокси-C₁-C₃алкіл, C₁-C₃алкілтіо-C₁-C₃алкіл, C₁-

- С₃алкілсульфініл-С₁-С₃алкіл, С₁-С₃алкілсульфоніл-С₁-С₃алкіл; С₃-С₄циклоалкіл або незаміщений 4-, 5- або 6-членний моноциклічний гетероциклі з одним гетероатомом в кільці, незалежно вибраним з кисню, сірки та азоту та приєднаним до атома вуглецю у кільці в гетероциклілі;
- за умови, що не більше ніж один з R³, R⁴, R⁵ та R⁶ являє собою алкеніл, алкініл, алкоксіалкіл, алкілтіоалкіл, алкілсульфінілалкіл, алкілсульфонілалкіл, циклоалкіл або гетероциклілі;
- або взяті разом R³ та R⁴ являють собою -(CH₂)_{n1}- або -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}-, а R⁵ та R⁶ є такими, як визначено раніше, або взяті разом R⁵ та R⁶ являють собою -(CH₂)_{n1}- або -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}-, а R³ та R⁴ є такими, як визначено раніше;
- де X¹ являє собою O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₂алкіл), N(C₁-C₂алкокси), C(H)(C₁-C₂алкіл), C(C₁-C₂алкіл)₂ або C(H)(C₁-C₂алкокси);
- n1 дорівнює 2, 3, 4 або 5; та
- n2 та n3 незалежно дорівнюють 1, 2 або 3, за умови, що n2+n3 дорівнює 2, 3 або 4;
- або взяті разом R⁴ та R⁵ являють собою -(CH₂)_{n4}- або -(CH₂)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH₂)_{n6}-, або -C(R^{7c})-C(R^{7d})-;
- де R^{7a} являє собою С₁-С₂алкіл або С₁-С₂алкокси; та R^{7b} являє собою водень або С₁-С₂алкіл, за умови, що R^{7b} являє собою водень, якщо R^{7a} являє собою С₁-С₂алкокси;
- n4 дорівнює 1, 2 або 3; та
- n5 та n6 незалежно дорівнюють 0, 1 або 2, за умови, що n5+n6 дорівнює 0, 1 або 2;
- та R^{7c} та R^{7d} незалежно являють собою водень або С₁-С₂алкіл; та
- Y являє собою O, S, S(O), S(O)₂, N(C₁-C₂алкіл), N(C₁-C₂алкокси), C(O), CR⁸R⁹ або -CR¹⁰R¹¹CR¹²R¹³-; та
- R⁸ та R⁹ незалежно один від одного являють собою водень, С₁-С₆алкіл, С₂-С₄алкеніл, С₂-С₄алкініл, С₁-С₂фторалкіл, С₁-С₃алкоксі-С₁-С₃алкіл, С₁-С₃алкілтіо-С₁-С₃алкіл, С₁-С₃алкілсульфініл-С₁-С₃алкіл або С₁-С₃алкілсульфоніл-С₁-С₃алкіл;
- С₃-С₆циклоалкіл або С₃-С₆циклоалкіл, заміщений одним або двома замісниками, які незалежно являють собою С₁-С₃алкіл або С₁-С₂фторалкіл та в яких один фрагмент CH₂ в кільці з С₄-С₆циклоалкілу необов'язково заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-С₃алкіл), N(C₁-С₂фторалкіл), N[C(O)C₁-С₃алкіл], N[C(O)C₁-С₂фторалкіл] або N(C₁-С₂алкокси);
- С₃-С₆циклоалкіл, заміщений одним замісником, що являє собою С₁-С₃алкокси, та необов'язково додатково заміщений одним замісником, що являє собою С₁-С₂алкіл;
- С₅-С₆циклоалкеніл або С₅-С₆циклоалкеніл, заміщений одним або двома замісниками С₁-С₃алкіл; С₃-С₆циклоалкіл-С₁-С₂алкіл- або С₃-С₆циклоалкіл-С₁-С₂алкіл-, заміщений одним або двома замісниками в кільці, які незалежно являють собою С₁-С₃алкіл або С₁-С₂фторалкіл та в яких один фрагмент CH₂ в кільці з С₄-С₆циклоалкіл-С₁-С₂алкілу- необов'язково заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-С₂алкіл), N(C₁-С₂фторалкіл), N[C(O)C₁-С₃алкіл], N[C(O)C₁-С₂фторалкіл] або N(C₁-С₂алкокси);
- С₃-С₆циклоалкіл-С₁-С₂алкіл-, заміщений одним замісником в кільці, що являє собою С₁-С₃алкокси, та необов'язково додатково заміщений одним замісником в кільці, що являє собою С₁-С₂алкіл; або
- Het або Het-CH₂-, де Het являє собою гетероарил, приєднаний до атома вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений 1, 2 або 3 замісниками атома вуглецю в кільці, що незалежно являють собою С₁-С₃алкіл, С₁-С₂фторалкіл, С₁-С₃алкіл-С(O)-, С₁-С₂фторалкіл-С(O)-, гідрокси (у тому числі будь-який оксо-таутомер), С₂-С₃алкеніл, С₂-С₃алкініл, С₁-С₃алкокси, С₁-С₂фторалкокси, галоген, ціано або нітро, за умови, що будь-який відмінний від фтору галоген, алкокси або фторалкокси не заміщений на будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо приєднаному до атома азоту в кільці гетероарилу; та/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, що містить атом азоту в кільці, який не бере участь в утворенні подвійного зв'язку C=N в кільці, гетероарил необов'язково заміщений на атомі азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку C=N в кільці, одним замісником С₁-С₃алкіл, С₁-С₂фторалкіл, С₁-С₃алкіл-С(O)-, С₁-С₂фторалкіл-С(O)- або С₁-С₂алкіл-S(O)₂-;
- за умови, що не більше ніж один з R⁸ та R⁹ являє собою необов'язково заміщений циклоалкіл; необов'язково заміщений циклоалкіл, у якому один фрагмент CH₂ в кільці був заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-С₃алкіл), N(C₁-С₂фторалкіл), N[C(O)C₁-С₃алкіл], N[C(O)C₁-С₂фторалкіл] або N(C₁-С₂алкокси); необов'язково заміщений циклоалкеніл; необов'язково заміщений циклоалкілалкіл-; необов'язково заміщений циклоалкілалкіл-, у якому один фрагмент CH₂ в кільці був заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-С₃алкіл), N(C₁-С₂фторалкіл), N[C(O)C₁-С₃алкіл], NC(O)C₁-С₂фторалкіл] або N(C₁-С₂алкокси); або Het або Het-CH₂-;
- або R⁸ являє собою водень або С₁-С₂алкіл, та R⁹ являє собою С₁-С₂алкокси;

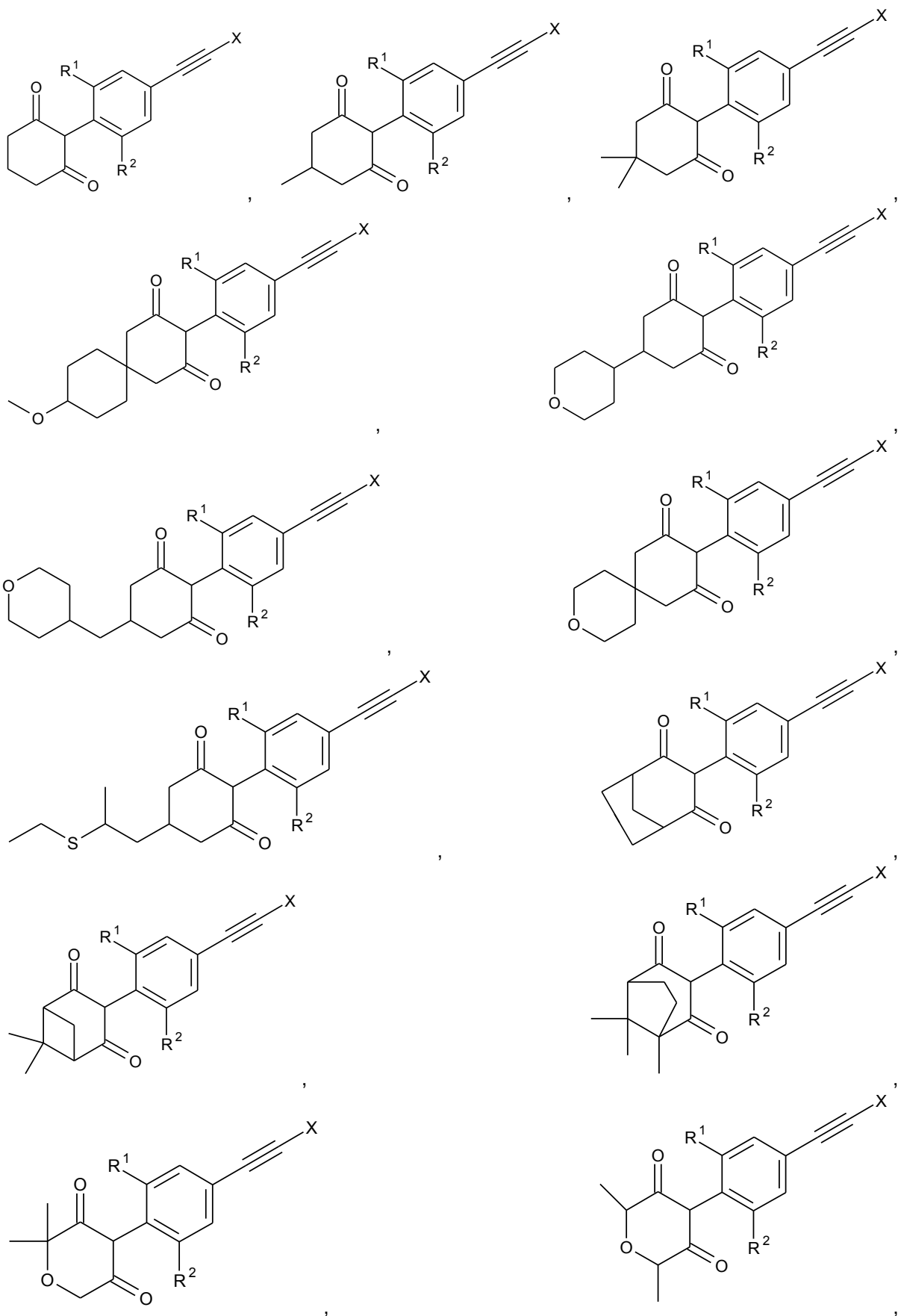
[illegible]

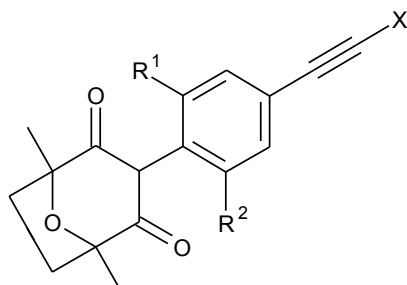
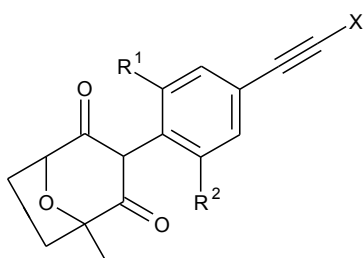
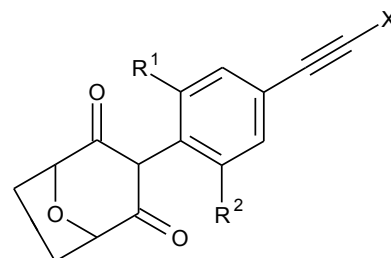
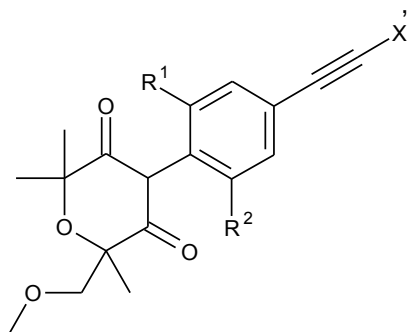
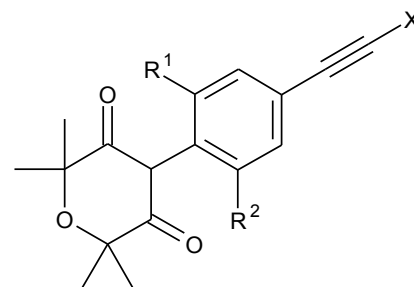
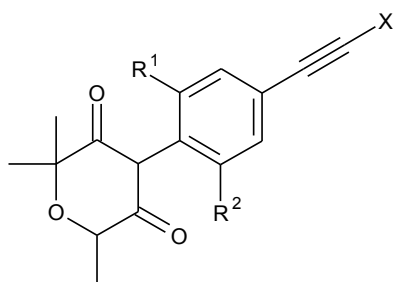
- С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, С₁-С₃алкілтіо, С₁-С₃алкілсульфінілу, С₁-С₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарил(С₁-С₅)алкіл (де гетероарил необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, С₁-С₃алкілтіо, С₁-С₃алкілсульфінілу, С₁-С₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), С₂-С₅фторалкеніл, С₃-С₈циклоалкіл; феніл або феніл, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; гетероарил або гетероарил, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; гетероариламіно або гетероариламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; дигетероариламіно або дигетероариламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; феніламіно або феніламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; дифеніламіно або дифеніламіно, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; або С₃-С₇циклоалкіламіно, ди(С₃-С₇циклоалкіл)аміно, С₃-С₇циклоалкокси, С₁-С₁₀фторалкокси, С₁-С₅алкіламіно або ді(С₁-С₄алкіл)аміно; або бензилокси, або фенокси, де бензильна та фенільна групи в свою чергу необов'язково незалежно заміщені 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; та
- 20 R^h являє собою С₁-С₁₀алкіл, С₃-С₁₀алкеніл, С₃-С₁₀алкініл, С₁-С₁₀фторалкіл, С₁-С₁₀ціаноалкіл, С₁-С₁₀нітроалкіл, С₂-С₁₀аміноалкіл, С₁-С₅алкіламіно(С₁-С₅)алкіл, С₂-С₈діалкіламіно(С₁-С₅)алкіл, С₃-С₇циклоалкіл(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкокси(С₁-С₅)алкіл, С₃-С₅алкенілокси(С₁-С₅)алкіл, С₃-С₅алкінілокси(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкілтіо(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкілсульфініл(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкілсульфоніл(С₁-С₅)алкіл, С₂-С₈алкіліденаміноокси(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкілкарбоніл(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкоксикарбоніл(С₁-С₅)алкіл, амінокарбоніл(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкіламінокарбоніл(С₁-С₅)алкіл, С₂-С₈діалкіламінокарбоніл(С₁-С₅)алкіл, С₁-С₅алкілкарбоніламіно(С₁-С₅)алкіл, N-(С₁-С₅)алкілкарбоніл-N-(С₁-С₅)алкіламіно(С₁-С₅)алкіл, С₃-С₆триалкілсиліл(С₁-С₅)алкіл, феніл(С₁-С₅)алкіл (де феніл необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, С₁-С₃алкілтіо, С₁-С₃алкілсульфінілу, С₁-С₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарил(С₁-С₅)алкіл (де гетероарил необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, С₁-С₃алкілтіо, С₁-С₃алкілсульфінілу, С₁-С₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), фенокси(С₁-С₅)алкіл (де феніл необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, С₁-С₃алкілтіо, С₁-С₃алкілсульфінілу, С₁-С₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарилокси(С₁-С₅)алкіл (де гетероарил необов'язково незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, С₁-С₃алкілтіо, С₁-С₃алкілсульфінілу, С₁-С₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), С₃-С₅фторалкеніл, С₃-С₈циклоалкіл; феніл або феніл, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; або гетероарил, або гетероарил, незалежно заміщений 1, 2 або 3 з С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; С₁-С₆алкіл-С(О)- або феніл-С(О)-, де феніл необов'язково незалежно заміщений 1 або 2 з С₁-С₂алкілу, С₁фторалкілу, С₁-С₂алкокси, С₁фторалкокси, фтору, хлору, броду, ціано або нітро; де "гетероарил" означає ароматичну кільцеву систему, що містить щонайменше один гетероатом в кільці та складається або з одного кільця, або з двох конденсованих кілець; та де сполука формули (I) необов'язково присутня (наприклад, де хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.
2. Сполука за п. 1, де G являє собою водень; прийнятний з точки зору сільського господарства метал або прийнятну з точки зору сільського господарства сульфонієву або амонійну групу; або
- 50 G являє собою -C(X^a)-R^a або -C(X^b)-X^c-R^b, де X^a, R^a, X^b, X^c та R^b є такими, як визначено раніше.
3. Сполука за п. 1, де G являє собою водень, -C(X^a)-R^a або -C(X^b)-X^c-R^b.
4. Сполука за пп. 1, 2 або 3, де, якщо G являє собою -C(X^a)-R^a або -C(X^b)-X^c-R^b, то X^a, X^b та X^c являють собою кисень, R^a являє собою С₁-С₁₀алкіл, С₂-С₆алкеніл, С₂-С₆алкініл, С₃-С₆циклоалкіл або С₁-С₄алкокси-С₁-С₄алкіл; та R^b являє собою С₁-С₁₀алкіл, С₂-С₅алкеніл-CH₂-, С₂-С₄алкеніл-CH(Me)-, С₂-С₅алкініл-CH₂-, С₂-С₄алкініл-CH(Me)-, С₃-С₆циклоалкіл або С₁-С₄алкокси-С₁-С₄алкіл.
- 55 5. Сполука за пп. 1, 2, 3 або 4, де X являє собою метил.
6. Сполука за пп. 1, 2, 3 або 4, де X являє собою хлор.
7. Сполука за пп. 1, 2, 3, 4, 5 або 6, де R¹ являє собою метил.
8. Сполука за пп. 1, 2, 3, 4, 5 або 6, де R¹ являє собою хлор.
- 60 9. Сполука за пп. 1, 2, 3 або 4, де X являє собою метил, та R¹ являє собою метил.

10. Сполука за пп. 1, 2, 3 або 4, де X являє собою метил, а R^1 являє собою хлор.
11. Сполука за будь-яким з пп. 1-10, де, якщо R^2 являє собою C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_3 алкокси- або C_1 фторалкокси- C_1 - C_3 алкокси-, то R^2 являє собою $R^{2A}O-CH(R^{2B})-CH(R^{2C})-O$ -; де R^{2A} являє собою C_1 - C_2 алкіл або C_1 фторалкіл; та
- 5 R^{2B} та R^{2C} незалежно являють собою водень або метил, за умови, що один або обидва з R^{2B} та R^{2C} являють собою водень.
12. Сполука за будь-яким з пп. 1-10, де R^2 являє собою водень, метил, етил, н-пропіл, циклопропіл, вініл, етиніл, фтор, хлор, бром, метокси, етокси або фторметокси.
13. Сполука за будь-яким з пп. 1-10, де R^2 являє собою метил, етил, етиніл, хлор, метокси, фторметокси або етокси.
- 10 14. Сполука за будь-яким з пп. 1-10, де R^2 являє собою метил або метокси.
15. Сполука за будь-яким з пп. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 або 9, де R^1 являє собою метил, а R^2 являє собою метил, хлор або метокси.
16. Сполука за будь-яким з пп. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 або 9, де R^1 являє собою метил, та R^2 являє собою метил.
- 15 17. Сполука за будь-яким з пп. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 або 10, де R^1 являє собою хлор, а R^2 являє собою хлор або метокси.
18. Сполука за будь-яким з пп. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 або 10, де R^1 являє собою хлор, а R^2 являє собою метокси.
- 20 19. Сполука за будь-яким з пп. 1-18, де R^3 , R^4 , R^5 та R^6 незалежно один від одного являють собою водень, C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл; за умови, що не більше ніж один з R^3 , R^4 , R^5 та R^6 являє собою алкоксіалкіл; або взяті разом R^4 та R^5 являють собою $-(CH_2)_{n4}-$ або $-(CH_2)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n6}-$; де R^{7a} являє собою C_1 - C_2 алкіл; R^{7b} являє собою водень або C_1 - C_2 алкіл;
- 25 $n4$ дорівнює 2 або 3; та $n5$ та $n6$ незалежно дорівнюють 0, 1 або 2, за умови, що $n5+n6$ дорівнює 1 або 2.
20. Сполука за будь-яким з пп. 1-19, де R^3 , R^4 , R^5 та R^6 незалежно один від одного являють собою водень або C_1 - C_2 алкіл; або взяті разом R^4 та R^5 являють собою $-(CH_2)_{n4}-$, де $n4$ дорівнює 2 або 3.
- 30 21. Сполука за будь-яким з пп. 1-20, де R^8 являє собою водень або C_1 - C_2 алкіл; та R^9 являє собою C_1 - C_2 алкокси; C_2 - C_3 алкініл- CH_2 -;
- 35 C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкіл; C_1 - C_3 алкілтіо- C_1 - C_3 алкіл; C_1 - C_3 алкілсульфініл- C_1 - C_3 алкіл; C_1 - C_3 алкілсульфоніл- C_1 - C_3 алкіл;
- 40 C_3 - C_6 циклоалкіл або C_3 - C_6 циклоалкіл, заміщений одним або двома замісниками, які незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 фторалкіл та в яких один фрагмент CH_2 в кільці з C_4 - C_6 циклоалкілу необов'язково заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_3$ алкіл), $N(C_1-C_2$ фторалкіл), $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл], $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл] або $N(C_1-C_2$ алкокси);
- 45 C_3 - C_6 циклоалкіл, заміщений одним замісником, що являє собою C_1 - C_3 алкокси, та необов'язково додатково заміщений одним замісником, що являє собою C_1 - C_2 алкіл;
- 50 C_3 - C_6 циклоалкілметил- або C_3 - C_6 циклоалкілметил-, заміщений одним або двома замісниками в кільці, які незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 фторалкіл та в яких один фрагмент CH_2 в кільці з C_4 - C_6 циклоалкілметилу- необов'язково заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_2$ алкіл), $N(C_1-C_2$ фторалкіл), $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл], $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл] або $N[(C_1-C_2$ алкокси);
- 55 C_3 - C_6 циклоалкілметил-, заміщений одним замісником в кільці, що являє собою C_1 - C_3 алкокси, та необов'язково додатково заміщений одним замісником в кільці, що являє собою C_1 - C_2 алкіл; або Het або $Het-CH_2$ -, де Het являє собою гетероарил, приєднаний до атома вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений 1, 2 або 3 замісниками атома вуглецю в кільці, що незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл, C_1 - C_2 фторалкіл, C_1 - C_3 алкіл- $C(O)$ -, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)$ -, гідрокси (у тому числі будь-який оксо-таутомер), C_2 - C_3 алкеніл, C_2 - C_3 алкініл, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_2 фторалкокси, галоген, ціано або нітро, за умови, що будь-який відмінний від фтору галоген, алкокси або фторалкокси не заміщений на будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо приєднаному до атома азоту в кільці гетероарилу; та/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, що
- 60 містить атом азоту в кільці, який не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці,

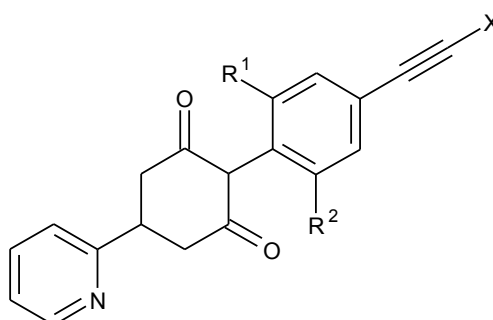
гетероарил необов'язково заміщений на атомі азоту в кільці, який не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, одним замісником C_1 - C_3 алкіл, C_1 - C_2 фторалкіл, C_1 - C_3 алкіл- $C(O)$ -, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)$ - або C_1 - C_2 алкіл- $S(O)_2$ -; або взяті разом R^8 та R^9 являють собою $-(CH_2)_{n7}$ - або $-(CH_2)_{n8}-X^2-(CH_2)_{n9}$.

- 5 22. Сполука за будь-яким з пп. 1-20, де R^8 являє собою водень або C_1 - C_2 алкіл; та R^9 являє собою C_1 - C_3 алкілтіо- C_1 - C_3 алкіл; C_3 - C_6 циклоалкіл або C_3 - C_6 циклоалкіл, заміщений одним або двома замісниками, які незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 фторалкіл та в яких один фрагмент CH_2 в кільці з C_4 - C_6 циклоалкілу заміщений атомом кисню або сірки;
- 10 C_3 - C_6 циклоалкілметил- або C_3 - C_6 циклоалкілметил-, заміщений одним або двома замісниками в кільці, які незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 фторалкіл та в яких один фрагмент CH_2 в кільці з C_4 - C_6 циклоалкілметилу- заміщений атомом кисню або сірки або фрагментом
- 15 $N[C(O)C_1-C_3$ алкіл] або $N[C(O)C_1-C_2$ фторалкіл]; або
- Net або Net- CH_2 -, де Net являє собою гетероарил, приєднаний до атома вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений 1, 2 або 3 замісниками атома вуглецю в кільці, що незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл, C_1 - C_2 фторалкіл, C_1 - C_3 алкіл- $C(O)$ -, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)$ -, гідрокси (у тому числі будь-який оксо-таутомер), C_2 - C_3 алкеніл, C_2 - C_3 алкініл, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_2 фторалкокси,
- 20 галоген, ціано або нітро, за умови, що будь-який відмінний від фтору галоген, алкокси або фторалкокси не заміщений на будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо приєднаному до атома азоту в кільці гетероарилу; та/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, що містить атом азоту в кільці, який не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, гетероарил необов'язково заміщений на атомі азоту в кільці, що не бере участь в утворенні
- 25 подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, одним замісником C_1 - C_3 алкіл, C_1 - C_2 фторалкіл, C_1 - C_3 алкіл- $C(O)$ -, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)$ - або C_1 - C_2 алкіл- $S(O)_2$ -; або взяті разом R^8 та R^9 являють собою $-(CH_2)_{n7}$ - або $-(CH_2)_{n8}-X^2-(CH_2)_{n9}$.
23. Сполука за будь-яким з пп. 1-20, де R^8 та R^9 незалежно один від одного являють собою водень або C_1 - C_3 алкіл.
- 30 24. Сполука за будь-яким з пп. 1-22, де з R^8 та R^9 один або обидва з R^8 та R^9 являє собою або являють собою водень; або взяті разом R^8 та R^9 являють собою $-(CH_2)_{n7}$ - або $-(CH_2)_{n8}-X^2-(CH_2)_{n9}$.
25. Сполука за будь-яким з пп. 1-24, де Y являє собою O, S, S(O), S(O)₂, C(O), CR⁸R⁹ або -CR¹⁰R¹¹CR¹²R¹³-.
- 35 26. Сполука за будь-яким з пп. 1-24, де Y являє собою O або CR⁸R⁹.
27. Сполука за будь-яким з пп. 1-24, де Y являє собою CR⁸R⁹.
28. Сполука за будь-яким з пп. 1-24, де Y являє собою CH₂.
29. Сполука за будь-яким з пп. 1-24, де Y являє собою CR⁸R⁹; та
- 40 R⁴ та R⁵ взяті разом та являють собою $-(CH_2)_{n4}$ - або $-(CH_2)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n6}$ -; де R^{7a} являє собою C_1 - C_2 алкіл; R^{7b} являє собою водень або C_1 - C_2 алкіл; n4 дорівнює 2 або 3; та n5 та n6 незалежно дорівнюють 0, 1 або 2, за умови, що n5+n6 дорівнює 1 або 2.
30. Сполука за п. 29, де Y являє собою CH₂.
- 45 31. Сполука за п. 29 або п. 30, де R³ та R⁶ незалежно один від одного являють собою водень або C_1 - C_2 алкіл; та взяті разом R⁴ та R⁵ являють собою $-(CH_2)_{n4}$ -, де n4 дорівнює 2 або 3.
32. Сполука за будь-яким з пп. 1-31, де сполукою формули (I) є сполука одного з наступних типів, описаних та проілюстрованих нижче, необов'язково присутня у вигляді її агрохімічно прийнятної солі:





або



5 де

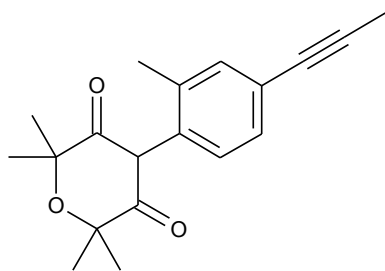
R^1 являє собою метил, X являє собою метил, а R^2 являє собою водень, метил, хлор, метокси, етиніл, етил, вініл, 2-метоксietокси або етокси; або

R^1 являє собою хлор, X являє собою метил, а R^2 являє собою водень, хлор, метокси, етиніл, етил, вініл, 2-метоксietокси або етокси; або

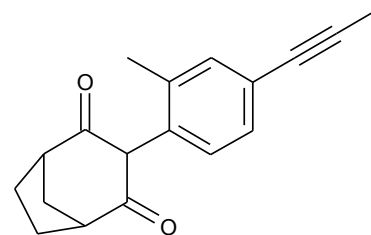
10 R^1 являє собою метил, X являє собою хлор, а R^2 являє собою водень, метил, хлор, метокси, етиніл, етил, вініл, 2-метоксietокси або етокси; або

R^1 являє собою хлор, X являє собою хлор, а R^2 являє собою водень, хлор, метокси, етиніл, етил, вініл, 2-метоксietокси або етокси.

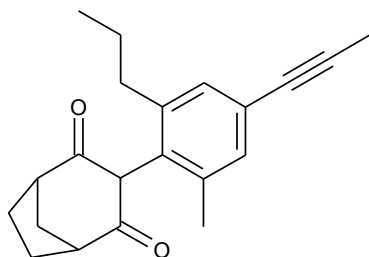
15 33. Сполука за будь-яким з пп. 1-31, яка являє собою сполуку А-1, А-2, А-3, А-4, А-5, А-6, А-7, А-8, А-9, А-10, А-11, А-12, А-13, А-14 або А-15, як проілюстровано нижче, необов'язково присутню у вигляді її агрохімічно прийнятної солі:



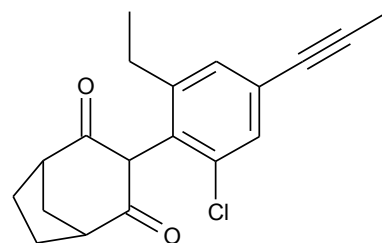
,



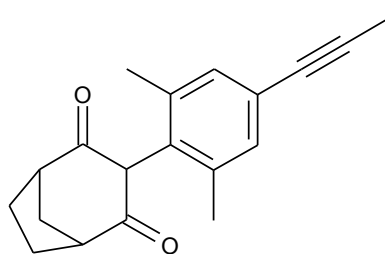
,



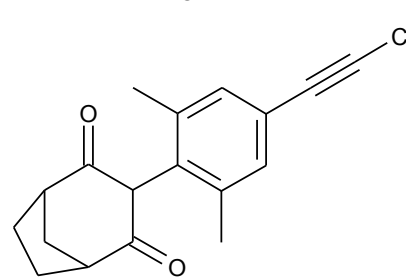
,



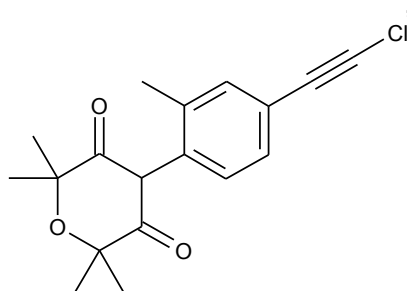
,



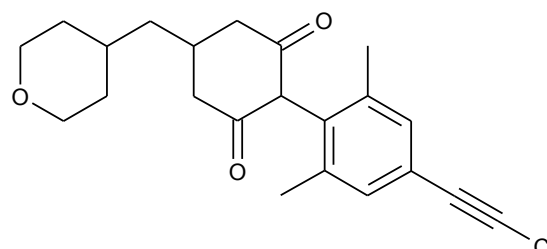
,



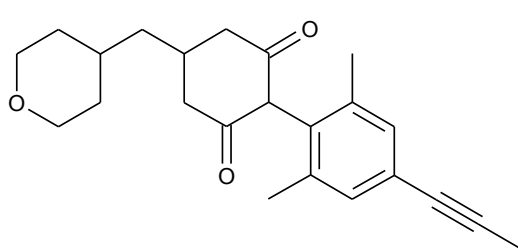
,



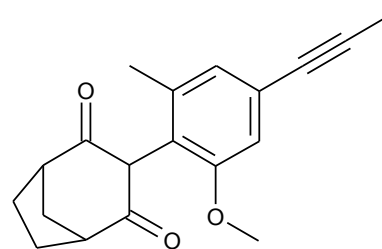
,



,

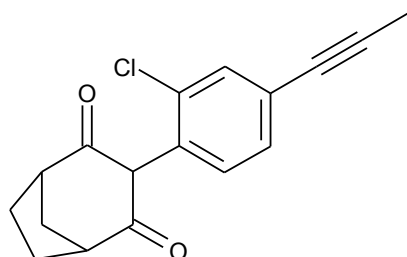


,

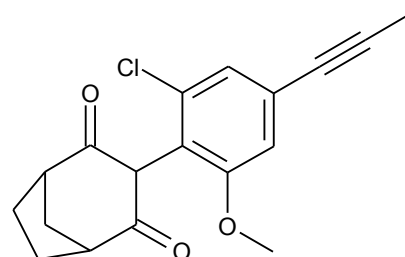


,

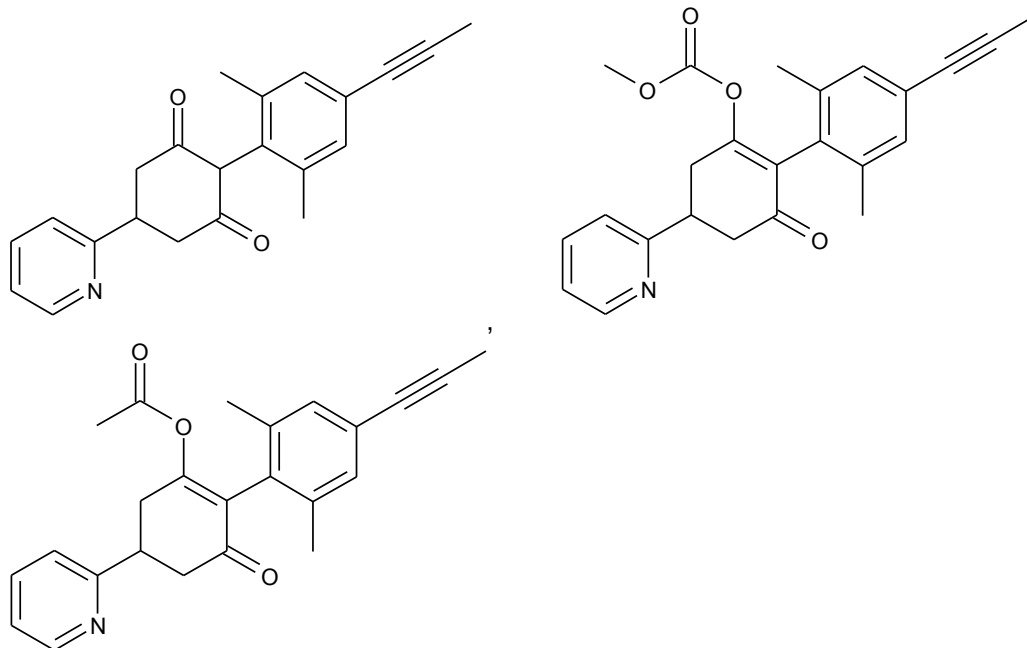
5



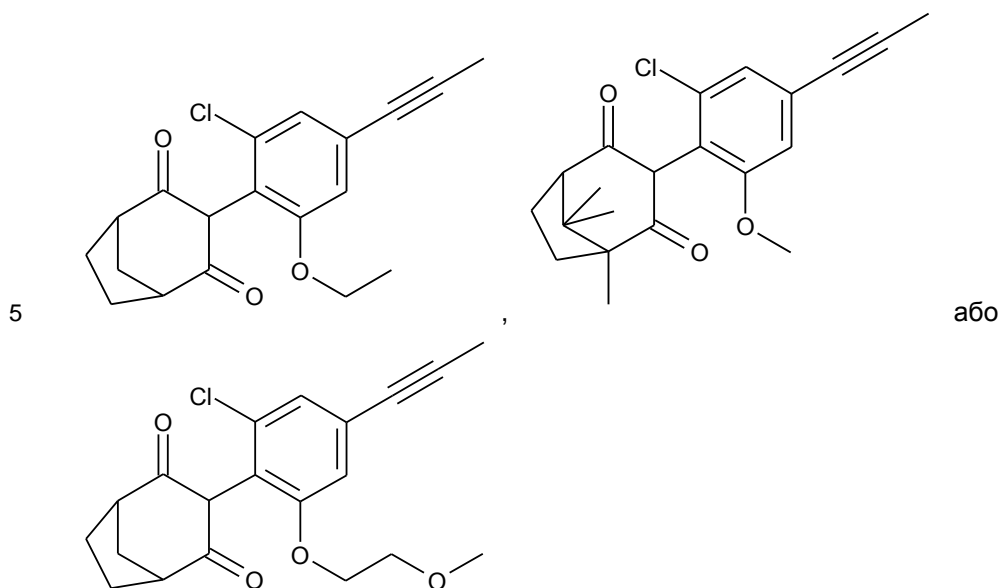
,



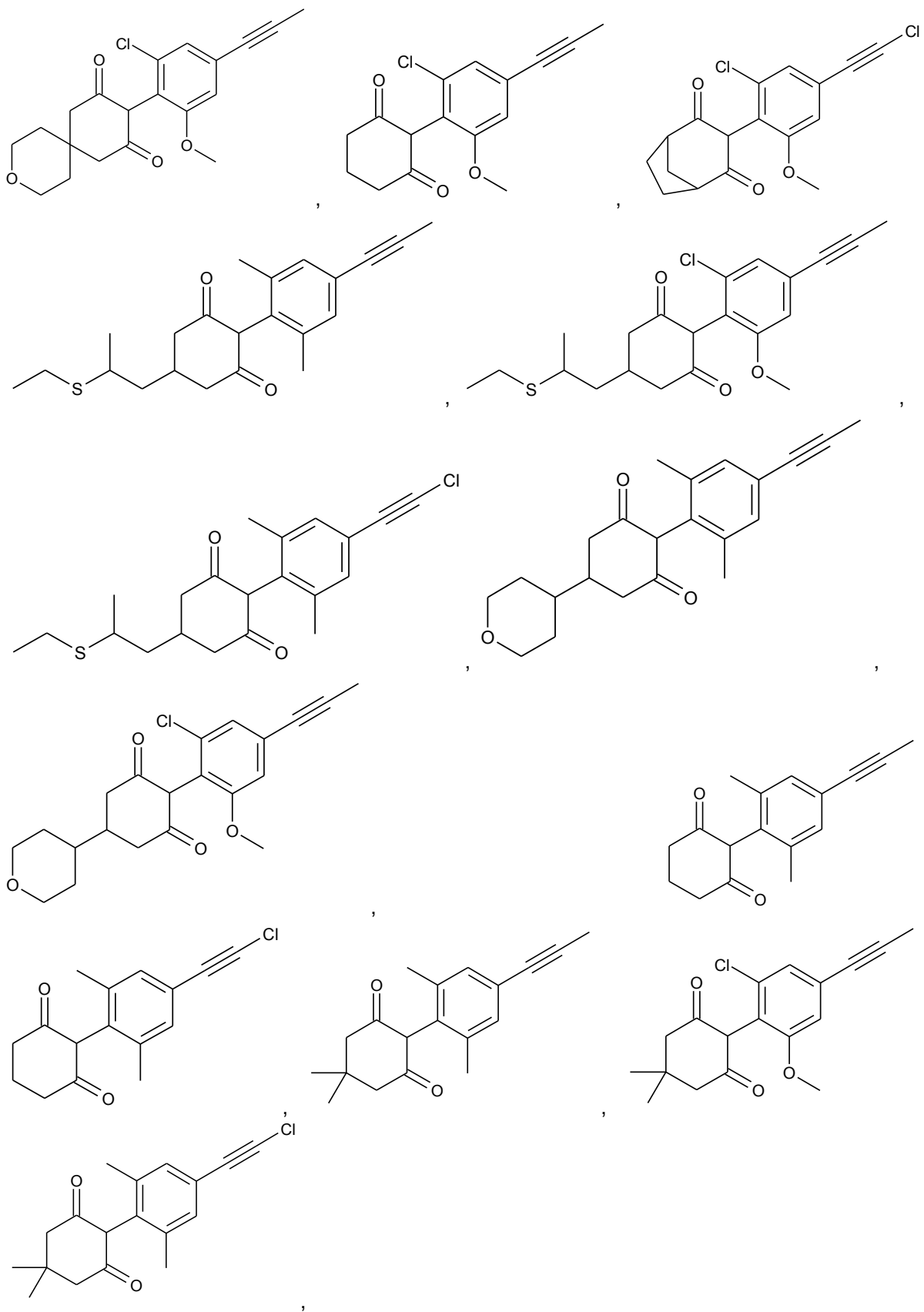
,

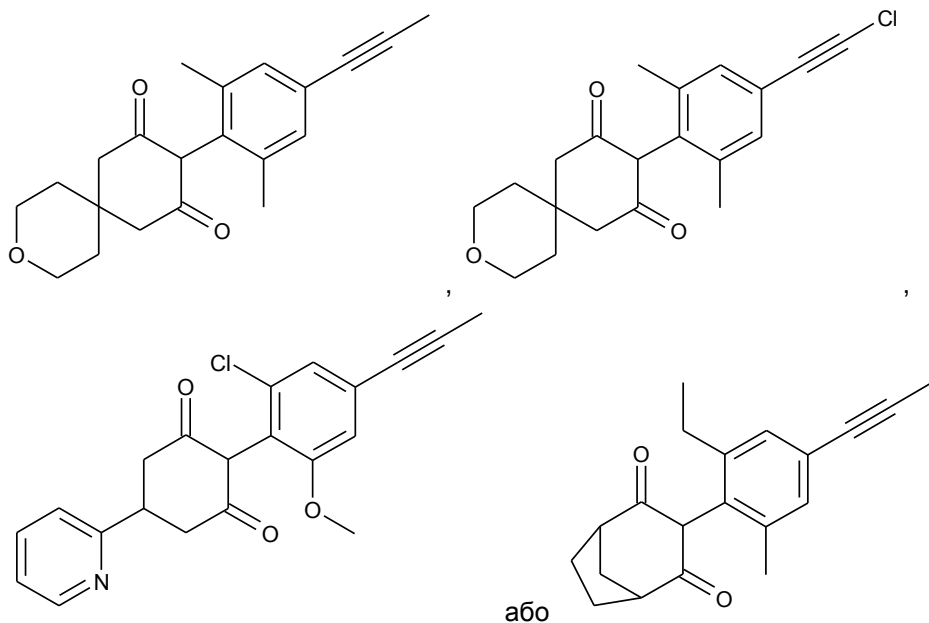


34. Сполука за будь-яким з пп. 1-31, яка являє собою сполуку A-16, A-17 або A-18, як проілюстровано нижче, необов'язково присутню у вигляді її агрохімічно прийнятної солі:

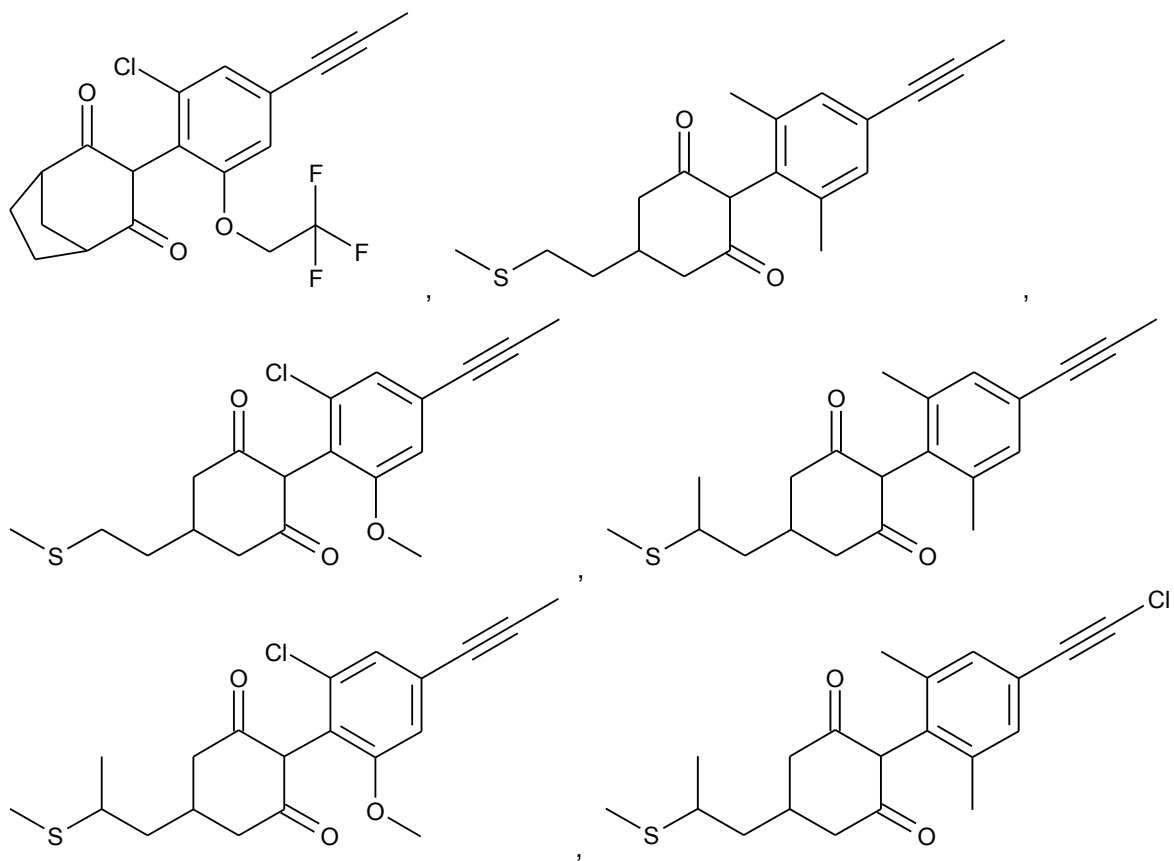


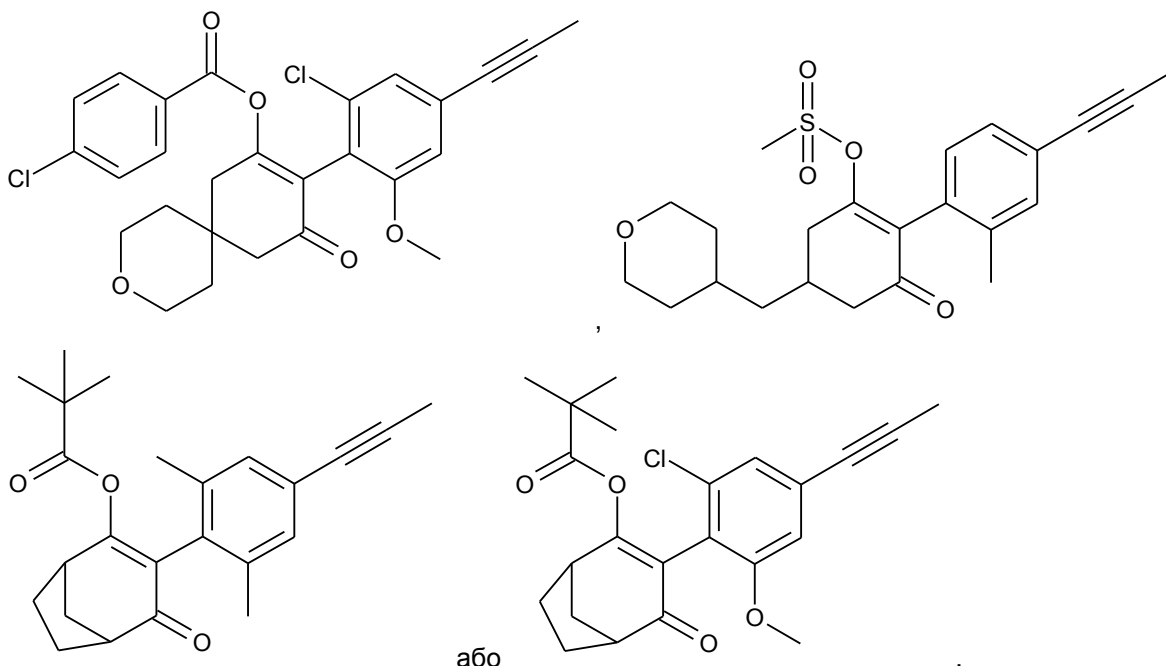
35. Сполука за будь-яким з пп. 1-31, яка являє собою сполуку A-20, A-22, A-25, A-27, A-28, A-30, A-31, A-32, A-33, A-34, A-35, A-36, A-37, A-38, A-39, A-40 або A-41, як проілюстровано нижче, необов'язково присутню у вигляді її агрохімічно прийнятної солі:





36. Сполука за будь-яким з пп. 1-31, яка являє собою сполуку А-19, А-21, А-23, А-24, А-26, А-29, Р-3, Р-4, Р-5 або Р-7, як проілюстровано нижче, необов'язково присутню у вигляді її агрохімічно прийнятної солі:





37. Гербіцидна композиція, що містить сполуку формули (I) за будь-яким з пп. 1-36 та агрохімічно прийнятний носій, розріджувач та/або розчинник.

5 38. Гербіцидна композиція за п. 37, що містить один або декілька додаткових гербіцидів та/або антидот.

39. Спосіб контролю бур'янів в культурах корисних рослин, що передбачає застосування сполуки формули (I) за будь-яким з пп. 1-36 або гербіцидної композиції, що містить таку сполуку, до рослин або до місця їхнього зростання.

10 40. Спосіб за п. 39, де бур'яни включають трав'янисті однодольні бур'яни.

41. Спосіб за п. 40, де трав'янисті однодольні бур'яни включають в себе бур'яни з родів *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Rottboellia*, *Setaria* та/або *Sorghum*.

15 42. Спосіб за будь-яким з пп. 39, 40 або 41, де культури корисних рослин включають в себе пшеницю, ячмінь, жито, тритикале, цукрову тростину, сою, арахіс, зернобобові культури, бавовник, рапс, соняшник, льон, цукровий буряк, кормовий буряк, картоплю та/або дводольні овочеві культури.