



УКРАЇНА

(19) **UA**
(51) МПК(11) **111869**(13) **C2**

A01N 43/14 (2006.01)
C07D 309/06 (2006.01)
C07D 215/227 (2006.01)
C07C 49/747 (2006.01)

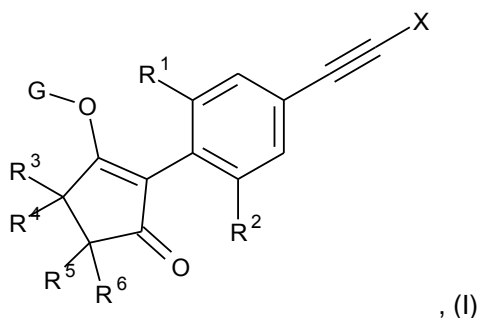
ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2014 07150	(72) Винахідник(и): Ейвері Аларік Джеймс (GB), Пхадте Мангала Махадев (IN), Скатт Джеймс Ніколас (GB), Тейлор Джон Бенджамін (GB), Вінер Рассел Колін (GB), Вайлз Джеффри Стівен (GB)
(22) Дата подання заявки: 30.11.2012	(73) Власник(и): СІНГЕНТА ЛІМІТЕД, European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford Surrey, GU2 7YH, United Kingdom (GB), СІНГЕНТА ПАРТІСІПЕЙШНС АГ, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel, Switzerland (CH)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 24.06.2016	(74) Представник: Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 3448/DEL/2011	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2010/069834 A1; 24.06.2010 WO 2010/00077 A1; 07.01.2010 WO 2009/019005 A2; 12.02.2009
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 30.11.2011	
(33) Код держави-учасниці IN Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	
(41) Публікація відомостей 11.08.2014, Бюл.№ 15 про заявку:	
(46) Публікація відомостей 24.06.2016, Бюл.№ 12 про видачу патенту:	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ РСТ/EP2012/074172, 30.11.2012	

(54) СПОЛУКИ 2-(ЗАМІЩЕНИЙ ФЕНІЛ)-ЦИКЛОПЕНТАН-1,3-ДИОНУ ТА ЇХ ПОХІДНІ**(57) Реферат:**

Даний винахід стосується сполуки формули (I)



де

X являє собою метил або хлор;

R¹ являє собою метил або хлор;

UA 111869 C2

R^2 являє собою водень, метил, етил, н-пропіл, циклопропіл, вініл, етиніл, фтор, хлор, бром, метокси, етокси або фторметокси;

і G, R^3 , R^4 , R^5 і R^6 визначені в даному документі;

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

Такі сполуки є прийнятними для застосування як гербіцидів. Даний винахід, таким чином, також стосується способу боротьби з бур'янами, зокрема злаковими однодольними бур'янами, в сільськогосподарських культурах корисних рослин, який включає застосування сполуки формули (I) або гербіцидної композиції, яка містить таку сполуку, до рослин або їх місця зростання.



Даний винахід стосується нових гербіцидно активних сполук циклопентандіону, зокрема, сполук 2-(заміщений-феніл)-циклопентан-1,3-діону та їх похідних (наприклад, keto-енольний таутомер і/або їх конденсовані і/або спіроциклічні біциклічні похідні), способів їх одержання, гербіцидних композицій, які містять такі сполуки, а також їх застосування при боротьбі з бур'янами, такими як злакові однодольні бур'яни, зокрема, в сільськогосподарських культурах корисних рослин, або при інгібуванні небажаного росту рослин.

Сполуки циклопентандіону, заміщені заміщеним фенілом, і які мають гербіцидну активність, описані, наприклад, в WO 2010/000773 A1, WO 2010/069834 A1, WO 2010/089210 A1, WO 2010/102848 A1 і WO 2011/007146 A1 (всі належать Syngenta Limited et al.). Наприклад, у WO 2010/000773 A1 (Syngenta Limited) розкриті сполуки 5-(гетероцикліалкіл)-3-гідрокси-2-фенілциклопент-2-енону і їх деякі похідні в якості гербіцидів. Також, наприклад, у WO 2010/069834 A1 (Syngenta Limited) розкриті циклопентан-1,3-діони, які містять як гетероарилметил-, так і 2-(заміщений-феніл)-замісники в циклопентановому кільці, а також їх похідні, які містять захисні групи; причому ці сполуки розкриті як такі, що мають гербіцидні властивості. Конденсовані біциклічні похідні циклопентандіону, які містять кисневий місток, зокрема, 10-оксатрицикло-[5.2.1.0^{2,6}]декан-3,5-діони і похідні, які заміщені заміщеним фенілом і які мають гербіцидну активність, розкриті в WO 2009/019005 A2 (Syngenta Limited). Феніл-заміщені похідні біциклооктан-1,3-діону, а також їх застосування в якості пестицидів і/або гербіцидів розкриті в WO 2010/040460 A2 (Bayer Cropscience AG).

В даний час знайдені сполуки циклопентан-1,3-діону та їх похідні (наприклад, конденсовані і/або спіроциклічні біциклічні похідні), які заміщені в 2-положенні циклопентан-1,3-діону фенілом, який сам заміщений в 4-положенні (зокрема) або проп-1-інілом, або хлоретинілом, і похідні keto-енольного таутомеру таких циклопентандіонів, які мають гербіцидну активність і/або властивості інгібування росту рослин, зокрема, при боротьбі зі злаковими однодольними бур'янами і/або при післясходовому застосуванні, при цьому вони охоплюються даним винаходом.

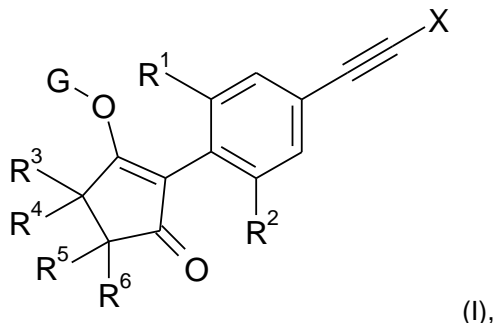
Конкретні сполуки A-1 - A-29, розкриті в даному документі нижче, які охоплюються даним винаходом, очевидно мають одну або декілька з наступних бажаних властивостей.

(а) Сполуки A-2 - A-12, A-14, A-15, A-17 - A-21 і A-23 - A-29, а також в дещо меншій мірі сполуки A-1, A-13, A-16 і A-22 мають сильну післясходову гербіцидну активність при боротьбі з безліччю злакових однодольних бур'янів, таких як *Lolium*, *Alopecurus*, *Echinochloa* і/або *Avena*, а також часто *Setaria* (див., наприклад, біологічні приклади 1, 2, 3 і 4 в даному документі нижче).

(b) Багато або більшість сполук A-2 - A-15 і A-17 - A-29 є селективними гербіцидами щодо злакових бур'янів (грамініцидами) при післясходовому застосуванні щодо пшениці і/або ячменю, а також при застосуванні антидоту щодо пшениці і/або ячменю, причому відповідним антидотом є флорімет-мексил.

(с) сполуки A-6, A-8, A-14, A-20, A-23 і A-26, очевидно, мають досить низьке значення періоду напіврозкладу в ґрунті, тобто досить низьку стійкість у ґрунті (див. біологічний приклад 5 в даному документі нижче), яка може призвести до деяких екологічних переваг і/або нормативних переваг, таких як те, що сполука не залишається надто довго в навколишньому середовищі після розпилення в полі, і/або може знизити можливість просочування в ґрунтові води і/або негативного впливу на ґрунтові води.

Таким чином, у першому аспекті даного винаходу передбачається сполука формули (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, метоксі, етоксі або фторметоксі;

R^3 , R^4 і R^5 , незалежно один від одного, являють собою водень, C_1 - C_5 алкіл (наприклад, C_1 - C_4 алкіл, наприклад, C_1 - C_2 алкіл), C_2 - C_4 алкеніл (наприклад, C_2 - C_3 алкеніл- CH_2 -, наприклад, етеніл- CH_2 -), C_2 - C_4 алкініл (наприклад, C_2 - C_3 алкініл- CH_2 -, наприклад, етиніл- CH_2 -), C_1 - C_2 фторалкіл або C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкіл; і

5 R^6 являє собою водень; C_1 - C_5 алкіл (зокрема, C_1 - C_4 алкіл, наприклад, C_1 - C_2 алкіл); C_2 - C_4 алкеніл (зокрема, C_2 - C_3 алкеніл- CH_2 -, наприклад, етеніл- CH_2 -); C_2 - C_4 алкініл (переважно C_2 - C_3 алкініл- CH_2 -, більш переважно етиніл- CH_2 -); R^{6AA} - $C\equiv C-CH_2$ -; C_1 - C_2 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; C_1 - C_3 алкілсульфоніл- C_1 - C_3 алкіл; C_3 - C_4 циклоалкіл (зокрема, циклопропіл) або незаміщений 4-, 5- або 6-членний (зокрема, 4- або 5-членний) моноциклічний гетероцикліл, який містить один гетероатом в кільці, незалежно вибраний з кисню, сірки й азоту, і приєднаний по атому вуглецю в кільці в гетероциклілі (переважно тетрагідрофуранілі, такому як тетрагідрофуран-3-іл, або тетрагідропіранілі, такому як тетрагідропіран-4-іл);

10 або R^6 являє собою $Q-(CH_2)_m-CH(R^7)$ -, де m дорівнює 0 або 1 (переважно m дорівнює 0), і або R^7 являє собою водень, або R^7 і R^5 разом являють собою зв'язок, а Q являє собою необов'язково заміщений гетероцикліл, визначений нижче;

або R^6 являє собою $Het-CH(R^8)$ -, де або R^8 являє собою водень, або R^8 і R^5 разом являють собою зв'язок, а Het являє собою необов'язково заміщений гетероарил, визначений нижче;

20 або R^6 являє собою C_3 - C_6 циклоалкіл- C_1 - C_2 алкіл- (зокрема, C_3 - C_6 циклоалкілметил-) або являє собою C_4 - C_6 циклоалкіл- C_1 - C_2 алкіл- (зокрема, C_4 - C_6 циклоалкілметил-), заміщений при атомі вуглецю в циклоалкільному кільці, який не є атомом вуглецю в кільці, приєднаним до фрагмента - C_1 - C_2 алкіл-, і не зв'язаний безпосередньо з атомом вуглецю в кільці, приєднаним до фрагмента - C_1 - C_2 алкіл-, одним або двома замісниками в кільці, які незалежно являють собою $=N-O-R^{10}$, оксо ($=O$), C_1 - C_4 алкокси, C_1 - C_2 галогеналкокси, 2-(C_1 - C_3 алкокси)етоксі, C_3 - C_5 циклоалкілокси, (C_3 - C_5 циклоалкіл)метоксі, C_2 - C_3 алкеніл- CH_2 -оксі, C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 фторалкіл; або бензилокси, в якому фенільне кільце необов'язково заміщене одним або двома замісниками, які незалежно являють собою метил, метоксі, C_1 фторалкокси, фтор або хлор;

30 або R^6 являє собою бензил, необов'язково заміщений по його фенільному кільцю одним або двома замісниками, які незалежно являють собою ціано, $-C\equiv C-R^{6A}$, $-C(R^{6B})=C(R^{6C})(R^{6CC})$, $-C(O)-R^{6D}$, $-S(O)_2-R^{6E}$, $-N(R^{6F})(R^{6G})$, C_1 - C_3 алкокси (переважно C_1 - C_2 алкокси, такий як метоксі), C_1 - C_2 фторалкокси (переважно C_1 фторалкокси), циклопропілокси, $CH_2=CH-CH_2-O$ -, $HC\equiv C-CH_2-O$ -, галоген (переважно фтор, хлор або бром), C_1 - C_2 алкіл (переважно метил) або C_1 фторалкіл (переважно трифторметил);

35 або разом взяті R^3 і R^4 являють собою $-(CH_2)_{n1}-$ або $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$, а R^5 і R^6 визначені в даному документі (наприклад, вище), або разом взяті R^5 і R^6 являють собою $-(CH_2)_{n1}-$ або $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$, а R^3 і R^4 визначені в даному документі (наприклад, вище);

або разом взяті R^4 і R^6 являють собою $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$ або $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$;

40 де Q являє собою 4-7-членний моноциклічний або 8-11-членний конденсований біциклічний гетероцикліл, який містить один або два гетероатоми в кільці, незалежно вибрані з кисню, сірки та азоту; і де гетероцикліл Q необов'язково заміщений по 1 або 2 атомам вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (переважно C_1 - C_2 алкіл), C_1 - C_2 фторалкіл (переважно C_1 фторалкіл) або оксо ($=O$), і/або необов'язково заміщений одним замісником з C_1 - C_4 алкілу, C_1 - C_2 фторалкілу, C_1 - C_4 алкокси, C_1 - C_2 фторалкокси, $R^9-C(O)-$ або C_1 - C_2 алкіл- $S(O)_2-$ по атому азоту в кільці, якщо присутній, і/або необов'язково заміщений одним або двома оксо-замісниками ($=O$) по атому сірки в кільці, якщо присутній;

45 де Het являє собою гетероарил, приєднаний по атому вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений по 1, 2 або 3 (переважно 1 або 2, більш переважно 1) атомам вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (переважно C_1 - C_2 алкіл), C_1 - C_2 фторалкіл (переважно C_1 фторалкіл), C_1 - C_3 алкіл- $C(O)-$ (переважно C_1 - C_2 алкіл- $C(O)-$), такий як метил- $C(O)-$, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)-$ (переважно C_1 фторалкіл- $C(O)-$), $-C(O)-N(R^{6H})(R^{6J})$, $-S(O)_2-R^{6E}$, $-N(R^{6F})(R^{6G})$, гідроксі (у тому числі будь-який оксо-таутомер), C_2 - C_3 алкеніл (переважно етеніл або проп-1-еніл), $-C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2})$, C_2 - C_3 алкініл (переважно етиніл або проп-1-ініл), $-C\equiv C-R^{6AA}$, C_1 - C_3 алкокси (переважно C_1 - C_2 алкокси, такий як метоксі), C_1 - C_2 фторалкокси (переважно C_1 фторалкокси), циклопропілокси, $CH_2=CH-CH_2-O$ -, $HC\equiv C-CH_2-O$ -, галоген (переважно фтор або хлор), ціано або нітро; за умови, що будь-який, крім фтору, галоген, алкокси, фторалкокси, циклопропілокси, $CH_2=CH-CH_2-O$ - або $HC\equiv C-CH_2-O$ - не є заміщеним при будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо зв'язаному з атомом азоту в кільці гетероарилу;

60 і/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, яке містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, гетероарил необов'язково заміщений по

атому азоту в кільці, який не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, одним замісником з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_2 фторалкілу, C_1 - C_3 алкіл- $C(O)$ -, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)$ - або C_1 - C_2 алкіл- $S(O)_2$ -;

- 5 де R^{6A} являє собою водень, метил, C_1 фторалкіл (переважно трифторметил), фтор, хлор або бром;
 R^{6AA} являє собою C_1 фторалкіл (переважно трифторметил), фтор, хлор або бром;
 R^{6B} , R^{6C} і R^{6CC} незалежно являють собою водень, метил, C_1 фторалкіл (переважно трифторметил), фтор або хлор; за умови, що R^{6B} , R^{6C} і R^{6CC} загалом містять не більше одного атома вуглецю, і R^{6B} , R^{6C} і R^{6CC} загалом містять не більше одного атома хлору; і
10 R^{6BB} , R^{6C1} і R^{6C2} незалежно являють собою водень, метил, C_1 фторалкіл (переважно трифторметил), фтор або хлор; за умови, що R^{6BB} , R^{6C1} і R^{6C2} загалом містять не більше одного атома вуглецю, і R^{6BB} , R^{6C1} і R^{6C2} загалом містять не більше одного атома хлору; і за умови, що $-C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2})$ не є C_2 - C_3 алкенілом; і
15 R^{6D} і R^{6E} незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (переважно C_1 - C_2 алкіл, такий як метил), C_1 фторалкіл (переважно трифторметил) або $-N(R^{6H})(R^{6J})$;
 R^{6F} являє собою $-C(O)$ - C_1 - C_2 алкіл (переважно $-C(O)$ -метил), $-C(O)$ - C_1 фторалкіл (переважно $-C(O)$ -трифторметил), $-S(O)_2$ - C_1 - C_2 алкіл (переважно $-S(O)_2$ -метил), $-S(O)_2$ - C_1 фторалкіл (переважно $-S(O)_2$ -трифторметил), C_1 - C_2 алкіл (переважно метил) або C_1 фторалкіл (переважно трифторметил);
20 R^{6G} і R^{6J} незалежно являють собою водень, метил або C_1 фторалкіл (переважно трифторметил); і
 R^{6H} являє собою водень, C_1 - C_2 алкіл (переважно метил) або C_1 фторалкіл (переважно трифторметил);
25 і де R^9 являє собою C_1 - C_4 алкіл (наприклад, метил, етил, н-пропіл, ізопропіл або н-бутил), C_2 - C_4 алкеніл, приєднаний по атому вуглецю, який бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=C$ (наприклад, $Me_2C=CH-$), C_1 - C_2 фторалкіл (наприклад, CF_3 або CHF_2CF_2-), C_1 - C_2 алкоксиметил (наприклад, метоксиметил-), C_1 - C_3 алкоксі (наприклад, метоксі), циклопропіл, фураніл (наприклад, фуран-2-іл або фуран-3-іл), морфолін-4-іл, ізоксазол-3-іл, 5-метилізоксазол-3-іл, піразол-5-іл, 3-метилпіразол-5-іл, 1-метилпіразол-5-іл, 1,3-диметилпіразол-5-іл; або феніл, або феніл, заміщений 1 або 2 замісниками, які незалежно являють собою метил, етил, C_1 фторалкіл, метоксі, C_1 фторалкоксі, фтор або хлор;
30 де R^{10} і R^{23} незалежно являють собою водень, C_1 - C_4 алкіл (наприклад, метил), C_1 - C_2 фторалкіл, 2-(C_1 - C_3 алкоксі)етил, C_3 - C_5 циклоалкіл або (C_3 - C_5 циклоалкіл)метил;
35 де X^1 являє собою O, S, $S(O)$, $S(O)_2$, NH, $N(C_1$ - C_3 алкіл), $N(C_1$ - C_3 алкоксі), $C(H)(C_1$ - C_2 алкіл), $C(C_1$ - C_2 алкіл) $_2$, $C(H)(C_1$ - C_3 алкоксі) або $C(Me)(C_1$ - C_2 алкоксі); і
 $n1$ дорівнює 2, 3, 4 або 5 (наприклад, 3, 4 або 5); і
 $n2$ і $n3$ незалежно дорівнюють 1, 2 або 3, за умови, що $n2 + n3$ дорівнює 2, 3 або 4;
40 де обидва з R^{11} і R^{18} являють собою водень, або R^{11} і R^{18} взяті разом і утворюють місток -O- або $-C_1$ - C_2 алкілен-; і
 R^{12} і R^{17} незалежно являють собою водень, C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл;
 R^{13} , R^{14} і R^{15} незалежно являють собою водень, C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл, за умови, що один, два або всі з R^{13} , R^{14} і R^{15} являють собою водень; і
45 R^{16} являє собою водень; C_1 - C_3 алкіл; C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл; феніл, необов'язково заміщений 1, 2 або 3 (зокрема, 1 або 2) із, незалежно, метилу, C_1 фторалкілу, метоксі, C_1 фторалкоксі, метилтіо, фтору, хлору, ціано або нітро; або піридиніл, приєднаний по атому вуглецю в кільці і необов'язково заміщений по 1, 2 або 3 (зокрема, 1 або 2) атомам вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою метил, C_1 фторалкіл, метоксі,
50 C_1 фторалкоксі, гідроксі (у тому числі будь-який оксо-таутомер), фтор, хлор, ціано або нітро, за умови, що будь-який з хлору, метоксі або C_1 фторалкоксі не є заміщеним при будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо зв'язаному з атомом азоту в кільці піридинілу;
і де
55 R^{19} і R^{22} незалежно являють собою водень, C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл; і
 R^{20} і R^{21} незалежно являють собою водень, C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл;
або разом взяті R^{20} і R^{21} являють собою оксо ($=O$), $=N-O-R^{23}$ або $=CH_2$;
або R^{20} і R^{21} , разом з атомом вуглецю, до якого вони приєднані, утворюють 5-, 6- або 7-членний (зокрема, 5- або 6-членний) насичений гетероциклі, де гетероциклі містить два гетероатоми в кільці, які незалежно являють собою кисень або сірку і які не зв'язані
60 безпосередньо один з одним, і де гетероциклі необов'язково заміщений по 1, 2 або 3

(наприклад, 1 або 2) атомам вуглецю в кільці замісниками, які незалежно являють собою C_1 - C_2 алкіл (наприклад, метил);

і де

G 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 C_1 - C_8 алкіл, C_2 - C_8 фторалкіл, феніл- C_1 - C_8 алкіл (де феніл необов'язково заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, C_1 - C_3 алкілтію, C_1 - C_3 алкілсульфінілу, C_1 - C_3 алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарил- C_1 - C_8 алкіл (де гетероарил необов'язково заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, C_1 - C_3 алкілтію, C_1 - C_3 алкілсульфінілу, C_1 - C_3 алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), C_2 - C_7 алкеніл- CH_2 -, C_2 - C_7 алкеніл- $CH(Me)$ -, C_2 - C_7 алкеніл- CMe_2 -, C_2 - C_4 фторалкеніл- CH_2 -, C_2 - C_7 алкініл- CH_2 -, $-C(X^a)-R^a$, $-C(X^b)-X^c-R^b$, $-C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$ або $-CH_2-X^f-R^h$;

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

R^a являє собою H, C_1 - C_{21} алкіл, C_2 - C_{21} алкеніл, C_2 - C_{18} 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 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 алкілтію(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 заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, C_1 - C_3 алкілтію, C_1 - C_3 алкілсульфінілу, C_1 - C_3 алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарил(C_1 - C_5)алкіл (де гетероарил необов'язково заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, C_1 - C_3 алкілтію, 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, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, 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 алкілтію(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 заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, C_1 - C_3 алкілтію, C_1 - C_3 алкілсульфінілу, C_1 - C_3 алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарил- C_1 - C_5 алкіл (де гетероарил необов'язково заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, C_1 - C_3 алкілтію, 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, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, галогену, ціано або нітро; і

кожен з R^c і R^d 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 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 алкілтію(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- $N-(C_2-C_5)$ алкіламіноалкіл, C_3 - C_6 триалкілсиліл(C_1 - C_5)алкіл, феніл(C_1 - C_5)алкіл (де феніл необов'язково заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, C_1 - C_3 алкілтію, C_1 - C_3 алкілсульфінілу, C_1 - C_3 алкілсульфонілу,

галогену, ціано або нітро), гетероарил(С₁-С₅)алкілу (де гетероарил необов'язково заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, С₁-С₃алкілтію, С₁-С₃алкілсульфінілу, С₁-С₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), С₂-С₅фторалкеніл, С₃-С₈циклоалкіл; феніл, або феніл, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; гетероарил або гетероарил, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; гетероариламіно або гетероариламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; дигетероариламіно або дигетероариламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; феніламіно або феніламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; дифеніламіно або дифеніламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; або С₃-С₇циклоалкіламіно, ди(С₃-С₇циклоалкіл)аміно або С₃-С₇циклоалкокси; або R^c і 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, яке необов'язково містить один гетероатом, вибраний з О або S; і R^e являє собою С₁-С₁₀алкіл, С₂-С₁₀алкеніл, С₂-С₁₀алкініл, С₁-С₁₀фторалкіл, С₁-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-С₅алкілтію(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 заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, С₁-С₃алкілтію, С₁-С₃алкілсульфінілу, С₁-С₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарил(С₁-С₅)алкіл (де гетероарил необов'язково заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, С₁-С₃алкілтію, С₁-С₃алкілсульфінілу, С₁-С₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), С₂-С₅фторалкеніл, С₃-С₈циклоалкіл; феніл або феніл, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; гетероарил або гетероарил, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; гетероариламіно або гетероариламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; дигетероариламіно або дигетероариламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; феніламіно або феніламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; дифеніламіно або дифеніламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; або С₃-С₇циклоалкіламіно, ди(С₃-С₇циклоалкіл)аміно, С₃-С₇циклоалкокси, С₁-С₁₀алкокси, С₁-С₁₀фторалкокси, С₁-С₅алкіламіно або ди(С₁-С₄алкіл)аміно; кожен з R^f і R^g незалежно один від одного являє собою С₁-С₁₀алкіл, С₂-С₁₀алкеніл, С₂-С₁₀алкініл, С₁-С₁₀алкокси, С₁-С₁₀фторалкіл, С₁-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-С₅алкілтію(С₁-С

гетероарил або гетероарил, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; гетероариламіно або гетероариламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; дигетероариламіно або дигетероариламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; феніламіно або феніламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; дифеніламіно або дифеніламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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 ди(С₁-С₄алкіл)аміно; або бензилокси, або фенокси, де бензильна і фенільна групи в свою чергу необов'язково заміщені 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; і

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-С₈алкіліденамінокси(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 заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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 заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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 заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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 заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену або нітро; гетероарил або гетероарил, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, С₁-С₃алкілу, С₁-С₃фторалкілу, С₁-С₃алкокси, С₁-С₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; або феніл-С(О)-, або С₁-С₆алкіл-С(О)-;

де вираз "гетероарил" стосується ароматичної кільцевої системи, яка містить щонайменше один гетероатом в кільці і складається з одного кільця або з двох конденсованих кілець;

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

При визначеннях замісника сполук формули I кожен алкільний фрагмент сам по собі або як частина більшої групи (такої як алкокси, алкілтіо, алкоксикарбоніл, алкілкарбоніл, алкіламінокарбоніл або діалкіламінокарбоніл і т. д.) може бути з прямим ланцюгом або розгалуженим. 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 С₁-С₆алкільні групи (за винятком випадків, коли вже визначені більш вузько), але переважно являють собою С₁-С₄алкільні або С₁-С₃алкільні групи (за винятком випадків, коли вже визначені більш вузько) і більш переважно являють собою С₁-С₂алкільні групи, такі як метил.

Алкенільні і алкінільні фрагменти можуть перебувати у формі нерозгалужених або розгалужених ланцюгів, а алкенільні фрагменти, якщо необхідно, можуть перебувати в (E)- або в (Z)-конфігурації. Алкеніл або алкініл, як правило, являють собою С₂-С₃алкеніл або С₂-С₃алкініл, такі як вініл, алліл, етиніл, пропаргіл або проп-1-ініл. Алкенільні і алкінільні фрагменти можуть містити один або декілька подвійних і/або потрійних зв'язків в будь-якій комбінації; але переважно містять тільки один подвійний зв'язок (для алкенілу) або тільки один потрійний зв'язок (для алкінілу).

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

Фторалкільні групи являють собою алкільні групи, які заміщені 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, C_1 - C_3 фторалкіл або C_1 - C_2 фторалкіл (переважно C_1 фторалкіл), такий як CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CH_3CHF- , CF_3CH_2- , CHF_2CH_2- , CH_2FCH_2- , CHF_2CF_2- або $(CH_3)_2CF-$. Фторалкоксі являє собою, як правило, C_1 - C_3 фторалкоксі або C_1 - C_2 фторалкоксі (переважно C_1 фторалкоксі), такий як CF_3O , CHF_2O , CH_2FO , CH_3CHFO- , CF_3CH_2O- , CHF_2CH_2O- або CH_2FCH_2O- .

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

Вираз "гетероарил", який застосовується в даному документі, стосується ароматичної кільцевої системи, яка містить щонайменше один гетероатом в кільці і складається 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 і сірки. Як правило, "гетероарил" являє собою фурил, тієніл, піроліл, піразоліл, імідазоліл, 1,2,3-триазоліл, 1,2,4-триазоліл, оксазоліл, ізоксазоліл, тiazоліл, ізотiazоліл, 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, 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 їх агрохімічно прийнятної солі.

Вираз "гетероциклі", який застосовується в даному документі, за винятком випадків, коли 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 і яка містить один або два (переважно один) гетероатоми в кільці, незалежно вибрані з кисню, сірки й азоту. У випадках, коли гетероциклі містить гетероатоми в кільці, переважно два гетероатоми в кільці розділені щонайменше атомами вуглецю в кільці. Переважно гетероцикліл приєднаний по атому вуглецю в кільці в гетероциклілі. Зокрема, гетероцикліл може являти собою тетрагідрофураніл, тетрагідропіраніл, тетрагідротіофеніл, 1,4-діоксаніл, 1,4-дитіаніл, морфолініл, тіоморфолініл, піролідиніл, піперидиніл або піперазиніл; більш конкретно тетрагідрофураніл (наприклад, тетрагідрофуран-2-іл або, зокрема, тетрагідрофуран-3-іл), тетрагідропіраніл (наприклад, тетрагідропіран-2-іл, тетрагідропіран-3-іл або, зокрема, тетрагідропіран-4-іл), морфолініл, піролідиніл (наприклад, піролідин-2-іл або, зокрема, піролідин-3-іл), піперидиніл (наприклад, піперидин-2-іл, піперидин-3-іл або, зокрема, піперидин-4-іл) або піперазиніл. У конкретному варіанті здійснення гетероцикліл, у випадку, коли необов'язково заміщений, необов'язково заміщений по 1 або 2 (наприклад, 1) атомам вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (наприклад, C_1 - C_2 алкіл), C_1 - C_2 фторалкіл або оксо ($=O$), і/або необов'язково заміщений одним замісником з C_1 - C_3 алкілу (наприклад, C_1 - C_2 алкілу), C_1 - C_2 фторалкілу або C_1 - C_3 алкоксі (наприклад, C_1 - C_2 алкілу або C_1 - C_2 фторалкілу) по атому азоту в кільці, якщо присутній, і/або необов'язково заміщений одним або двома оксо-замісниками ($=O$) по атому сірки в кільці, якщо присутній.

Переважно циклоалкіл являє собою циклопропіл, циклобутил, циклопентил або циклогексил. (Циклоалкіл)алкіл являє собою переважно (циклоалкіл)метил, такий як (C_3 - C_6 циклоалкіл)метил, зокрема, циклопропілметил. Переважно циклоалкеніл являє собою циклопентеніл або циклогексеніл.

Даний винахід стосується також прийнятних у сільському господарстві солей, які сполуки формули I здатні утворювати з основами перехідних металів, лужних металів і лужноземельних металів, амінами, основами четвертинного амонію або основами третинного сульфонію.

Серед солеутворювачів на основі перехідних металів, лужних металів і лужноземельних металів особливо варто згадати гідроксиди міді, заліза, літію, натрію, калію, магнію і кальцію, і переважно гідроксиди, бікарбонати та карбонати натрію і калію.

Приклади амінів, які підходять для утворення амонійної солі, включають аміак, а також первинні, вторинні і третинні C_1 - C_{18} алкіламіни, C_1 - C_4 гідроксіалкіламіни і C_2 - C_4 алкоксіалкіламіни, наприклад метиламін, етиламін, н-пропіламін, ізопропіламін, чотири ізомери бутиламіну, н-аміламін, ізоаміламін, гексиламін, гептиламін, октиламін, ноніламін, дециламін, пентадециламін, гексадециламін, гептадециламін, октадециламін, метилетиламін, метабозопропіламін, метилгексиламін, метилноніламін, метилпентадециламін, метилоктадециламін, етилбутиламін, етилгептиламін, етилоктиламін, гексилгептиламін, гексилноктиламін, диметиламін, діетиламін, ди-н-пропіламін, діізопропіламін, ди-н-бутиламін, ди-н-аміламін, діізоаміламін, дигексиламін,

дигептиламін, диоксиламін, етаноламін, н-пропаноламін, ізопропаноламін, N,N-диетаноламін, 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-

5 бутиламін, три-н-аміламін, метоксіетиламін і етоксіетиламін; гетероциклічні аміни, наприклад, піридин, хінолін, ізохінолін, морфолін, піперидин, піролідін, індолін, хінуклідін і азепаїн; первинні арилами́ни, наприклад аніліни, метоксіаніліни, етоксіаніліни, о-, м- і п-толуїдини, фенілендіаміни, бензидини, нафтиламіни і о-, м- і п-хлораніліни; але, зокрема, триетиламін, ізопропіламін і діізопропіламін.

10 Переважні четвертинні амонієві основи, прийнятні для утворення солей, відповідають, наприклад, формулі $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$, де кожен з R_a , R_b , R_c і R_d незалежно від інших являє собою водень, C_1 - C_4 алкіл. Також прийнятні тетраалкіламонієві основи з іншими аніонами можна одержати, наприклад, реакціями аніонного обміну.

15 Переважні третинні сульфонієві основи, прийнятні для утворення солей, відповідають, наприклад, формулі $[SR_e R_f R_g]OH$, де кожен R_e , R_f і R_g незалежно від інших являє собою C_1 - C_4 алкіл. Гідроксид триметилсульфонію є особливо переважним. Прийнятні основи сульфонію можна одержати з реакції тіоефірів, зокрема діалкілсульфідів, з алкілгалогенідами, з подальшим перетворенням на прийнятну основу, наприклад гідроксид, шляхом реакцій аніонного обміну.

20 Варто розуміти, що в тих сполуках формули I, де G являє собою метал, амоній або сульфоній, як згадувалось вище, і по суті являє собою катіон, відповідний негативний заряд широко делокалізований по всій одиниці $O-C=C-C=O$.

Сполуки формули (I) за даним винаходом також включають гідрати, які можуть утворюватися при солеутворенні.

25 Групи G (у випадку, коли G є відмінним від водню або прийнятним з точки зору сільського господарства металом, сульфонієвою або амонієвою групою), як правило, вибирають таким чином, щоб забезпечити їх видалення за допомогою одного з біохімічних, хімічних або фізичних способів або їх комбінації для одержання сполук формули (I), де G являє собою H, наприклад, до, під час або після (переважно під час або після, більш переважно після) застосування щодо

30 площ або рослин, які обробляють. Приклади таких способів включають ферментативне відщеплення, хімічний гідроліз і фотоліз, зокрема, ферментативне відщеплення в рослині. Сполуки, які містять такі групи G, можуть у деяких випадках забезпечувати певні переваги, такі як покращене проникнення в кутикулу рослин, які обробляють (наприклад, бур'янів), підвищена переносимість (тобто менше пошкодження) деякими сільськогосподарськими культурами, поліпшена поєднуваність або стабільність у складених сумішах, які містять інші гербіциди і/або

35 антидоти гербіцидів, і/або знижене просочування в ґрунти; зокрема, покращене проникнення в кутикулу рослин, які обробляють (наприклад, бур'янів).

40 Переважні прийнятні і/або визначені значення замісників в сполучі формули (I) або інших ознак сполуки формули (I), зокрема, G , X , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{6A} , R^{6AA} , R^{6B} , R^{6C} , R^{6CC} , R^{6C1} , R^{6C2} , R^{6D} , R^{6E} , R^{6F} , R^{6G} , R^{6H} , R^{6J} , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , 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 , X^1 , n_1 , n_2 і/або n_3 , викладені нижче (і/або взагалі в даному документі), при цьому їх можна взяти самі по собі або взяти разом з однією або декількома з будь-яких інших переважних прийнятних і/або визначених ознак в будь-якій їх комбінації(ях).

45 Особливо переважно в сполучі формули (I)

R^6 не є R^{6AA} - $C\equiv C-CH_2$ - і не є необов'язково заміщеним бензилом;

і Het являє собою гетероарил, приєднаний по атому вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений по 1, 2 або 3 атомах вуглецю в кільці, при цьому замісники 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- $C(O)-$, гідроксі (у тому числі

50 будь-який оксо-таутомер), C_2 - C_3 алкеніл, C_2 - C_3 алкініл, C_1 - C_3 алкоксі, C_1 - C_2 фторалкоксі, галоген, ціано або нітро; за умови, що будь-який, крім фтору, галоген, алкоксі або фторалкоксі не є заміщеним при будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо зв'язаному з атомом азоту в кільці гетероарилу;

і/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, яке містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, гетероарил необов'язково заміщений по атому азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, одним замісником з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_2 фторалкілу, C_1 - C_3 алкіл- $C(O)-$, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)-$ або C_1 - C_2 алкіл- $S(O)_2$;

і R^h не є феніл- $C(O)-$ або C_1 - C_6 алкіл- $C(O)-$.

60 Переважно R^h не є феніл- $C(O)-$ або C_1 - C_6 алкіл- $C(O)-$.

В одному переважному варіанті здійснення G являє собою водень; прийнятний з точки зору сільського господарства метал (наприклад, прийнятний з точки зору сільського господарства лужний метал або лужноземельний метал) або прийнятну з точки зору сільського господарства сульфонієву або амонієву 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 і R^b визначені в даному документі.

В 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 і R^b визначені в даному документі.

Переважно X^a , X^b , X^c , X^d , X^e і/або X^f являють собою кисень. Більш переважно X^a , X^b , X^c , X^d , X^e і 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.

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.

Якщо G являє собою $-C(X^a)-R^a$ або $-C(X^b)-X^c-R^b$, то переважно X^a , X^b і 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; а 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 амонієву 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.

В одному конкретному варіанті здійснення X являє собою хлор.

Однак у даному винаході найбільш переважно X являє собою метил.

В одному конкретному варіанті здійснення R^1 являє собою хлор.

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

Таким чином, найбільш переважно X являє собою метил, і R^1 являє собою метил.

В іншому переважному варіанті здійснення X являє собою хлор, а R^1 являє собою метил.

В альтернативному конкретному варіанті здійснення X являє собою метил, а R^1 являє собою хлор.

В альтернативному конкретному варіанті здійснення X являє собою хлор, а R^1 являє собою хлор.

У даному винаході R^2 являє собою водень, метил, етил, н-пропіл, циклопропіл, вініл, етиніл, фтор, хлор, бром, метоксі, етоксі або фторметоксі.

Переважно R^2 являє собою водень, метил, етил, етиніл, хлор, метоксі або фторметоксі (наприклад, монофторметоксі, дифторметоксі або трифторметоксі).

Більш переважно R^2 являє собою водень, метил, етиніл, хлор або метоксі; і/або більш переважно R^2 являє собою метил, етиніл, хлор або метоксі.

Ще більш переважно R^2 являє собою водень, метил або хлор; і/або ще більш переважно R^2 являє собою метил або хлор.

Ще більш переважно R^2 являє собою водень або метил.

Найбільш переважно R^2 являє собою метил.

Таким чином, найбільш переважно R^1 являє собою метил, R^2 являє собою метил, а X являє собою метил або хлор (переважно метил).

В альтернативному найбільш переважному варіанті здійснення R^1 являє собою метил, R^2 являє собою водень, а X являє собою метил або хлор (переважно метил).

В альтернативному найбільш переважному варіанті здійснення R^1 являє собою метил, R^2 являє собою хлор, а X являє собою метил або хлор (переважно метил).

В альтернативному переважному варіанті здійснення R^1 являє собою метил, R^2 являє собою етиніл, а X являє собою метил або хлор (переважно метил).

В альтернативному переважному варіанті здійснення R^1 являє собою метил, R^2 являє собою метоксі, а X являє собою метил або хлор (переважно метил).

В альтернативному найбільш переважному варіанті здійснення R^1 являє собою хлор, R^2 являє собою хлор, а X являє собою метил або хлор (переважно метил).

В альтернативному найбільш переважному варіанті здійснення R^1 являє собою хлор, R^2 являє собою водень, а X являє собою метил або хлор (переважно метил).

5 Переважно R^3 , R^4 і/або R^5 незалежно один від одного являють собою водень, C_1 - C_4 алкіл (наприклад, C_1 - C_2 алкіл), C_2 - C_3 алкеніл- CH_2 - (наприклад, етеніл- CH_2 -), C_2 - C_3 алкініл- CH_2 - (наприклад, етиніл- CH_2 -), C_1 - C_2 фторалкіл (наприклад, C_1 фторалкіл) або C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл;

10 або разом взяті R^3 і R^4 являють собою $-(CH_2)_{n1}-$ або $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$, а R^5 і R^6 визначені в даному документі, або разом взяті R^5 і R^6 являють собою $-(CH_2)_{n1}-$ або $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$, а R^3 і R^4 визначені в даному документі;

або разом взяті R^4 і R^6 являють собою $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$ або $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$.

15 Більш переважно R^3 , R^4 і/або R^5 незалежно один від одного являють собою водень або C_1 - C_2 алкіл (зокрема, водень);

або разом взяті R^3 і R^4 являють собою $-(CH_2)_{n1}-$ або $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$, а R^5 і R^6 визначені в даному документі, або разом взяті R^5 і R^6 являють собою $-(CH_2)_{n1}-$ або $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$, а R^3 і R^4 визначені в даному документі;

20 або разом взяті R^4 і R^6 являють собою $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$ або $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$.

Ще більш переважно R^3 , R^4 і R^5 являють собою водень;

або R^3 і R^5 являють собою водень, а разом взяті R^4 і R^6 являють собою $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$ або $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$.

25 Ще більш переважно R^3 , R^4 і R^5 являють собою водень;

або R^3 і R^5 являють собою водень, а разом взяті R^4 і R^6 являють собою $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$ або $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$.

Найбільш переважно R^3 , R^4 і R^5 являють собою водень.

30 Якщо R^6 являє собою необов'язково заміщений бензил, то переважно R^6 являє собою бензил, необов'язково заміщений по його фенільному кільцю одним або двома замісниками, які незалежно являють собою ціано, $-C\equiv C-R^{6A}$, $-C(R^{6B})=C(R^{6C})(R^{6CC})$, $-C(O)-R^{6D}$, $-S(O)_2-R^{6E}$, C_1 - C_3 алкокси (переважно C_1 - C_2 алкокси, такий як метоксі), C_1 - C_2 фторалкокси (переважно C_1 фторалкокси), галоген (переважно фтор або хлор), метил або C_1 фторалкіл.

35 Якщо R^6 являє собою необов'язково заміщений бензил, то більш переважно R^6 являє собою бензил, заміщений по його фенільному кільцю першим замісником, який являє собою ціано, $-C\equiv C-R^{6A}$, $-C(R^{6B})=C(R^{6C})(R^{6CC})$ або $-C(O)-R^{6D}$; і необов'язково заміщений по його фенільному кільцю другим незалежним замісником, який являє собою ціано, $-C\equiv C-R^{6A}$, $-C(R^{6B})=C(R^{6C})(R^{6CC})$, $-C(O)-R^{6D}$, $-S(O)_2-R^{6E}$, C_1 - C_2 алкокси (переважно метоксі), C_1 - C_2 фторалкокси (переважно C_1 фторалкокси), галоген (переважно фтор або хлор) або метил; в якому R^{6D} і R^{6E} незалежно являють собою метил або трифторметил.

40 Якщо R^6 являє собою необов'язково заміщений бензил, то ще більш переважно R^6 являє собою бензил, заміщений по його фенільному кільцю першим замісником, який являє собою ціано або $-C\equiv C-R^{6A}$; і необов'язково заміщений по його фенільному кільцю другим незалежним замісником, який являє собою ціано, $-C\equiv C-R^{6A}$, $-C(R^{6B})=C(R^{6C})(R^{6CC})$, $-C(O)-R^{6D}$, $-S(O)_2-R^{6E}$, метоксі, C_1 фторалкокси, фтор, хлор або метил; в якому R^{6D} і R^{6E} незалежно являють собою метил або трифторметил.

45 Якщо R^6 являє собою необов'язково заміщений бензил, то ще більш переважно R^6 являє собою бензил, заміщений по його фенільному кільцю одним замісником, який являє собою ціано або $-C\equiv C-R^{6A}$.

50 Однак переважно R^6 не є $R^{6AA}-C\equiv C-CH_2-$; і/або переважно R^6 не є необов'язково заміщеним бензилом.

55 Переважно R^6 являє собою водень; C_1 - C_4 алкіл (наприклад, C_1 - C_2 алкіл); C_2 - C_3 алкеніл- CH_2 - (наприклад, етеніл- CH_2 -); C_2 - C_3 алкініл- CH_2 - (переважно етиніл- CH_2 -); C_1 - C_2 фторалкіл (наприклад, C_1 фторалкіл); C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл; C_1 - C_2 алкілтіо- C_1 - C_2 алкіл; C_1 - C_2 алкілсульфініл- C_1 - C_2 алкіл; C_1 - C_2 алкілсульфоніл- C_1 - C_2 алкіл; циклопропіл або тетрагідрофураніл (такий як тетрагідрофуран-3-іл), або тетрагідропіраніл (такий як тетрагідропіран-4-іл);

або R^6 являє собою $Q-CH(R^7)-$ (зокрема, R^7 може являти собою водень);

або R^6 являє собою $Het-CH(R^8)-$ (зокрема, R^8 може являти собою водень);

60 або R^6 являє собою C_3 - C_6 циклоалкілметил- (наприклад, циклогексилметил-); або являє

собою С₄-С₆циклоалкілметил- (наприклад, циклогексилметил-), заміщений по атому вуглецю в кільці циклоалкілу, який не є атомом вуглецю в кільці, приєднаним до фрагмента -С₁-С₂алкіл-, і не зв'язаний безпосередньо з атомом вуглецю в кільці, приєднаним до фрагмента -С₁-С₂алкіл-, одним замісником в кільці, який являє собою =N-O-R¹⁰, оксо (=O), С₁-С₃алкокси, С₁галогеналкокси, циклопропілокси, (циклопропіл)метоксі або вініл-CH₂-оксі, і необов'язково

другим замісником в кільці, який являє собою С₁-С₂алкіл (наприклад, метил);
або разом взяті R³ і R⁴ являють собою -(CH₂)_{n1}- або -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}-, а R⁵ і R⁶ визначені в даному документі, або разом взяті R⁵ і R⁶ являють собою -(CH₂)_{n1}- або -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}-, а R³ і R⁴ визначені в даному документі;

або разом взяті R⁴ і R⁶ являють собою -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-, -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)- або -CH(R¹⁹)-C(R²⁰)(R²¹)-CH(R²²)-.

Більш переважно R⁶ являє собою водень; С₁-С₄алкіл (зокрема, С₁-С₂алкіл); С₂-С₃алкініл-CH₂- (переважно етиніл-CH₂-) або С₁-С₂алкокси-С₁-С₂алкіл (зокрема, метоксиметил);

або R⁶ являє собою Q-CH(R⁷)- (зокрема, R⁷ може являти собою водень);

або R⁶ являє собою Het-CH(R⁸)- (зокрема, R⁸ може являти собою водень);

або R⁶ являє собою циклогексилметил-, заміщений в 4-положенні циклогексильного кільця (розраховано відносно атома вуглецю в кільці, з'єднаного з фрагментом -метил-) або одним замісником в кільці, який являє собою =N-O-R¹⁰; або першим замісником в кільці, який являє собою оксо (=O), С₁-С₃алкокси, С₁галогеналкокси, циклопропілокси, (циклопропіл)метоксі або вініл-CH₂-оксі, і необов'язково другим замісником у кільці, який являє собою С₁-С₂алкіл (зокрема, метил);

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

або разом взяті R⁴ і R⁶ являють собою -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-, -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)- або -CH(R¹⁹)-C(R²⁰)(R²¹)-CH(R²²)-.

Ще більш переважно R⁶ являє собою водень; С₁-С₄алкіл (зокрема, С₁-С₂алкіл); С₂-С₃алкініл-CH₂- (переважно етиніл-CH₂-); або С₁-С₂алкокси-С₁-С₂алкіл (зокрема, метоксиметил);

або R⁶ являє собою Q-CH(R⁷)- (зокрема, R⁷ може являти собою водень);

або R⁶ являє собою Het-CH(R⁸)- (зокрема, R⁸ може являти собою водень);

або разом взяті R⁴ і R⁶ являють собою -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-, -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)- або -CH(R¹⁹)-C(R²⁰)(R²¹)-CH(R²²)-.

Ще більш переважно R⁶ являє собою С₁-С₄алкіл (зокрема, С₁-С₂алкіл); С₂-С₃алкініл-CH₂- (переважно етиніл-CH₂-) або С₁-С₂алкокси-С₁-С₂алкіл (зокрема, метоксиметил);

або R⁶ являє собою Q-CH(R⁷)- (зокрема, R⁷ може являти собою водень);

або R⁶ являє собою Het-CH(R⁸)- (зокрема, R⁸ може являти собою водень);

або разом взяті R⁴ і R⁶ являють собою -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-, -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)- або -CH(R¹⁹)-C(R²⁰)(R²¹)-CH(R²²)-.

Ще більш переважно R⁶ являє собою С₂-С₃алкініл-CH₂- (переважно етиніл-CH₂-);

або R⁶ являє собою Q-CH(R⁷)- (зокрема, R⁷ може являти собою водень);

або R⁶ являє собою Het-CH(R⁸)- (зокрема, R⁸ може являти собою водень);

або разом взяті R⁴ і R⁶ являють собою -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-, -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)- або -CH(R¹⁹)-C(R²⁰)(R²¹)-CH(R²²)-.

Ще більш переважно R⁶ являє собою Q-CH(R⁷)- (зокрема, R⁷ може являти собою водень);

або R⁶ являє собою Het-CH(R⁸)- (зокрема, R⁸ може являти собою водень);

або разом взяті R⁴ і R⁶ являють собою -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)- або -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-.

Більш того, переважно R⁶ являє собою Q-CH(R⁷)- або Het-CH(R⁸)-. Переважно R⁷ і/або R⁸ являють собою водень.

Найбільш переважно R⁶ являє собою Het-CH(R⁸)-. Переважно R⁸ являє собою водень.

Найбільш переважно у всіх аспектах і/або варіантах здійснення даного винаходу R⁸ являє собою водень.

Найбільш переважно у всіх аспектах і/або варіантах здійснення даного винаходу R⁷ являє собою водень.

Переважно Q являє собою 4-7-членний (наприклад, 4-, 5- або 6-членний, переважно 5- або 6-членний) моноциклічний гетероциклі, який містить один або два (переважно один) гетероатоми в кільці, незалежно вибрані з кисню, сірки й азоту; і де гетероциклі Q необов'язково заміщений по 1 або 2 атомам вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою С₁-С₃алкіл (зокрема, С₁-С₂алкіл), С₁-С₂фторалкіл (зокрема, С₁фторалкіл) або оксо (=O), і/або необов'язково заміщений одним замісником з С₁-С₄алкілу (зокрема, С₁-С₃алкілу

або C_1 - C_2 алкілу), C_1 - C_2 фторалкілу (зокрема, C_1 фторалкілу), C_1 - C_4 алкокси (зокрема, C_1 - C_3 алкокси або C_1 - C_2 алкокси), C_1 - C_2 фторалкокси (зокрема, C_1 фторалкокси), R^9 -C(O)- або C_1 - C_2 алкіл-S(O)₂- по атому азоту в кільці, якщо присутній, і/або необов'язково заміщений одним або двома оксо-замісниками (=O) по атому сірки в кільці, якщо присутній.

- 5 Більш переважно Q являє собою 4-7-членний (наприклад, 4-, 5- або 6-членний, переважно 5- або 6-членний) моноциклічний гетероциклі, який містить один або два (переважно один) гетероатоми в кільці, незалежно вибрані з кисню, сірки й азоту; і де гетероциклі Q необов'язково заміщений одним замісником з C_1 - C_4 алкілу (зокрема, C_1 - C_3 алкілу або C_1 - C_2 алкілу), C_1 - C_2 фторалкілу (зокрема, C_1 фторалкілу), C_1 - C_4 алкокси (зокрема, C_1 - C_3 алкокси або C_1 - C_2 алкокси), C_1 - C_2 фторалкокси (зокрема, C_1 фторалкокси), R^9 -C(O)- або C_1 - C_2 алкіл-S(O)₂- по атому азоту в кільці, якщо присутній, і/або необов'язково заміщений одним або двома оксо-замісниками (=O) по атому сірки в кільці, якщо присутній.

- 10 Ще більш переважно Q являє собою 4-7-членний (наприклад, 4-, 5- або 6-членний, переважно 5- або 6-членний) моноциклічний гетероциклі, який містить один гетероатом в кільці, незалежно вибраний з кисню, сірки й азоту; і де гетероциклі Q необов'язково заміщений одним замісником з R^9 -C(O)- або C_1 - C_2 алкіл-S(O)₂- (переважно R^9 -C(O)-) по атому азоту в кільці, якщо присутній, і/або необов'язково заміщений одним або двома оксо-замісниками (=O) по атому сірки в кільці, якщо присутній.

- 15 Найбільш переважно Q являє собою 4-, 5- або 6-членний (переважно 5- або 6-членний) моноциклічний гетероциклі, який містить один гетероатом в кільці, незалежно вибраний з кисню і азоту; і де гетероциклі Q необов'язково заміщений одним замісником з R^9 -C(O)- або C_1 - C_2 алкіл-S(O)₂- (переважно R^9 -C(O)-) по атому азоту в кільці, якщо присутній.

Особливо переважно, коли Q приєднаний по атому вуглецю в кільці до фрагмента $-(CH_2)_m-CH(R^7)-$ або $-CH(R^7)-$.

- 20 Особливо переважно, коли в Q один або два (наприклад, один) гетероатоми в кільці не є безпосередньо зв'язаними з атомом в кільці (наприклад, атомом вуглецю в кільці), який являє собою положення приєднання до фрагмента $-(CH_2)_m-CH(R^7)-$ або $-CH(R^7)-$.

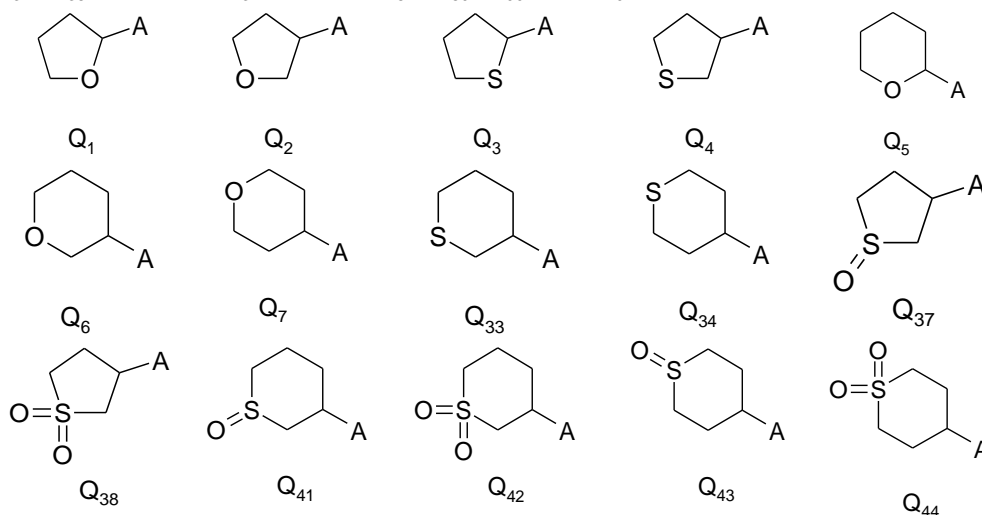
Переважно, якщо в Q є два гетероатоми в кільці, то вони розділені одним або (переважно) двома атомами вуглецю (тобто вони не зв'язані безпосередньо один з одним).

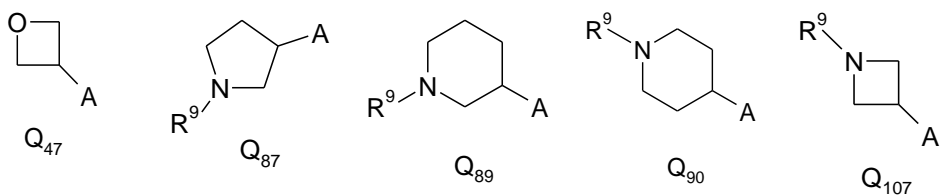
- 30 Переважно R^9 являє собою C_1 - C_4 алкіл (зокрема, метил, етил, н-пропіл, ізопропіл або н-бутил, переважно метил, етил, н-пропіл або ізопропіл), C_1 - C_2 фторалкіл (наприклад, CF_3 або CHF_2CF_2-), C_1 - C_2 алкоксиметил- (наприклад, метоксиметил-) або циклопропіл.

Більш переважно R^9 являє собою C_1 - C_3 алкіл (переважно метил або етил), C_1 - C_2 фторалкіл (наприклад, CF_3 або CHF_2CF_2-), метоксиметил- або циклопропіл.

- 35 Найбільш переважно R^9 являє собою метил, етил, C_1 - C_2 фторалкіл (наприклад, CF_3 або CHF_2CF_2-) або метоксиметил-; зокрема, метил.

Переважно 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 являє собою положення приєднання до фрагмента $-(CH_2)_m-CH(R^7)-$ або $-CH(R^7)-$; i

R^9 визначений в даному документі.

Більш переважно Q являє собою одну з підформул $Q_1, Q_2, Q_4, Q_6, Q_7, Q_{33}, Q_{34}, Q_{41}, Q_{42}, Q_{43}, Q_{44}, Q_{87}, Q_{89}$ або Q_{90} . Ще більш переважно Q являє собою одну з підформул $Q_2, Q_6, Q_7, Q_{33}, Q_{34}, Q_{41}, Q_{42}, Q_{43}, Q_{44}, Q_{87}, Q_{89}$ або Q_{90} .

Ще більш переважно Q являє собою одну з підформул Q_2, Q_7, Q_{87} або Q_{90} . Більш того, переважно Q являє собою одну з підформул Q_2, Q_7 або Q_{90} .

Найбільш переважно Q являє собою підформулу Q_7 .

10 Переважно R^8 являє собою водень.

Переважно Het являє собою гетероарил, приєднаний по атому вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений по 1, 2 або 3 (переважно 1 або 2, більш переважно 1) атомам вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл (переважно C_1 - C_2 алкіл), C_1 - C_2 фторалкіл (переважно C_1 фторалкіл), C_1 - C_3 алкіл- $C(O)-$ (переважно C_1 алкіл- $C(O)-$), який являє собою метил- $C(O)-$, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)-$ (переважно C_1 фторалкіл- $C(O)-$), гідроксі (у тому числі будь-який оксо-таутомер), C_2 - C_3 алкеніл (переважно етеніл або проп-1-еніл), C_2 - C_3 алкініл (переважно етиніл або проп-1-ініл), C_1 - C_3 алкокси (переважно C_1 - C_2 алкокси, такий як C_1 - C_2 алкокси, який являє собою метоксі), C_1 - C_2 фторалкокси (переважно C_1 фторалкокси), галоген (переважно фтор або хлор), ціано або нітро; за умови, що будь-який, крім фтору, галоген, алкокси, фторалкокси не є заміщеним при будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо зв'язаному з атомом азоту в кільці гетероарили;

i/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, яке містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, гетероарил необов'язково заміщений по атому азоту в кільці, який не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, одним замісником з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_2 фторалкілу, C_1 - C_3 алкіл- $C(O)-$, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)-$ або C_1 - C_2 алкіл- $S(O)_2-$.

Більш переважно Het являє собою гетероарил (зокрема, моноциклічний гетероарил), приєднаний по атому вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений по 1, 2 або 3 (зокрема, 1 або 2, наприклад, 1) атомам вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою C_1 - C_2 алкіл, C_1 фторалкіл, C_1 - C_2 алкіл- $C(O)-$, C_1 фторалкіл- $C(O)-$, гідроксі (у тому числі будь-який оксо-таутомер), етиніл, проп-1-ініл, C_1 - C_2 алкокси, C_1 фторалкокси, 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 гетероарили;

i/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, яке містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, гетероарил необов'язково заміщений по атому азоту в кільці, який не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, одним замісником з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_2 фторалкілу, C_1 - C_3 алкіл- $C(O)-$, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)-$ або C_1 - C_2 алкіл- $S(O)_2-$.

Ще більш переважно Het являє собою гетероарил (зокрема, моноциклічний гетероарил), приєднаний по атому вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений по 1 або 2 (зокрема, 1) атомам вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою C_1 - C_2 алкіл (зокрема, метил), C_1 фторалкіл (зокрема, CF_3), C_1 - C_2 алкіл- $C(O)-$ (зокрема, $Me-C(O)-$), C_1 фторалкіл- $C(O)-$, етиніл, проп-1-ініл, фтор або ціано;

i/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, яке містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, гетероарил необов'язково заміщений по атому азоту в кільці, який 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- $C(O)-$.

Ще більш переважно Het являє собою гетероарил (зокрема, моноциклічний гетероарил), приєднаний по атому вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений по 1 або 2 (зокрема, 1) атомам вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою C_1 - C_2 алкіл (зокрема, метил), C_1 фторалкіл (зокрема, CF_3), фтор або ціано;

i/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, яке містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, гетероарил необов'язково заміщений

по атому азоту в кільці, який не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, одним замісником метилом.

Переважно Het являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний по атому вуглецю в кільці. Наприклад, моноциклічний гетероарил може являти собою 5-членний або 6-членний моноциклічний гетероарил.

Більш переважно Het являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний по атому 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 Het являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний по атому 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).

Ще більш переважно Het являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний по атому 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).

Ще більш переважно Het являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний по атому 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 Het являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний по атому 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).

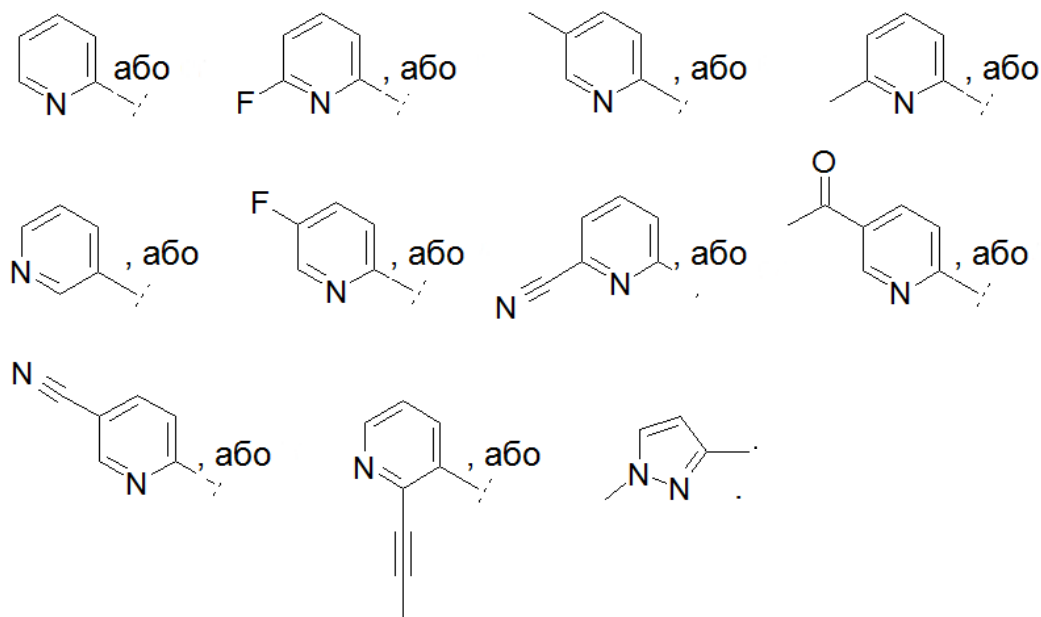
Особливо переважно, коли в Het будь-який атом вуглецю в кільці, який безпосередньо зв'язаний з атомом в кільці (атомом вуглецю в кільці), який являє собою точку приєднання до фрагмента $-CH(R^8)-$, є незаміщеним. Таким чином, наприклад, переважно, якщо Het являє собою необов'язково заміщений піридин-2-іл (необов'язково присутній у вигляді його агрохімічно прийнятної солі), то атом вуглецю в кільці в 3-положенні кільця (розраховано відносно атома азоту в піридиновому кільці) є незаміщеним.

Особливо переважно, коли Het являє собою необов'язково заміщений 6-членний моноциклічний гетероарил, приєднаний по атому вуглецю в кільці і який, якщо заміщений, заміщений замісником (наприклад, як визначено в даному документі) по атому вуглецю в кільці, який знаходиться в 4-положенні відносно (тобто знаходиться діаметрально протилежно до) атома вуглецю в кільці гетероарилу, який являє собою точку приєднання до фрагмента $-CH(R^8)-$. Таким чином, наприклад, більш 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 5-положенні кільця (розраховано відносно атома азоту в піридиновому кільці) заміщений замісником (наприклад, як визначено в даному документі); ще більш переважно в даному варіанті здійснення атом вуглецю в кільці в 3-положенні кільця (розраховано відносно атома азоту в піридиновому кільці) є незаміщеним.

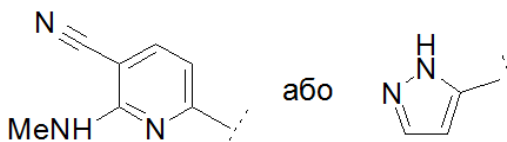
В якості альтернативи або додатково в конкретному варіанті здійснення Het являє собою необов'язково заміщений 6-членний моноциклічний гетероарил, приєднаний по атому вуглецю в кільці, і який, якщо заміщений, заміщений замісником (наприклад, як визначено в даному документі) по атому вуглецю в кільці, який знаходиться в 3-положенні відносно атома вуглецю в

кільці гетероарилу, який являє собою точку приєднання до фрагмента $-CH(R^8)-$. Наприклад, більш конкретно, якщо Het являє собою необов'язково заміщений піридин-2-іл (необов'язково присутній у вигляді його агрохімічно прийнятної солі), то атом вуглецю в кільці у 6-положенні кільця (розраховано відносно атома азоту в піридиновому кільці) заміщений замісником (наприклад, як визначено в даному документі); ще більш конкретно, в даному варіанті здійснення атом вуглецю в кільці в 3-положенні кільця (розраховано відносно атома азоту піридинового кільця) є незаміщеним.

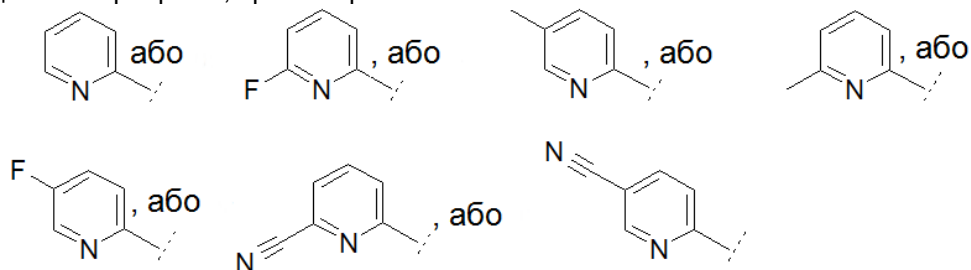
Переважно Het являє собою один з гетероарилів, визначених у відповідній (наприклад, з лівої сторони) частині сполук A-2, A-3, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-13, A-14, A-15 або A-19, як проілюстровано в даному документі нижче. Таким чином, переважно Het являє собою один з гетероарилів, проілюстрованих нижче:



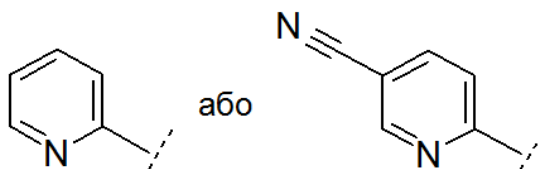
У якості альтернативи, переважно Het являє собою один з гетероарилів, визначених у відповідній (наприклад, з лівої сторони) частині сполук A-23 або A-24, як проілюстровано в даному документі нижче. Таким чином, в якості альтернативи, переважно Het являє собою один з гетероарилів, проілюстрованих нижче:



Більш переважно Het являє собою один з гетероарилів, визначених у відповідній (наприклад, з лівої сторони) частині сполук A-2, A-3, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-11, A-12 або A-14, як проілюстровано в даному документі нижче. Таким чином, найбільш переважно Het являє собою один з гетероарилів, проілюстрованих нижче:



Ще більш переважно Het являє собою один з гетероарилів, визначених у відповідній (наприклад, з лівої сторони) частині сполук A-2, A-3, A-5, A-6 або A-14, як проілюстровано в даному документі нижче. Таким чином, ще більш переважно Het являє собою один з гетероарилів, проілюстрованих нижче:



Переважно R^{10} і/або R^{23} незалежно являють собою водень, C_1 - C_2 алкіл (наприклад, метил) або C_1 фторалкіл.

5 Переважно X^1 являє собою O, NH, N(C_1 - C_3 алкіл) (наприклад, NMe), N(C_1 - C_3 алкокси) (наприклад, N(OMe)), C(H)(C_1 - C_3 алкокси) (наприклад, C(H)(OMe)) або C(Me)(C_1 - C_2 алкокси) (наприклад, C(Me)(OMe)). Більш переважно X^1 являє собою O або C(H)(C_1 - C_3 алкокси), такий як O або C(H)(OMe).

Переважно n_1 дорівнює 3, 4 або 5, більш переважно 4 або 5.

10 Переважно n_2 і n_3 незалежно дорівнюють 1, 2 або 3 (зокрема, 1 або 2) за умови, що $n_2 + n_3$ дорівнює 3 або 4. Більш переважно, коли як n_2 , так і n_3 дорівнюють 2.

Переважно обидва з R^{11} і R^{18} являють собою водень, або R^{11} і R^{18} взяті разом і утворюють місток -O- або - C_1 - C_2 алкілен-; і

15 R^{12} і R^{17} незалежно являють собою водень, C_1 - C_3 алкіл (зокрема, метил) або C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл (зокрема, метоксиметил);

R^{13} , R^{14} і R^{15} незалежно являють собою водень або C_1 - C_3 алкіл (зокрема, метил), за умови, що два або всі (переважно всі) з R^{13} , R^{14} і R^{15} являють собою водень; і

R^{16} являє собою водень; C_1 - C_3 алкіл (зокрема, метил) або C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл (зокрема, метоксиметил).

20 Переважно R^{12} і R^{17} незалежно являють собою водень, метил або метоксиметил.

Переважно R^{13} , R^{14} і R^{15} являють собою водень.

Переважно R^{16} являє собою водень.

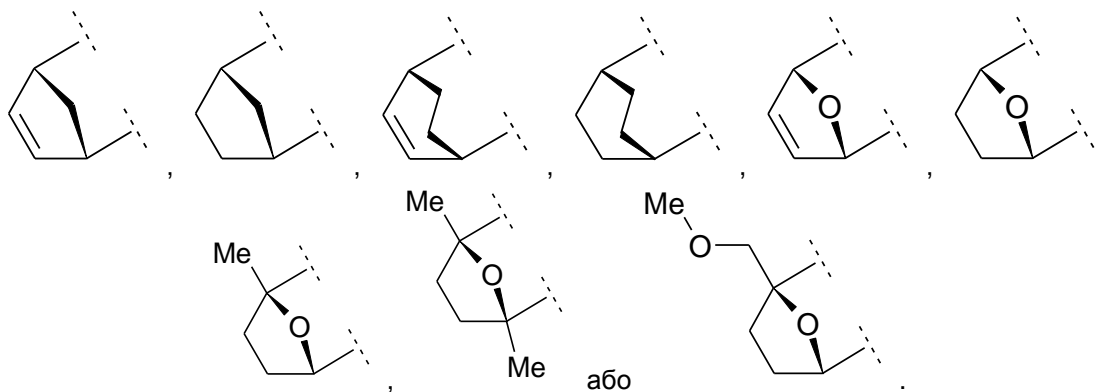
Більш переважно

25 обидва з R^{11} і R^{18} являють собою водень, або R^{11} і R^{18} взяті разом і утворюють місток -O- або - C_1 - C_2 алкілен-; і

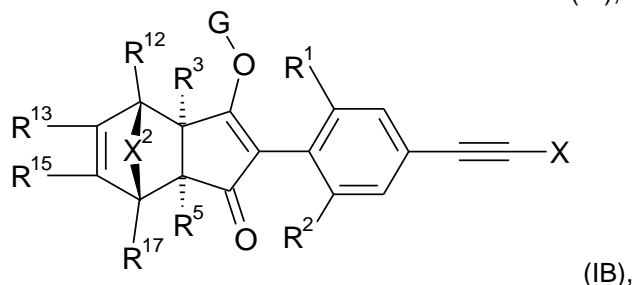
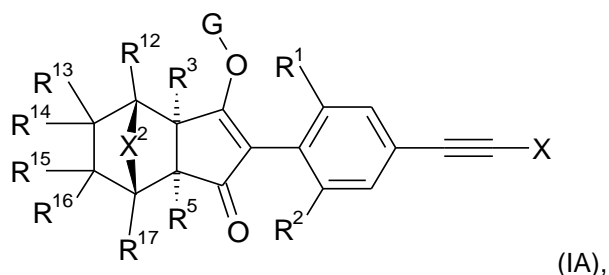
R^{12} і R^{17} незалежно являють собою водень, метил або метоксиметил;

а R^{13} , R^{14} , R^{15} і R^{16} являють собою водень.

30 Ще більш переважно, якщо разом взяті R^4 і R^6 являють собою -C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})- або -C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-, то разом взяті R^4 і R^6 являють собою



35 Переважно, якщо разом взяті R^4 і R^6 являють собою -C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})- або -C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-, то сполука формули (I) являє собою сполуку формули (IA) або (IB),



де G, X, R¹, R², R³, R⁵, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ і R¹⁷ визначені в даному документі, і де X² являє собою -O- або -C₁-C₂алкілен-.

Переважаю X² являє собою -O-.

Переважаю R¹⁹ і/або R²² являють собою водень.

Переважаю разом взяті R²⁰ і R²¹ являють собою оксо (=O), =N-O-R²³ або =CH₂;

або R²⁰ і R²¹, разом з атомом вуглецю, до якого вони приєднані, утворюють 5-, 6- або 7-членний (зокрема, 5- або 6-членний) насичений гетероциклі, де гетероциклі містить два гетероатоми в кільці, які незалежно являють собою кисень або сірку і які не зв'язані безпосередньо один з одним, і де гетероциклі необов'язково заміщений по 1, 2 або 3 (зокрема, 1 або 2) атомам вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою C₁-C₂алкіл (наприклад, метил).

В особливо переважному варіанті здійснення даного винаходу сполука формули (I) являє собою сполуку, описану в будь-якій з таблиць 1-22 або таблиці 23, як описано і/або проілюстровано в даному документі, яка необов'язково присутня (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

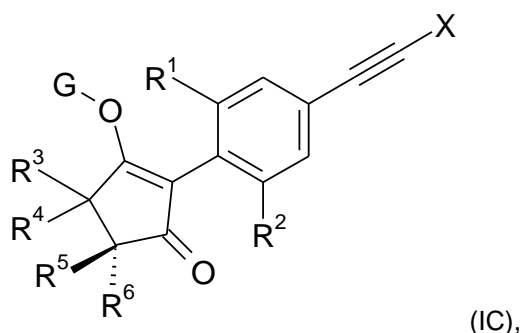
У більш переважному варіанті здійснення даного винаходу сполука формули (I) являє собою сполуку A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-13, A-14, A-15, A-16, A-17, A-18 або A-19, як описано і/або проілюстровано в даному документі, яка необов'язково присутня (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

В більш переважному варіанті здійснення даного винаходу сполука формули (I) являє собою сполуку A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-14, A-15, A-17, A-18 або A-19 (або більш переважно сполуку A-2, A-4, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-14, A-15, A-18 або A-19), як описано і/або проілюстровано в даному документі, яка необов'язково присутня (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

В альтернативному більш переважному варіанті здійснення даного винаходу сполука формули (I) являє собою сполуку A-20, A-21, A-22, A-23, A-24, A-25, A-26, A-27, A-28, A-29, A-30, A-31, A-32, A-33, A-34, P-1, P-2, P-3, P-4, P-5, P-6, P-7, P-8, P-9, P-10, P-11, P-12, P-13, P-14, P-15, P-16, P-17, P-18, P-19, P-20, P-21, P-22 або P-23, як описано і/або проілюстровано в даному документі, яка необов'язково присутня (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

У ще більш переважному варіанті здійснення даного винаходу сполука формули (I) являє собою сполуку A-2, A-4, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-14, A-15, A-18, A-19, A-20, A-23, A-24, A-26, A-27, A-28, A-29, A-30, A-31, A-32 або A-34, як описано і/або проілюстровано в даному документі, яка необов'язково присутня (наприклад, якщо хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

У всіх варіантах здійснення або аспектах даного винаходу найбільш переважно, щоб сполука формули (I) являла собою сполуку формули (IC),

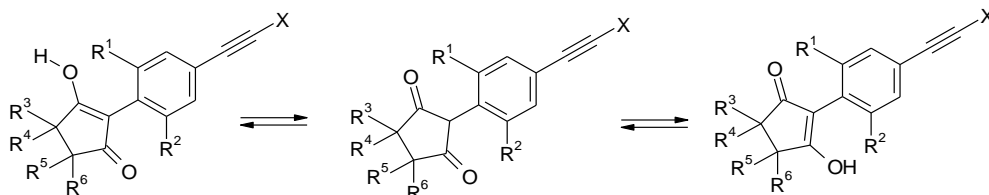


де X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ і G визначені в даному документі,
і де 40% або більше (зокрема, 45% або більше) за молярною концентрацією сполуки
формули (IC) характеризується вказаною стереохімією при атомі вуглецю в кільці, зв'язаному з
R⁵ і R⁶. Наприклад, дане найбільш широке визначення формули (IC) включає сполуки, які є
фактично рацемічними відносно атома вуглецю в кільці, зв'язаного з R⁵ і R⁶, а також включає
сполуки, збагачені ізомером(ізомерами), які характеризуються стереохімією, вказаною при атомі
вуглецю в кільці, зв'язаному з R⁵ і R⁶.

Більш переважно більше 50% (ще більш переважно більше 70% або більше 80%, найбільш
переважно більше 90% або більше 95%) за молярною концентрацією сполуки формули (IC)
характеризується вказаною стереохімією при атомі вуглецю в кільці, зв'язаному з R⁵ і R⁶. Дане
більш переважне визначення формули (IC) включає сполуки, збагачені ізомером(ізомерами), які
характеризуються стереохімією, вказаною при атомі вуглецю в кільці, зв'язаному з R⁵ і R⁶.

Виходячи з результатів біологічних досліджень, показаних в даному документі (див.
біологічні приклади 1 і 4, порівняння результатів для розділених на хіральній колонці
енантіомерів сполук А-5 і А-6), вважають, що сполуки із стереохімією, вказаною в формулі (IC)
(наприклад, сполука А-6), як правило, мають більш сильну гербіцидну активність проти злакових
бур'янів (наприклад, при післясходовому застосуванні щодо бур'янів), ніж сполуки з
протилежною стереохімією (наприклад, сполука А-5).

В залежності від природи замісників G, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ і R⁶, сполуки формули (I) можуть
існувати в різних ізомерних формах. Якщо G являє собою водень, то, наприклад, сполуки
формули (I) можуть існувати в різних таутомерних формах, кожна з яких охоплює даний винахід.



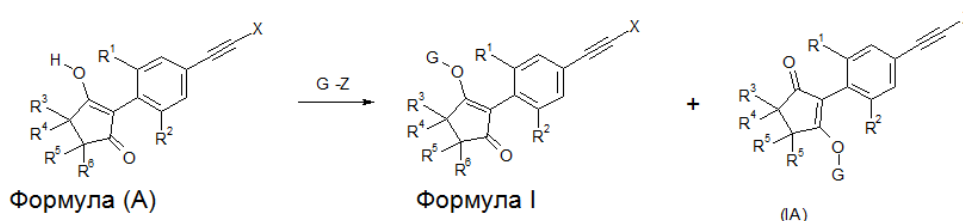
Крім того, якщо замісники містять подвійні зв'язки, то можуть існувати цис- і трансізомери.
Даний винахід охоплює всі такі ізомери і таутомери і їх суміші у всіх кількісних співвідношеннях.
Ці ізомери також знаходяться в межах об'єму заявлених сполук формули I.

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 і являють собою додаткові аспекти
даного винаходу.

Сполуку формули I, де G являє собою C₁-C₈алкіл, C₂-C₈фторалкіл, феніл-C₁-C₈алкіл (де
феніл необов'язково заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-
C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, C₁-C₃алкілтію, C₁-C₃алкілсульфінілу, C₁-C₃алкілсульфонілу,
галогену, ціано або нітро), гетероарил-C₁-C₈алкіл (де гетероарил необов'язково заміщений 1, 2
або 3 із, незалежно, C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, C₁-
C₃алкілтію, C₁-C₃алкілсульфінілу, C₁-C₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), C₂-
C₇алкеніл-CH₂-, C₂-C₇алкеніл-CH(Me)-, C₂-C₇алкеніл-CMe₂-, C₂-C₄фторалкеніл-CH₂-, C₂-
C₇алкініл-CH₂-, -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 або -CH₂-X^f-R^h,

можна одержати шляхом обробки сполуки формули (A), яка являє собою сполуку формули I,
де G являє собою H, реагентом G-Z, де G-Z являє собою алкілюючий засіб, такий як
алкілгалогенід (визначення алкілгалогенідів включає прості C₁-C₈алкілгалогеніди, такі як
метилйодид і етилйодид, заміщені алкілгалогеніди, такі як хлорметилалкілові ефіри Cl-CH₂-Xⁱ-

- R^h , де X^f являє собою кисень, і хлорметилалкілові сульфіді $Cl-CH_2-X^f-R^h$, де X^f являє собою сірку), C_1 - C_8 алкілсульфонатом, або ди(C_1 - C_8 алкіл)сульфатом, або C_3 - C_8 алкілгалогенідом, або C_3 - C_8 алкілгалогенідом, або ацилюючим засобом, таким як карбонова кислота $HO-C(X^a)R^a$, де X^a являє собою кисень, хлорангідридом кислоти $Cl-C(X^a)R^a$, де X^a являє собою кисень, або кислотним ангідридом $[R^aC(X^a)]_2O$, де X^a являє собою кисень, або ізоціанатом $R^cN=C=O$, або карбамоїлхлоридом $Cl-C(X^d)-N(R^c)-R^d$ (де X^d являє собою кисень, і за умови, що R^c або R^d являє собою водень), або тіокарбамоїлхлоридом $Cl-(X^d)-N(R^c)-R^d$ (де X^d являє собою сірку, і за умови, що R^c або R^d являє собою водень), або хлорформіатом $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ (де X^b і X^c являють собою кисень), або хлортіоформіатом $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ (де X^b являє собою кисень, а X^c являє собою сірку), або хлордитіоформіатом $Cl-C(X^b)-X^c-R^b$ (де X^b і X^c являють собою сірку), або ізотіоціанатом $R^cN=C=S$, або шляхом послідовної обробки сірчистим вуглецем і алкілюючим засобом, або фосфорилуючим засобом, таким як фосфорилхлорид $Cl-P(X^e)(R^f)-R^g$, або сульфонілюючим засобом, таким як сульфонілхлорид $Cl-SO_2-R^e$, переважно в присутності щонайменше одного еквіваленту основи. Якщо замісники R^3 і R^4 є відмінними від замісників R^5 і R^6 , 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) разом із сумішами таких сполук в будь-якому співвідношенні.



20

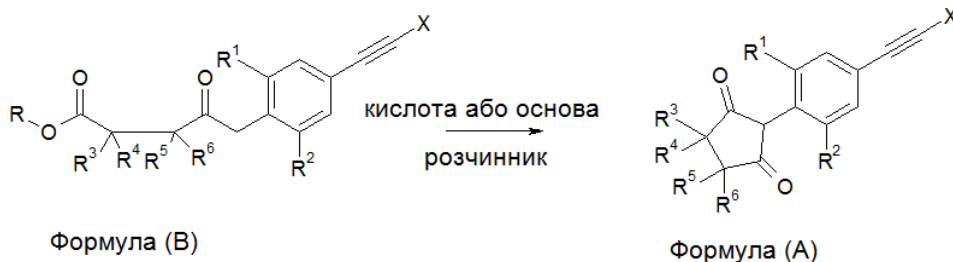
- Відомим є О-алкілювання циклічних 1,3-діонів; прийнятні способи описані, наприклад, Т. Wheeler, US4436666. Альтернативні процедури викладені в М. Pizzorno and S. Albonico, Chem. Ind. (London), (1972), 425-426; Н. Born et al., J. Chem. Soc., (1953), 1779-1782; М. G. Constantino et al., Synth. Commun., (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; Р. K. Zubaidha et al., Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187-7188.

- О-ацилювання циклічних 1,3-діонів можна здійснювати за допомогою процедур, аналогічних таким, описаним, наприклад, R. Haines, US4175135, і Т. Wheeler, US4422870, US4659372 і US4436666. Як правило, діони формули (A) можна обробити ацилюючим засобом, переважно в присутності щонайменше одного еквівалента прийнятої основи і необов'язково в присутності прийнятного 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 прийнятих неорганічних основ включають карбонат натрію, гідроксид натрію або калію; прийнятим гідридом металу є гідрид натрію; і прийнятні органічні основи включають триалкіламіни, такі як триметиламін і триетиламін, піридини, або інші аміні основи, такі як 1,4-діазобіцикло[2.2.2]октан і 1,8-діазабіцикло[5.4.0]ундец-7-ен. Переважні основи включають триетиламін і піридин. Прийнятні розчинники для цієї реакції вибирають так, щоб вони були сумісними з реагентами, і вони включають прості ефіри, такі як тетрагідрофуран і 1,2-диметоксетан, і галогеновані розчинники, такі як дихлорметан і хлороформ. Деякі основи, такі як піридин і триетиламін, можна успішно застосовувати в якості як основи, так і розчинника. Для випадків, де ацилюючий засіб являє собою карбонову кислоту, ацилювання переважно здійснюють в присутності відомого зв'язуючого засобу, такого як 2-хлор-1-метилпіридинію йодид, N,N'-дициклогексилкарбодіїмід, 1-(3-диметиламінопропіл)-3-етилкарбодіїмід і N,N'-карбодіїмідазол, і необов'язково в присутності основи, такої як триетиламін або піридин, в прийнятному розчиннику, такому як тетрагідрофуран, дихлорметан або ацетонітрил. Прийнятні методики описані, наприклад, W. Zhang and G. Pugh, Tetrahedron Lett., (1999), 40 (43), 7595-7598; Т. Isobe and Т. Ishikawa, J. Org. Chem., (1999), 64 (19), 6984-6988 и К. Nicolaou, Т. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, С. Mathison, J. Am. Chem. Soc., (2005), 127(24), 8872-8888.

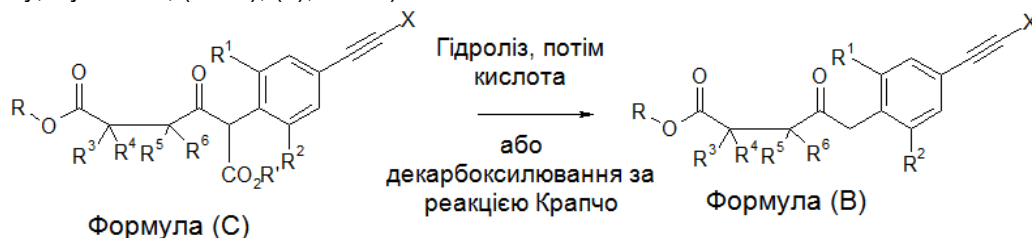
- Фосфорилування циклічних 1,3-діонів можна здійснювати із застосуванням фосфорилгалогеніду або тіофосфорилгалогеніду і основи за допомогою методик, аналогічних таким, описаним L. Hodakowski, US4409153.

Сульфонілювання сполуки формули (A) можна досягнути із застосуванням алкіл- або арилсульфонілгалогеніду переважно в присутності щонайменше одного еквіваленту основи, наприклад за допомогою методики С. Kowalski and К. Fields, J. Org. Chem., (1981), 46, 197-201.

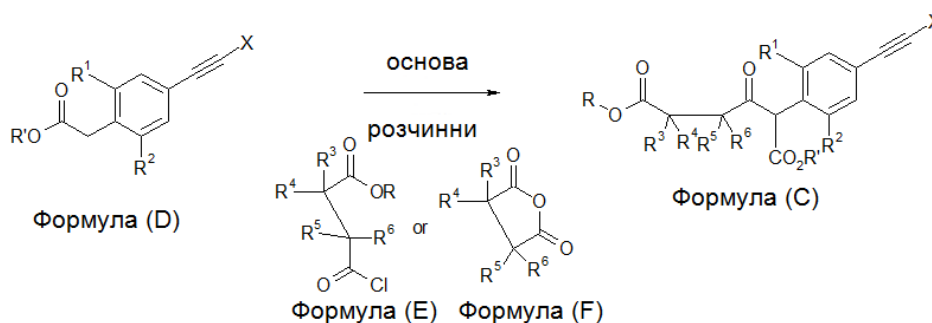
Сполуку формули (А) можна одержати за допомогою циклізації сполуки формули (В), переважно в присутності кислоти або основи і необов'язково в присутності прийнятного розчинника за допомогою аналогічних способів, описаних Т. Wheeler, US4209532. Сполуки формули (В), зокрема, були передбачені в якості проміжних сполук при синтезі сполук формули І. Сполуки формули (В), де R являє собою водень або C₁-C₄алкіл, (зокрема, метил, етил і 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 прийнятного розчинника, такого як оцтова кислота, толуол або дихлорметан. Сполуку формули (В), де R являє собою алкіл (переважно метил або етил), також можна циклізувати в основних умовах в присутності щонайменше одного еквівалента сильної основи в розчиннику, такому як тетрагідрофуран, толуол, диметилсульфоксид або N,N-диметилформамід. Прийнятні основи включають трет-бутоксид калію, діізопропіламід літію, біс(триметилсиліл)амід натрію або гідрид натрію. Сполуку формули (В), де R являє собою алкіл, також можна утворити зі сполуки формули (В), де R являє собою Н, шляхом естерифікації при відомих умовах (наприклад шляхом обробки спиртом R-OH в присутності кислотного каталізатора).



Сполуку формули (В), де R являє собою Н, можна одержати шляхом гідролізу сполуки формули (С), де R являє собою Н або алкіл, і R' являє собою алкіл (переважно метил або етил), з подальшим підкисленням реакційної суміші для здійснення декарбоксилювання за допомогою аналогічних способів, описаних, наприклад, Т. Wheeler, US4209532. В якості альтернативи, сполуку формули (В), де R являє собою алкіл або Н, можна одержати зі сполуки формули (С), де R' являє собою алкіл (переважно метил), за допомогою методики декарбоксилювання Крапчо при відомих умовах із застосуванням відомих реагентів (див., наприклад, G. Quallich, P. Morrissey, Synthesis, (1993), (1), 51-53).

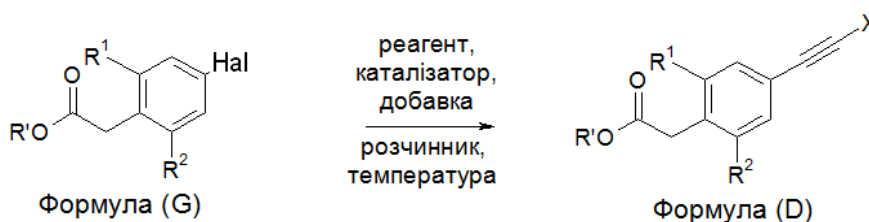


Сполуку формули (С), де R являє собою алкіл, можна одержати шляхом обробки сполуки формули (D) прийнятим хлоридом карбонової кислоти формули (Е), де R являє собою алкіл, при основних умовах. Прийнятні основи включають трет-бутоксид калію, біс(триметилсиліл)амід натрію і діізопропіламід літію, а реакцію переважно проводять в прийнятному розчиннику (такому як тетрагідрофуран або толуол) при температурі в діапазоні від -78 °С до 30 °С. При аналогічних умовах сполуку формули (С), де R являє собою Н, можна одержати з прийнятного ангідриду формули (F).



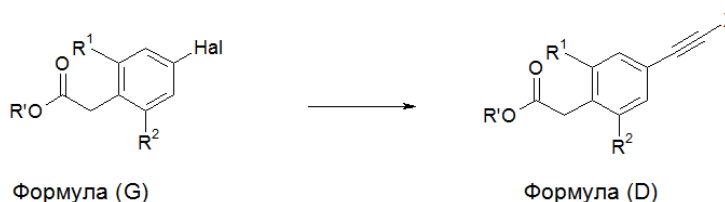
Сполуки формули (E) і формули (F) є відомими або можуть бути одержані з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.

- 5 Сполуки формули (D), де X являє собою метил, а R' являє собою C₁-C₄алкіл, можна одержати шляхом реакції сполук формули (G) з пропіном в присутності прийнятного каталізатора, необов'язково прийнятої добавки, необов'язково прийнятного розчинника при прийнятній температурі. Прийнятні каталізатори включають солі перехідних металів або комплекси солей перехідних металів (наприклад, ацетат палладію, біс(трифенілфосфін)палладію (II) дихлорид, тетракіс(трифенілфосфін)палладій (0), біс(трифенілфосфін)нікелю (II) дихлорид і трис(ацетилацетонат) заліза (III)) в кількості, як правило, 0,001-25% відносно сполуки формули (G). Прийнятні добавки включають солі міді (наприклад йодид міді (I) в кількості, як правило, 0,001-50% відносно сполуки формули (G)) і солі тетраалкіламонію. Прийнятні основи включають діетиламін, триетиламін, піперидин і піролідин, а прийнятні розчинники включають 1,4-діоксан, N,N-диметилацетамід або N,N-диметилформамід. Переважно реакцію проводять із застосуванням 0,05-10% біс(трифенілфосфін)палладію (II) дихлориду (відносно сполуки формули (G)), 0,05-10% трифенілфосфіну (відносно сполуки формули (G)), 0,05-25% йодиду міді (I) (відносно сполуки формули (G)), 5-200% тетрабутиламонію йодиду (відносно сполуки формули (G)), триетиламіну і N,N-диметилформаміду при температурі в діапазоні від 25 °C до 150 °C. Така реакція являє собою приклад поєднання по 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 2008/124922; 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 і J. Mao, G. Xie, M. Wu, J. Guo, S. Ji, Advanced Synthesis & Catalysis (2008), 350(16), 2477-2482).



- 30 В альтернативному підході сполуку формули (D) можна одержати 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, трибутилпропінілстаннан, 1-пропін-1-боронова кислота (або її складний ефір), 2-бутинова кислота або 1-(триметилсиліл)пропін, із застосуванням каталітичної системи на основі перехідного металу при прийнятних 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, WO07/087684; 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 2011/048247; 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)палладію (II) дихлориду (відносно сполуки формули (G)) в тетрагідрофурані при температурі в діапазоні від 25 °C до 100 °C, як

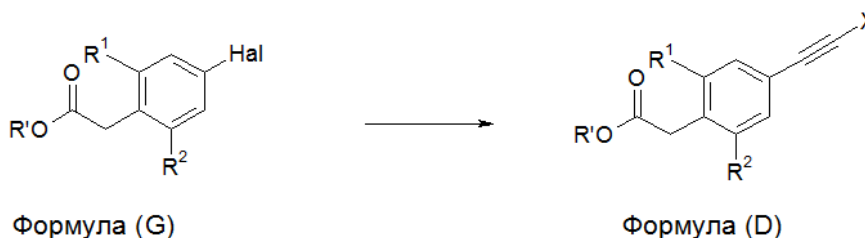
описано J. H. Chaplin, G. S. Gill, D. W. Grobelny, B. L. Flynn, G. Kremmidiotis, WO 07/087684.



- 5 В іншому наборі переважних умов для одержання сполуки формули (D), в якій X = метил, сполука формули (G) реагує з 2-бутиною в присутності біс(трифенілфосфін)палладію (II) дихлориду (як правило, в кількості 0,1-5 мол. % відносно сполуки формули (G)) в прийнятному органічному розчиннику, такому як диметилсульфоксид, переважно при температурі від 25 до 125 °C; наприклад, як описано J. Moon, M. Jang and S. Lee, *Organic Chemistry* (2009), сторінка 1403 і далі. Дана реакція являє собою реакцію поєднання з декарбоксилюванням.

Сполуки формули (G) є відомими або можуть бути одержані за допомогою відомих способів із застосуванням відомих реагентів.

- 15 Сполуки формули (D), де X являє собою хлор, а R' являє собою C₁-C₄алкіл, можна одержати із сполук формули (H) або сполук формули (I). В одному підході сполуки формули (H) спочатку депротонують основою, такою як бутиллітій, гідрид натрію, діізопропіламід літію або етилмагнію бромід, тоді проводять реакцію з джерелом хлору, таким як N-хлорсукцинімід, хлор або чотирихлористий вуглець. Конкретне джерело хлору вибирають таким чином, щоб одержати необхідний хлорацетилен. Подібні реакції і умови викладені 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; и M. L. Narayana, M. L. N. Rao, M. Periasamy, *Synthetic Communications* (1995), 25(15), 2295-9).



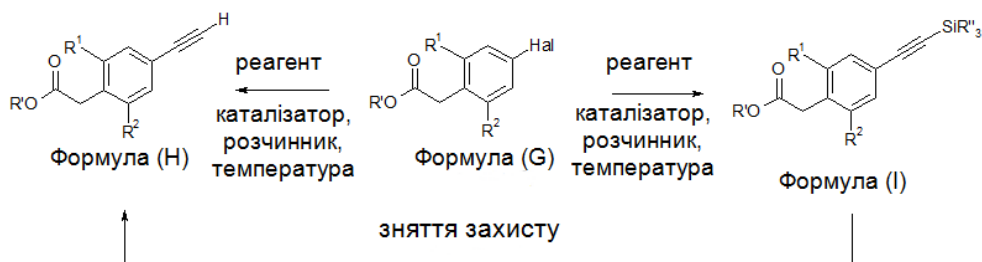
- 30 В іншому підході сполуку формули (D), де X являє собою хлор, а R' являє собою C₁-C₄алкіл, можна одержати зі сполуки формули (H) шляхом обробки сумішшю реагентів, які відомі для забезпечення хлорування, такі як карбонат калію, тетрабутиламонію бромід і чотирихлористий вуглець (див., наприклад, T. Matsuda, S. Kadowaki, Y. Yamaguchi, M. Murakami, *Chemical Communications* (2008), (24), 2744-2746), піридин і хлор (див., наприклад, R. B. Gutsulyak, V. N. Britsuk, L. A. Kostrikina, Y. Serguchev, *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal* (1993), 59(10), 1062-7), нітрат срібла і N-хлорсукцинімід, N-хлорсукцинімід і 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) і/або перхлорна кислота і оцтова кислота (див., наприклад, J. P. Montheard, M. Camps, M. Chatzopoulos, M. O. A. Yahia, R. Guillyu, D. Deruaz, *Journal of Chemical Research, Synopses* (1983), (9), 224-5). Умови вибирають таким чином, щоб одержати необхідний галогенацетилен. Якщо X являє собою хлор, то переважні умови включають реакцію сполуки формули (H) з 1-5 еквівалентами N-хлорсукцинімідів і 0,05-50% ацетату срібла (відносно 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 можна безпосередньо перетворювати в сполуки формули (D) шляхом обробки ізоціануровим хлоридом або N-хлорсукцинімідом і нітратом срібла (див., наприклад, M. H. Vilhelmsen, A. S.

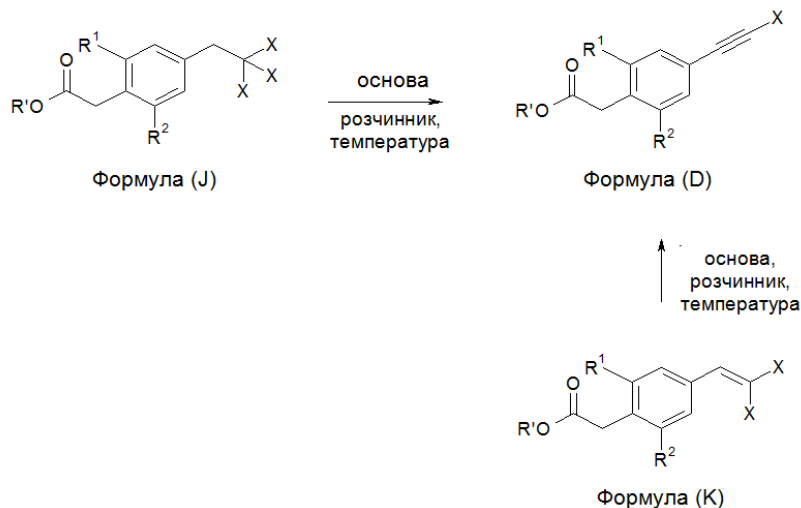
Andersson, M. B. Nielsen, *Synthesis* (2009), (9), 1469-1472).

Сполуку формули (I), де R' являє собою C₁-C₄алкіл, а R'' являє собою C₁-C₄алкіл, можна одержати 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).

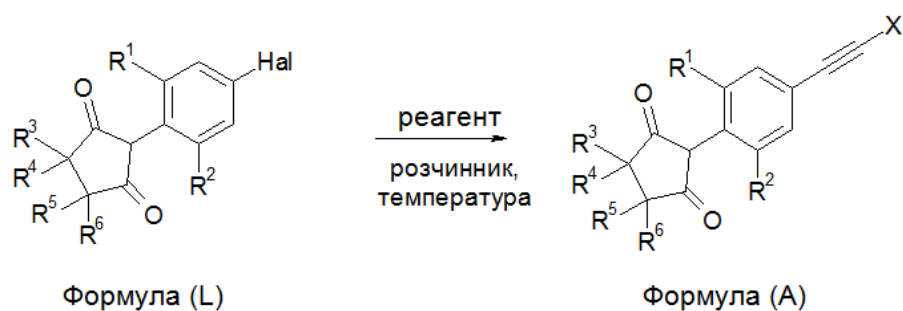
Сполуку формули (H) можна одержати шляхом зняття захисту сполуки формули (I) при відомих умовах або шляхом реакції сполуки формули (G) з реагентом переносу етинілу, таким як трибутилстаннілацетилен, комплекс карбіду літію і етилендіаміну, етинілцинку бромід або етинілмагнію хлорид, в присутності прийнятної каталітичної системи при умовах, подібних до описаних 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 2010/071741; 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 і E. Negishi, M. Kotora, C. Xu, *Journal of Organic Chemistry* (1997), 62(25), 8957-8960).



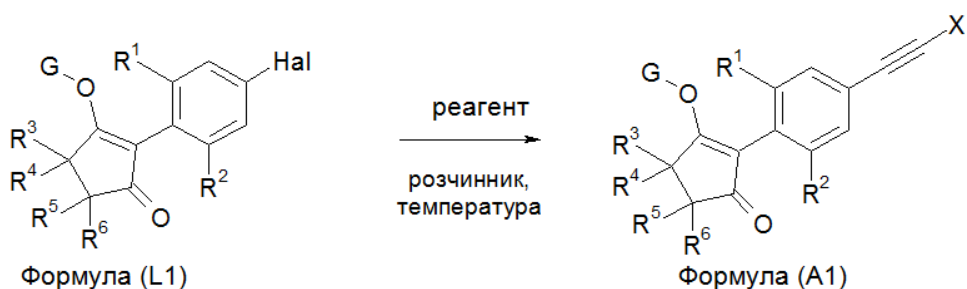
В додатковому підході сполуку формули (D) (де X являє собою хлор) можна одержати зі сполуки формули (J) або сполуки формули (K) шляхом обробки прийнятною основою в прийнятному розчиннику при прийнятній температурі. Сполуку формули (J) можна перетворювати на сполуку формули (D) при умовах, подібних до описаних в 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-тетраметилпіперидину літію в тетрагідрофурані при температурі в діапазоні від -25 °C до 50 °C (див., наприклад, E. Bartmann, R. Hittich, H. Plach, U. Finkenzeller, US5188759 і *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 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-діазабіцикло[5.4.0]ундец-7-еном в диметилсульфоксиді при температурі в діапазоні від 0 °C до 50 °C і 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 and M. L. G. Borst, R. E. Bulow, 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) і (K) (де X являє собою хлор) можна одержати з відомих сполук із застосуванням відомих способів і реагентів.



В додатковому підході сполуку формули (A), де X являє собою метил, можна одержати безпосередньо зі сполуки формули (L) при аналогічних умовах, описаних раніше, з перетворенням сполуки формули (G) на сполуку формули (D).

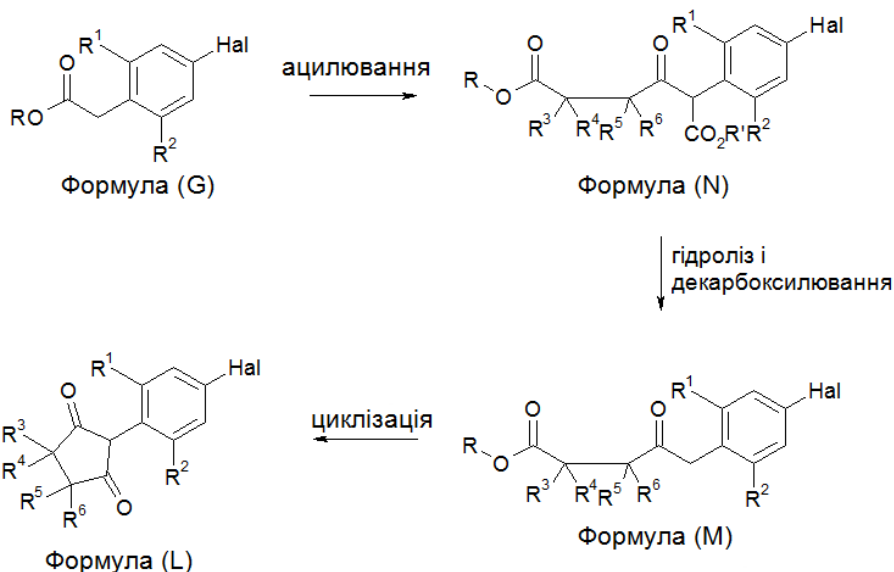


У ще додатковому підході сполуку формули (A1), де X являє собою метил, і G не стосується третинного C₁-C₄алкілу, такого як метил, можна одержати безпосередньо зі сполуки формули (L1) при аналогічних умовах, описаних раніше, з перетворенням сполуки формули (G) на сполуку формули (D).

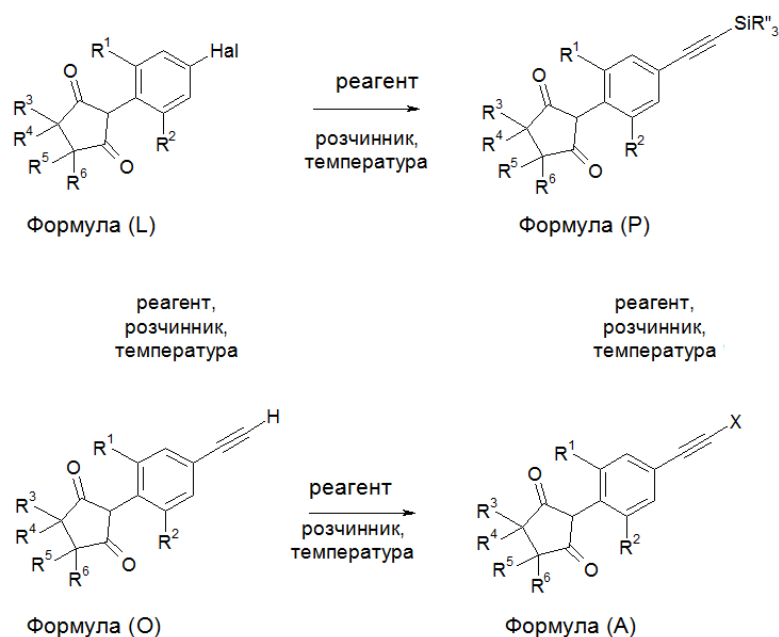


Одержану сполуку формули (A1) тоді необов'язково можна перетворювати на сполуку формули (A), наприклад, за допомогою реакції деалкілювання/деметилування, наприклад, при відомих умовах.

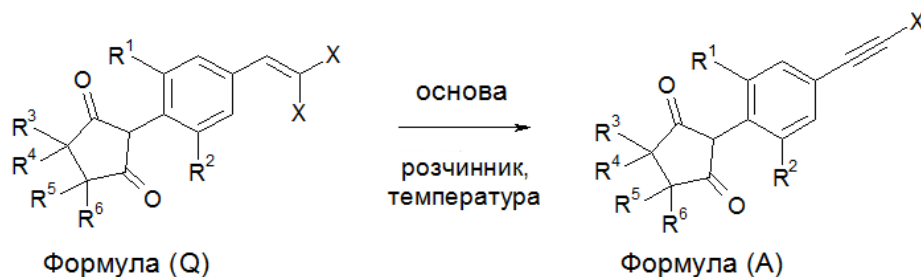
Сполуку формули (L) можна одержати зі сполуки формули (G) із застосуванням методик, подібних до відмічених раніше.



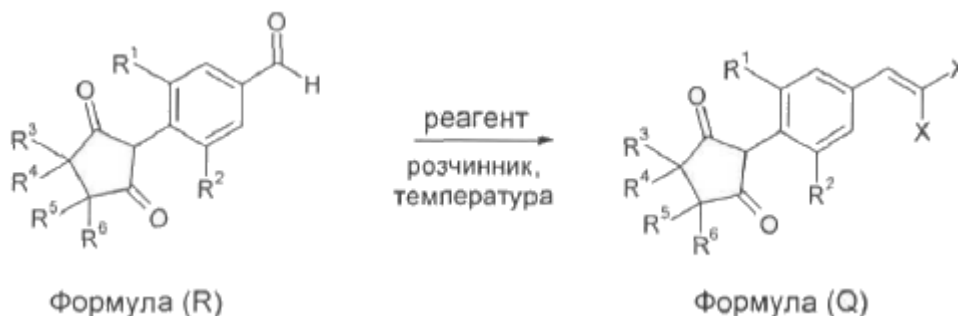
5 Сполуку формули (A), де X являє собою хлор, можна одержати зі сполуки формули (L), за допомогою сполуки формули (O) або сполуки формули (P) (де R'' являє собою C₁-C₄алкіл), при умовах, аналогічних таким, описаним раніше.



10 Сполуку формули (A), де X являє собою хлор, також можна одержати зі сполуки формули (Q) при умовах, подібних до описаних для перетворення сполуки формули (K) на сполуку формули (D).



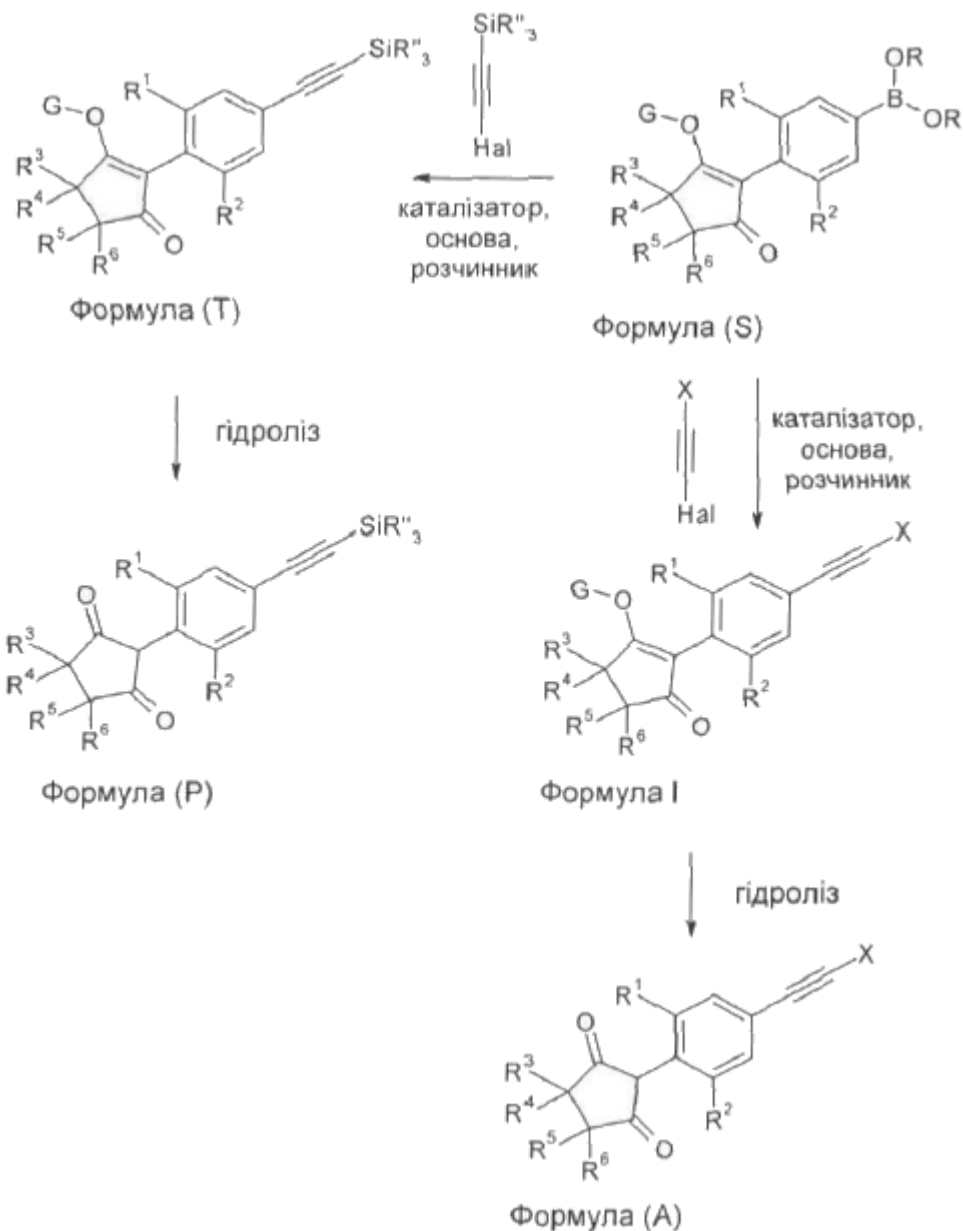
Сполуку формули (Q), де X являє собою хлор, можна одержати з альдегіду формули (R) шляхом обробки трифенілфосфіном в присутності чотирихлористого вуглецю в прийнятному розчиннику при прийнятній температурі. Чотирихлористий вуглець вибирають таким чином, щоб одержати необхідний дихлоралкен, при цьому подібні реакції є відомими в літературі (див.,
 5 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 and F. Gavina, S. V. Luis, P. Ferrer, A. M. Costero, J. A. Marco, Journal of Chemical Research, Synopses (1986), (9), 330-1).



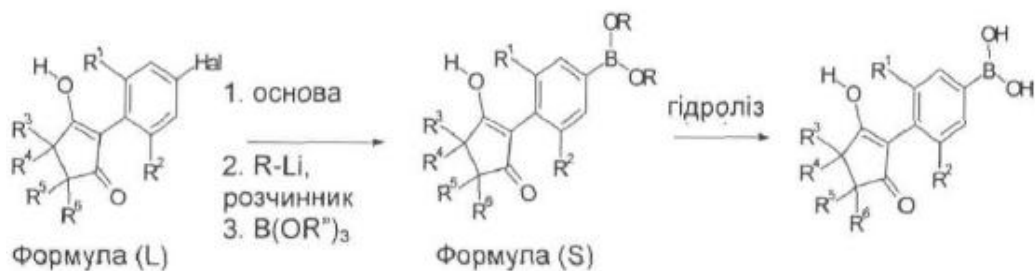
Сполуку формули (R) можна одержати шляхом формілювання сполуки формули (L) (де Hal являє собою хлор, бром або йод, переважно бром або йод). Прийнятні умови для здійснення формілювання арилгалогенідів є відомими і включають, наприклад, обробку арилгалогенідів
 15 прийнятим металорганічним реагентом (таким як ізопропілмагнію хлорид, н-бутиллітій, втор-бутиллітій або трет-бутиллітій) або обробку прийнятим лужним металом або лужноземельним металом (таким як літій або магній) в прийнятному розчиннику (такому як діетиловий ефір, диметоксіетан або тетрагідрофуран). Одержаний реагент арилметалу тоді реагує з прийнятим формілюючим засобом, таким як N,N-диметилформамід або N-формілморфолін. В якості
 20 альтернативи, сполуку формули (R) можна одержати зі сполуки формули (L) (де Hal може також являти собою псевдогалоген, такий як трифлат) шляхом обробки карбонілюючим засобом (таким як монооксид вуглецю) в присутності прийнятої каталітичної системи, основи і відновлюючого засобу (див., наприклад, L. Ashfield and C. Barnard, Org. Process Res. Dev., 11
 25 (1), 39-43, 2007).



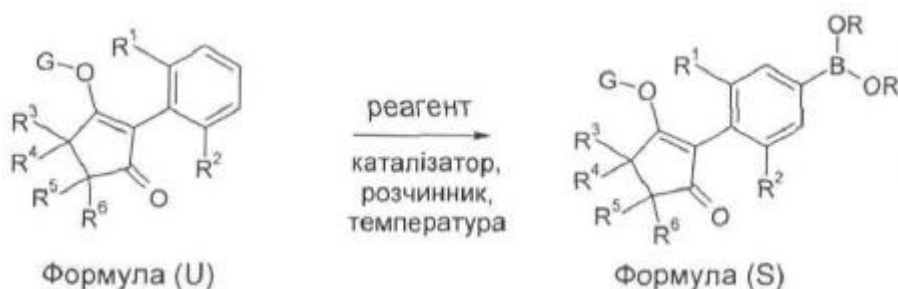
В альтернативному підході сполуку формули I, де X являє собою метил, а G являє собою переважно метил або етил, можна одержати з боронової кислоти або боронового складного ефіру формули (S) (як показано нижче) шляхом обробки 1-бром-1-пропіном або 1-йод-1-пропіном в присутності прийнятої каталітичної системи, прийнятої основи, прийнятого розчинника при прийнятній температурі. Подібні реакції є відомими в літературі, а переважні умови включають реакцію сполуки формули (S) з 1-йодпропіном в присутності 0,005-25% хлориду палладію (II) (відносно сполуки формули (S)) і 1-10 еквівалентів карбонату калію в суміші толуолу, води і 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. Сполуку формули (T), де G являє собою переважно метил або етил, а R' являє собою C₁-C₄алкіл, можна одержати при аналогічних умовах із застосуванням 1-бром-2-(триметилсиліл)ацетилену або 1-йод-2-(триметилсиліл)ацетилену в якості партнера зв'язування. Сполуки формули (A) і (P) можна
 40 одержати із сполук формули I і (T), відповідно, шляхом гідролізу енольного ефіру.



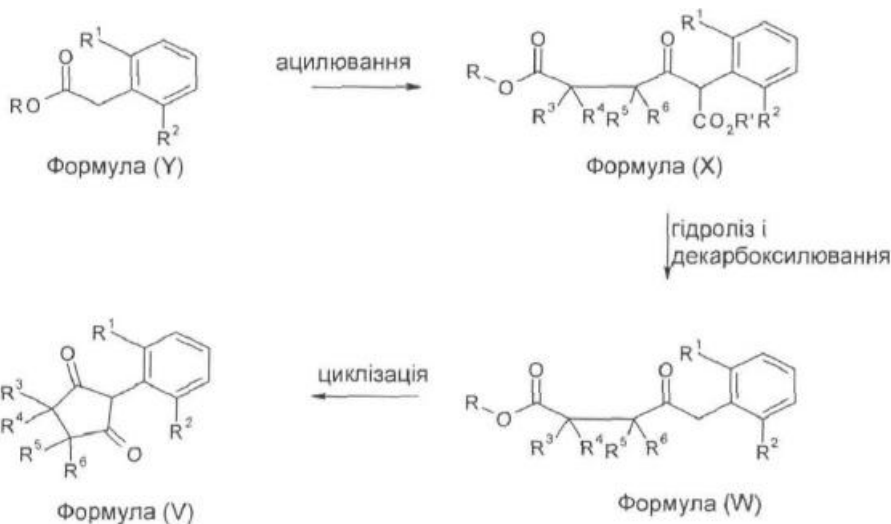
В одному підході сполуку формули (S) можна одержати зі сполуки формули (L) (де Hal переважно являє собою йод або бром) шляхом обробки прийнятною основою (такою як гідрид натрію, гідрид калію або ізопропілмагнію хлорид) в прийнятному розчиннику (такому як тетрагідрофуран або діетиловий ефір) з наступною 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) і з наступною обробкою триалкілборатом, $B(OR'')_3$, (переважно триметилборатом) з одержанням відповідного боронатного складного ефіру формули (S).



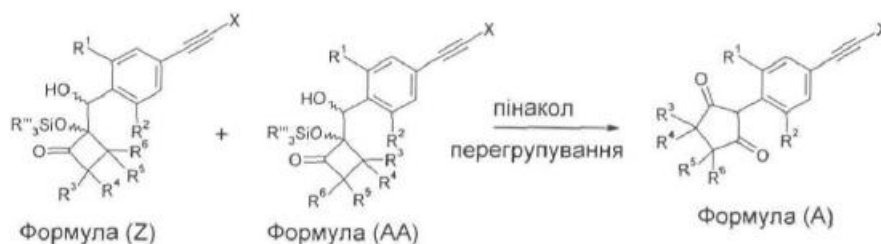
В альтернативному підході сполуку формули (S) можна одержати зі сполуки формули (U), де G являє собою переважно метил або етил, шляхом борилювання C-H прийнятним борилюючим засобом з прийнятною каталітичною системою в прийнятному розчиннику при прийнятній температурі. Прийнятні каталізатори включають димер 1,5-циклооктадієн)(метоксі)іридій (I) в комбінації з 4,4'-ди-трет-бутил-2,2'-дипіридил, при цьому прийнятні борилюючі засоби включають біс(пінаcolato)дибор або пінаколборан, а прийнятні розчинники включають гексан, октан, тетрагідрофуран і метил-трет-бутиловий ефір. Подібні приклади відомі в літературі (див., наприклад, J. F. Hartwig, Chemical Society Reviews (2011), 40(4), 1992-2002 і T. Ishiyama, N. Miyaoura, Pure and Applied Chemistry (2006), 78(7), 1369-1375). Переважні умови включають обробку сполуки формули (U) 0,05-10% димеру 1,5-циклооктадієн)(метоксі)іридій (I) (відносно сполуки формули (U)), 0,05-10% 4,4'-ди-трет-бутил-2,2'-дипіридилу (відносно сполуки формули (U)) і 1-2 еквівалентами біс(пінаcolato)дибору (відносно сполуки формули (U)) в метил-трет-бутиловому ефірі при температурі в діапазоні 50 °C-150 °C, необов'язково при мікрохвильовому випромінюванні, як описано P. Harrisson, J. Morris, T. B. Marder, P. G. Steel, Organic Letters (2009), 11(16), 3586-3589.



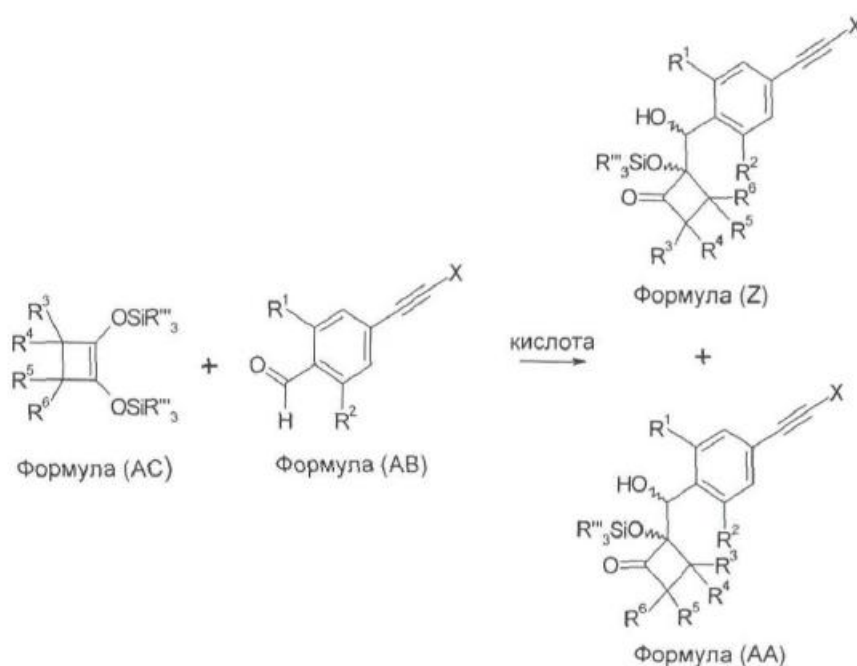
Сполуки формули (U) можна одержати із сполук формули (W) із застосуванням подібних методик, описаних вище, виходячи із сполук формули (Y), які є відомими сполуками.



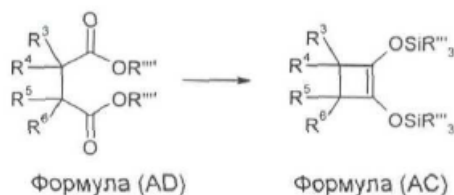
Додатково сполуку формули (A), де X являє собою метил, можна одержати шляхом перегрупування пінаколу сполуки формули (Z) або сполуки формули (AA), де X являє собою метил, а R''' являє собою C₁-C₄алкіл (переважно метил), в протонуваних умовах або умовах з кислотами Льюїса (див., наприклад, Eberhardt, U. et. al., Chem. Ber. (1983), 116(1), 119-35 і Wheeler, T. N. US4283348). Переважні умови включають реакцію сполуки формули (Z) або (AA) із трифтороцтовою кислотою при кімнатній температурі.



- Сполуку формули (Z) і сполуку формули (AA), де X являє собою метил, а R''' являє собою C₁-C₄алкіл (переважно метил), можна одержати шляхом обробки сполуки формули (AC) сполукою формули (AB) в присутності кислоти (такої як трифторид бору, хлорид титану або йодид магнію) необов'язково в прийнятному розчиннику (такому як дихлорметан) при температурі в діапазоні від -80 °C до 30 °C (див., наприклад, Li, W.-D. Z. and Zhang, X.-X., Org. Lett. (2002), 4(20), 3485-3488; Shimada, J. et al., J. Am. Chem. Soc. (1984), 106(6), 1759-73; Eberhardt, U. et. al., Chem. Ber. (1983), 116(1), 119-35 і Wheeler, T. N. US4283348). Сполука формули (AB), де X являє собою метил, є відомою або її можна одержати з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.



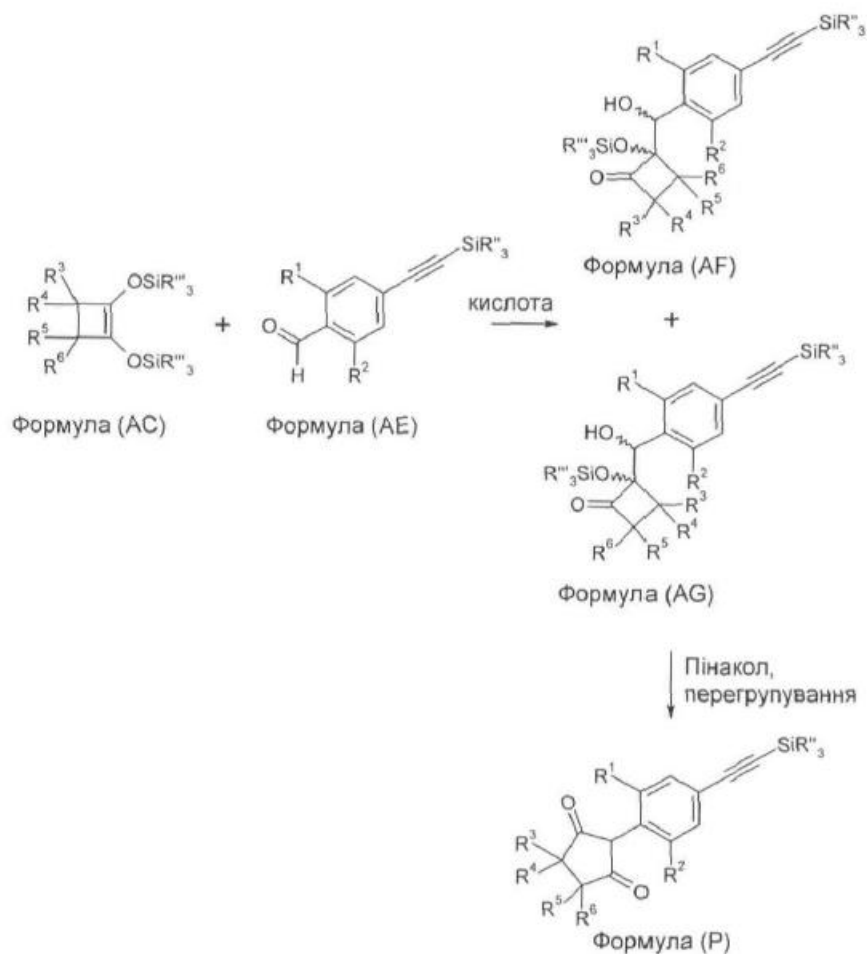
- Сполуки формули (AC), де R''' являє собою C₁-C₄алкіл (переважно метил), можна одержати із сполук формули (AD), де R''' являє собою алкільну групу (переважно метильну), в присутності хлор-три-C₁-C₄алкілсилілу і металу (переважно натрію) в прийнятному розчиннику (такому як толуол або діетиловий ефір) при температурі в діапазоні від 20 °C до 150 °C (див., наприклад, Blanchard, A. N. and Burnell, D. J., Tetrahedron Lett. (2001), 42(29), 4779-4781 і Salaun, J. et al., Tetrahedron (1989), 45(10), 3151-62).



- Сполуки формули (AD) є відомими сполуками або їх можна одержати з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.
- Аналогічно, сполуки формули (P) також можна одержати із сполук формули (AC), де R'''

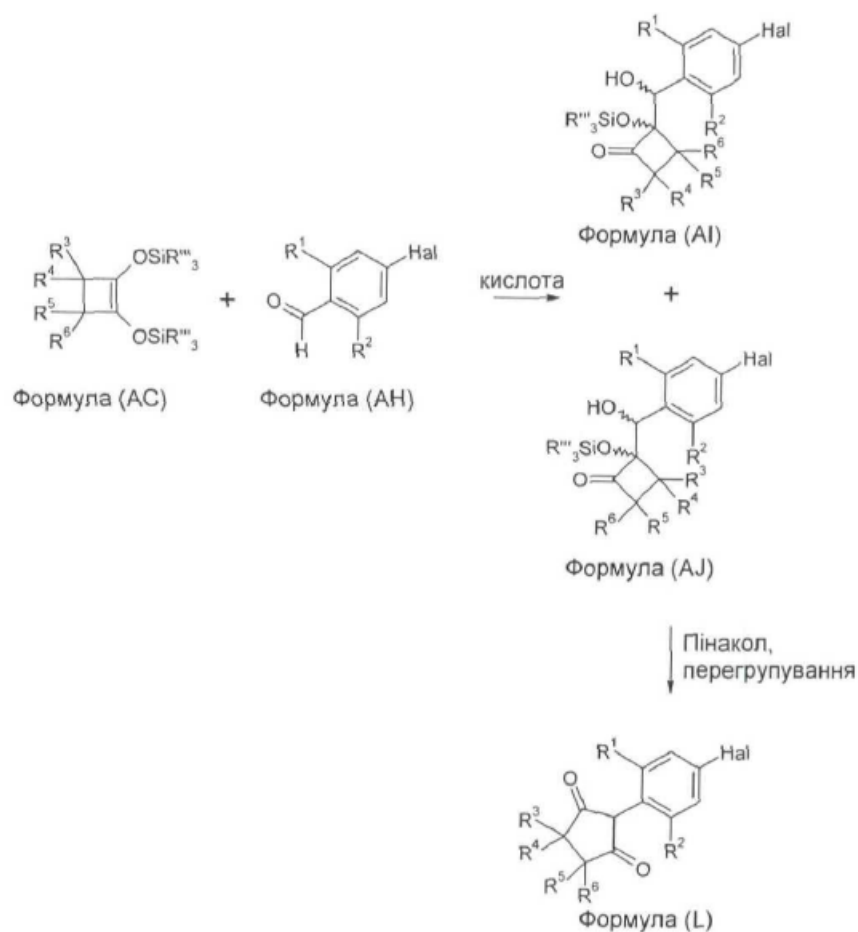
являє собою C_1 - C_4 алкіл (переважно метил), і сполук формули (AE), де R'' являє собою C_1 - C_4 алкіл (переважно метил), із застосуванням подібних методик і умов, описаних раніше. Сполуки формули (AE) є відомими або їх можна одержати з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.

5

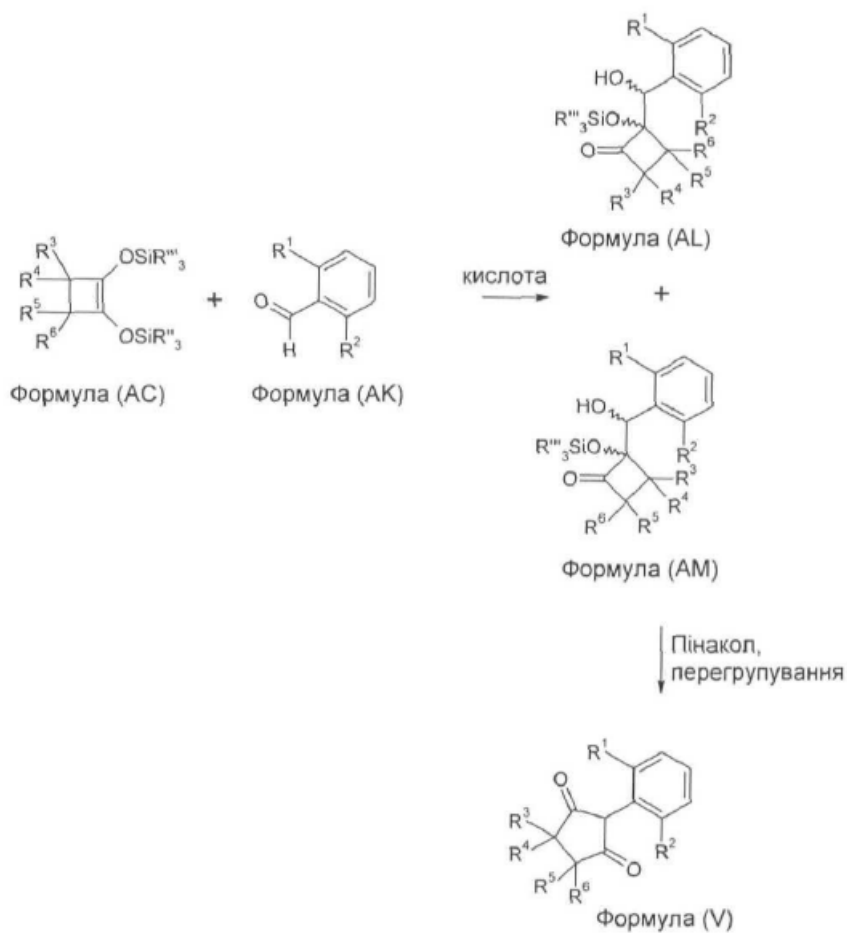


Аналогічно, сполуки формули (L) також можна одержати із сполук формули (AC), де R'' являє собою C_1 - C_4 алкіл (переважно метил), і галогенованих сполук формули (AH) із застосуванням подібних методик і умов, описаних раніше. Сполуки формули (AH) є відомими або їх можна одержати з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.

10

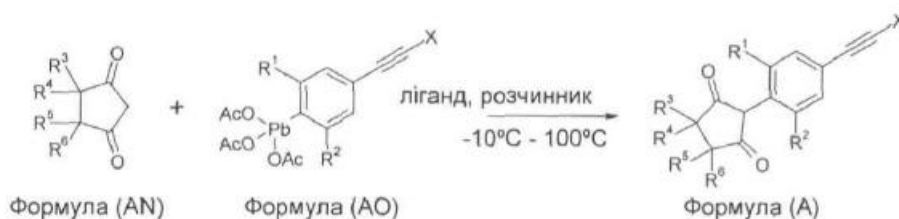


Крім того, сполуки формули (V) також можна одержати із сполук формули (AC), де R''' являє собою C_1 - C_4 алкіл (переважно метил), і сполук формули (AK) із застосуванням подібних методик і умов, описаних раніше. Сполуки формули (V) є відомими або їх можна одержати з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.



В додатковому підході сполуку формули (A), де X являє собою метил, можна одержати шляхом реакції сполуки формули (AN) з арил-свинець-трикарбоксилатом в присутності прийнятного ліганду і в прийнятному розчиннику. Подібні реакції описані в літературі (див.,

5 наприклад, M. Muehlebach et al., WO08/071405; 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 (AO). переважно ліганд являє собою азотовмісний гетероцикл, такий як N,N-диметиламінопіридин, 1,10-фенантролін-піридин, біпіридин або імідазол, при цьому переважно застосовують від одного до десяти еквівалентів ліганду відносно сполуки формули (AN). Найбільш переважно ліганд являє собою N,N-диметиламінопіридин. Розчинник переважно являє собою хлороформ, дихлорметан або толуол, найбільш переважно хлороформ або суміш хлороформу і толуолу. Переважно реакцію проводять при температурі від -10°C до 100°C , найбільш переважно при $40-90^\circ\text{C}$).



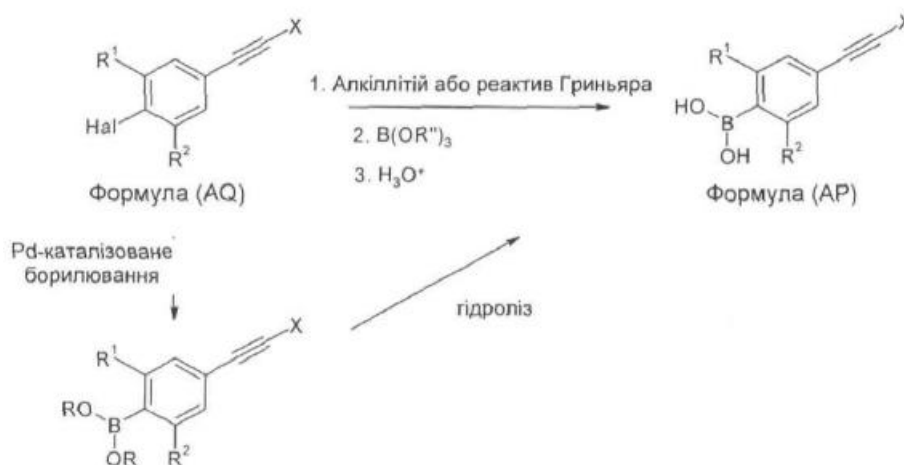
Сполуки формули (AN) є відомими сполуками або їх можна одержати з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.

20 Сполуку формули (AO), де X являє собою метил, можна одержати зі сполуки формули (AP) шляхом обробки тетраацетатом свинцю в прийнятному розчиннику (наприклад, хлороформі) при $25^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$ (переважно $25-50^\circ\text{C}$) і необов'язково в присутності каталізатора, такого як діацетат ртуті, згідно із методиками, 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).

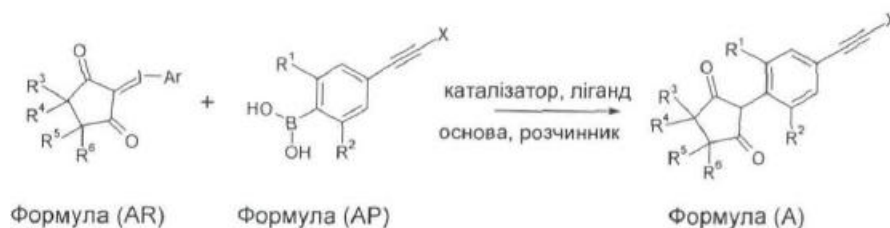


- 5 Арилборонову кислоту формули (AP), де X являє собою метил, можна одержати з арилгалогеніду формули (AQ), де X являє собою метил, а Hal являє собою бром або йод, за допомогою відомих способів (див., наприклад, W. Thompson and J. Gaudino, J. Org. Chem., (1984), 49, 5237-5243 і R. Hawkins et al., J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 3053-3059). Таким чином, арилгалогенід формули (AQ) можна обробляти галогенідом алкіллітію або алкілмагнію при
- 10 низькій температурі, при цьому одержаному реагенту арилмагнію або ариллітію дозволяють прореагувати з триалкілборатом B(OR'')₃, переважно триметилборатом, з одержанням арилдіалкілборату, який можна гідролізувати до бажаної боронової кислоти формули (AP) в кислотних умовах. В якості альтернативи, аналогічного загального перетворення сполуки (AQ) на сполуку (AP) можна досягнути за допомогою реакції борилування, яку каталізують за
- 15 допомогою палладію при відомих умовах із застосуванням відомих реагентів (див., наприклад, T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, J. Org. Chem. (1995), 60, 7508-7501; і K. L. Billingsley, T. E. Barder, S. L. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. (2007), 46, 5359-5363) з подальшим гідролізом проміжного боронатного складного ефіру.



20

- В альтернативному підході сполуку формули (A), де X являє собою метил, можна одержати за допомогою реакції сполуки формули (AR), де Ar являє собою арильний фрагмент (переважно феніл), з арилбороновою кислотою формули (AP) в присутності прийнятного палладієвого
- 25 каталізатора, прийнятної основи, необов'язково в присутності прийнятного ліганду або добавки в прийнятному розчиннику.

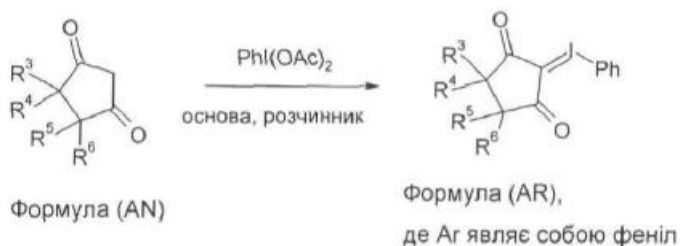


30

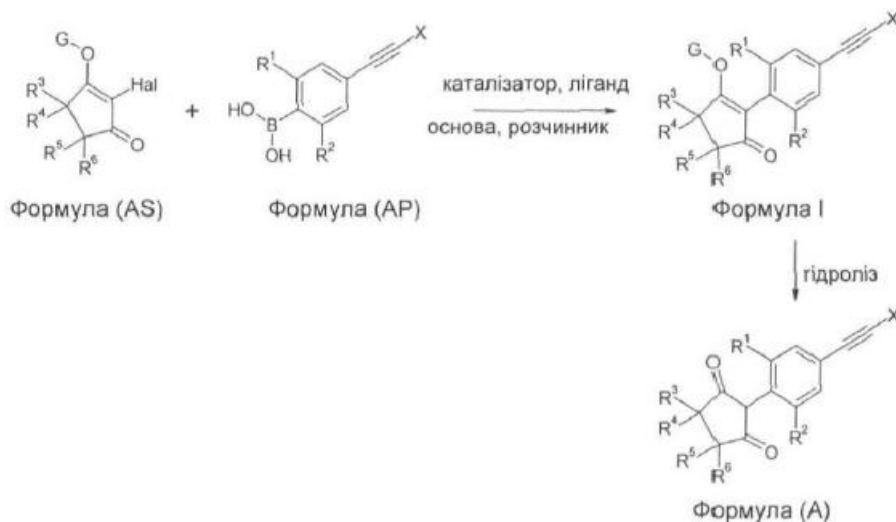
Прийнятні палладієві каталізатори включають, наприклад, дигалогеніди палладію (II), ацетат палладію (II) і сульфат палладію (II), і переважно являють собою ацетат палладію (II). Прийнятні ліганди включають трифенілфосфін, трициклопентилфосфін, трициклогексилфосфін, 2-дициклогексилфосфіно-2',6'-диметоксифеніл, 2-дициклогексилфосфіно-2',4',6'-

триізопропілбіфеніл, 1,1'-біс(дифенілфосфіно)ферроцен і 1,2-біс(дифенілфосфіно)етан. Реакцію також можна здійснювати в присутності інших добавок, таких як солі тетракіламонію, наприклад, тетрабутиламонію бромід. Прийнятні основи включають гідроксиди лужного металу, зокрема, гідроксид літію. Прийнятний розчинник являє собою водний 1,2-диметоксіетан.

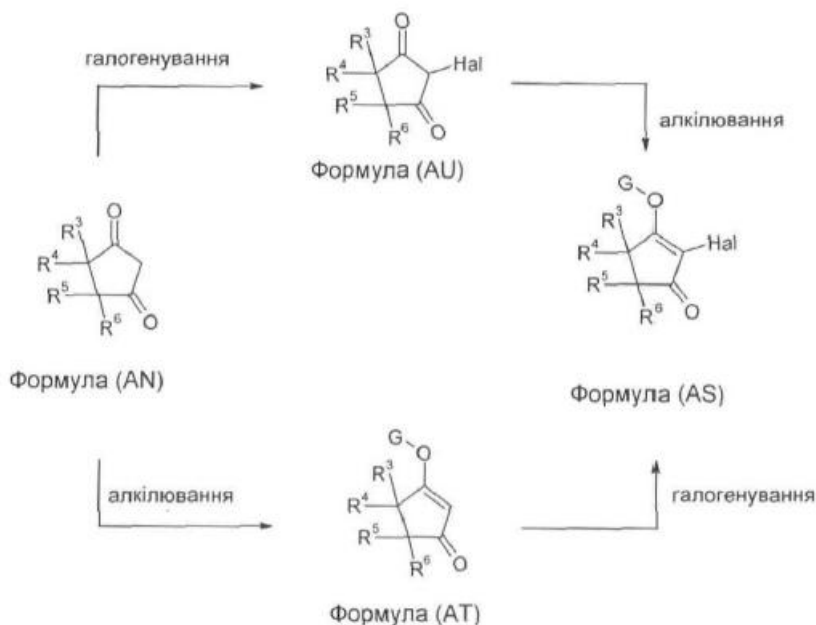
- 5 Сполуку формули (AR), де Ag являє собою феніл, можна одержати зі сполуки формули (AN) шляхом обробки реагентом гіпервалентного йоду, таким як (діацетокси)йодбензол або йодосилбензол, і основою, такою як водний карбонат натрію, гідроксид літію або гідроксид натрію, в розчиннику, такому як вода або водний розчин спирту, такий як водний етанол, згідно з методикою 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.



- 15 У додатковому підході сполуку формули I (де X являє собою метил, а G являє собою переважно метил або етил) можна одержати шляхом реакції сполуки формули (AS) (де G являє собою переважно C₁₋₄алкіл, а Hal являє собою галоген, переважно бром або йод) з арилбороною кислотою формули (AP) в присутності прийнятного палладієвого каталізатора (наприклад 0,001-50% ацетату палладію (II) відносно сполуки (AS)) і основи (наприклад 1-10 еквівалентів фосфату калію відносно сполуки (AS)), а також переважно в присутності
- 20 прийнятного ліганду (наприклад, 0,001-50% (2-дициклогексилфосфіно)-2',6'-диметоксибіфенілу відносно сполуки (AS)) і в прийнятному розчиннику (наприклад толуолі), переважно в діапазоні температур від 25 °C до 200 °C. Подібні поєднання відомі в літературі (див., наприклад, Y. Song, B. Kim and J.-N. Neo, *Tetrahedron Letters* (2005), 46 (36), 5987-5990). Сполуку формули I можна перетворювати на сполуку формули (A) шляхом гідролізу при відомих умовах.



- 30 Сполуку формули (AS) можна одержати шляхом галогенування сполуки формули (AN) з наступною реакцією одержаного галогеніду формули (AU) з C₁-C₄алкілгалогенідом або три-C₁-C₄-алкілортоформіатом при відомих умовах, наприклад, за допомогою методик R. Shepherd and A. White (*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1987), 2153-2155) і Y.-L. Lin et al. (*Bioorg. Med. Chem.* (2002), 10, 685-690). В якості альтернативи, сполуку формули (AS) можна одержати шляхом реакції сполуки формули (AN) з C₁-C₄алкілгалогенідом або три-C₁-C₄-алкілортоформіатом і галогенування одержаного енольного ефіру формули (AT) при відомих умовах (див., наприклад,
- 35 Y. Song, B. Kim and J.-N. Neo, *Tetrahedron Letters* (2005), 46(36), 5987-5990).

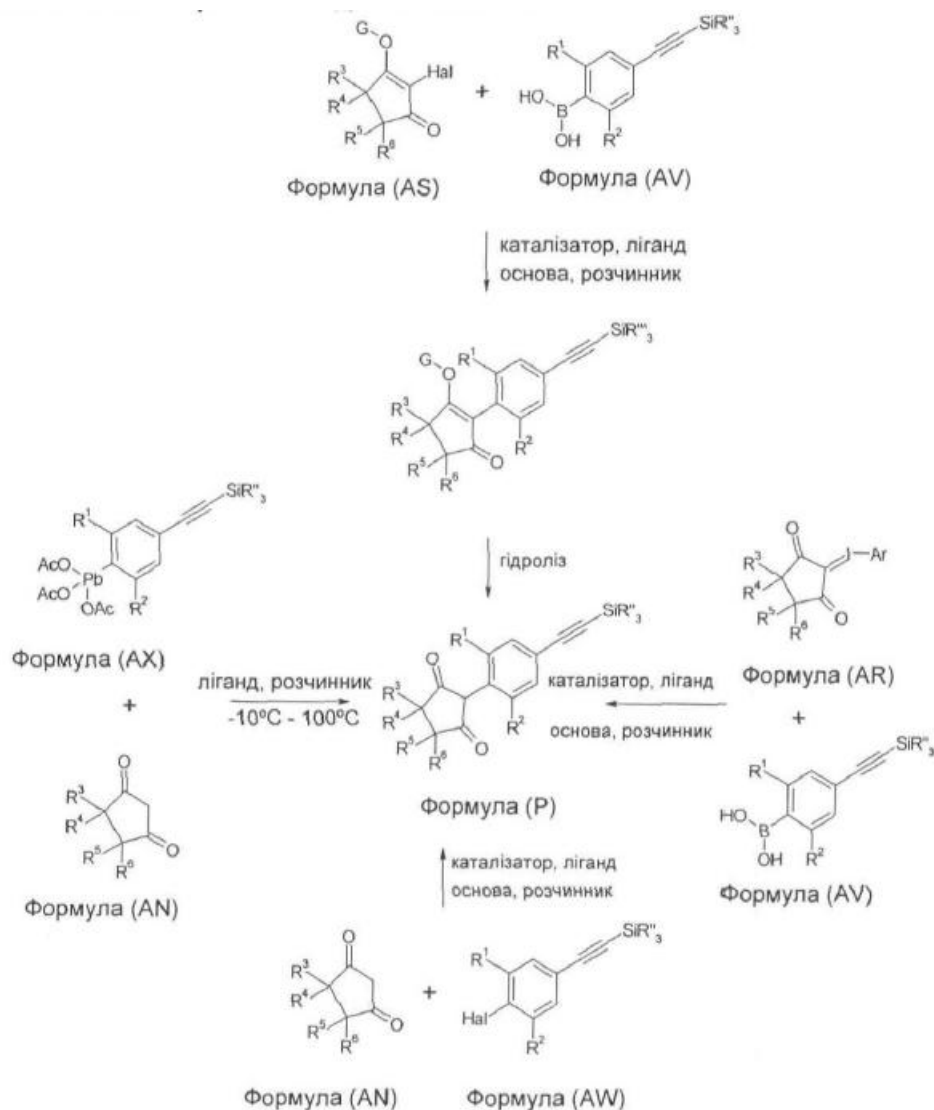


У додатковому підході сполуку формули (AN), де X являє собою метил, можна одержати шляхом реакції сполуки формули (Y) із сполукою формули (AQ) в присутності прийнятного палладієвого каталізатора (наприклад, 0,001-50% ацетату палладію (II) відносно сполуки (AN)) і основи (наприклад, 1-10 еквівалентів фосфату калію відносно сполуки (AN)) і переважно в присутності прийнятного ліганду (наприклад, 0,001-50% (2-дициклогексилфосфіно)-2',4',6'-триізопропілбіфенілу відносно сполуки (AN)), а також в прийнятному розчиннику (наприклад діоксані), переважно в діапазоні температур від 25 °С до 200 °С і необов'язково при мікрохвильовому нагріванні.



Подібні поєднання відомі в літературі (див., наприклад, S. Buchwald et al., J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370; B. Hong et al. WO 2005/000233). В якості альтернативи, сполуку формули (A) можна одержати шляхом реакції сполуки формули (AN) із сполукою формули (AQ) в присутності прийнятного мідного каталізатора (наприклад, 0,001-50% йодиду міді (I) відносно сполуки (AN)) і основи (наприклад, 1-10 еквівалентів карбонату цезію відносно сполуки (AN)) і переважно в присутності прийнятного ліганду (наприклад, 0,001-50% L-проліну відносно сполуки (AN)), а також в прийнятному розчиннику (наприклад, диметилсульфоксиді), переважно в діапазоні температур від 25 °С до 200 °С. Подібні поєднання відомі в літературі (див., наприклад, Y. Jiang et al., Synlett, (2005), 18, 2731-2734, і X. Xie et al., Organic Letters (2005), 7(21), 4693-4695).

Аналогічно сполуку формули (P) також можна одержати із застосуванням подібних способів, описаних раніше, виходячи із сполук (AV), (AW) и (AX), які є відомими або їх можна одержати з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.

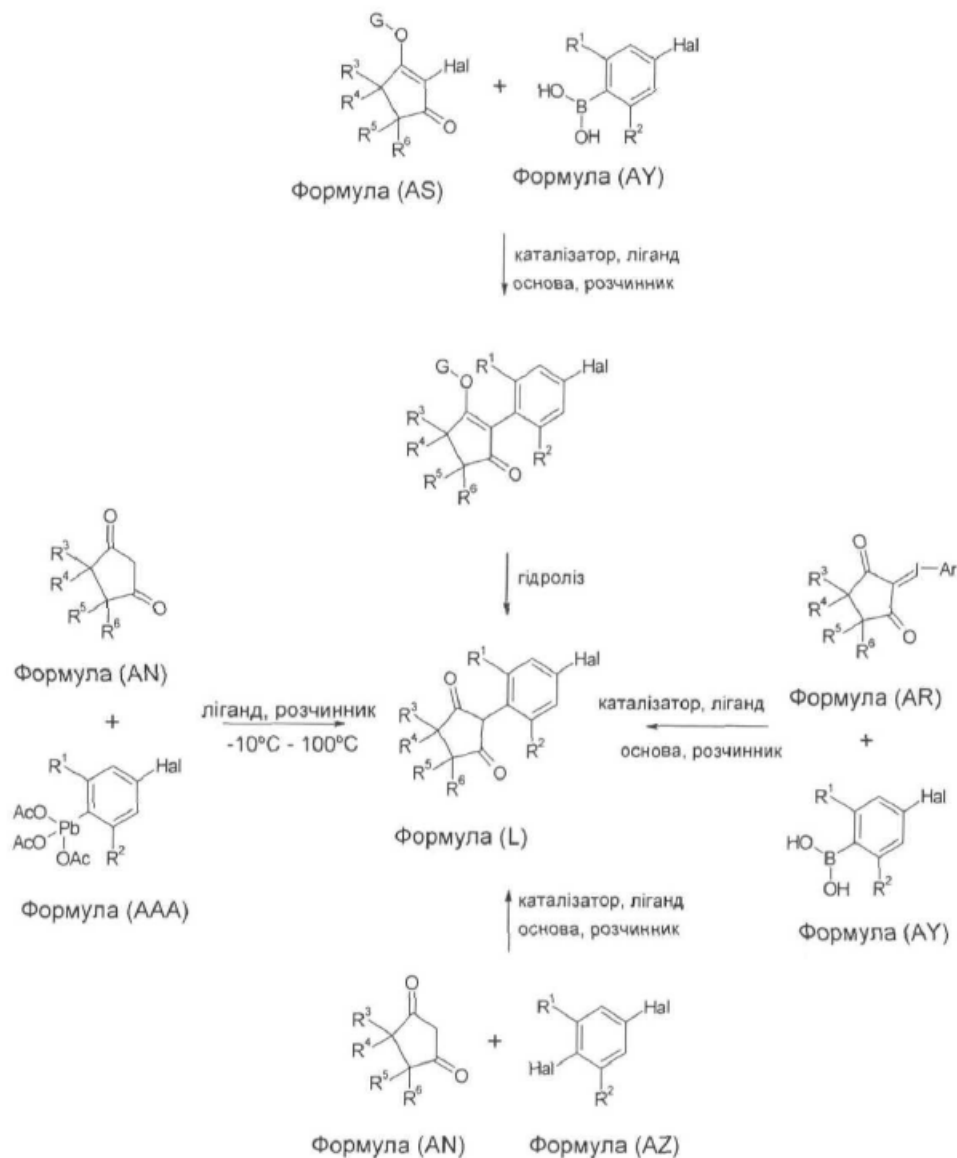


Аналогічно сполуку формули (L) також можна одержати із застосуванням подібних способів, описаних раніше, виходячи із сполук (AY), (AZ) і (AAA), які є відомими або їх можна одержати з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.

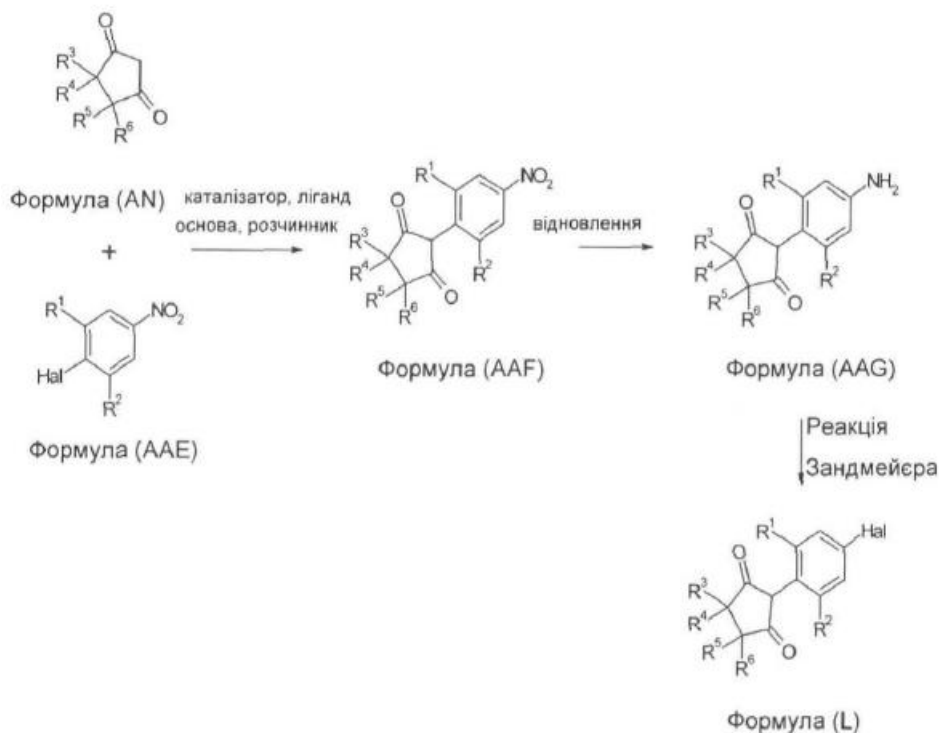
5

Крім того, сполуку формули (V) також можна одержати із застосуванням подібних способів, описаних раніше, виходячи із сполук (AAB), (AAC) і (AAD), які є відомими або які можна одержати з відомих реагентів із застосуванням відомих способів.

10



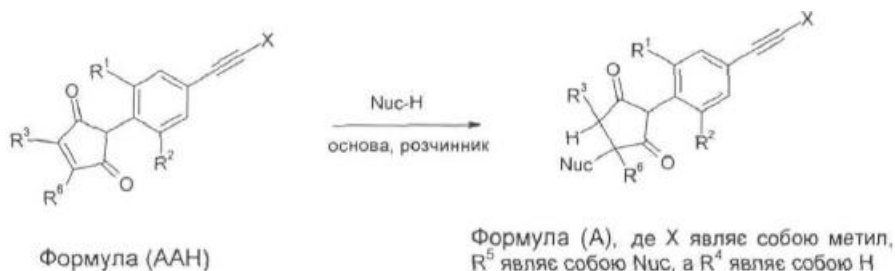
Крім того, сполуку формули (L) можна одержати шляхом реакції сполуки формули (AN) з галогеннітробензолом формули (AAE) (при умовах, подібних до описаних для поєднання сполуки формули (AN) і сполуки формули (AQ) з одержанням сполуки формули (AAF)), з одержанням сполуки формули (AJ), яку тоді відновлюють при стандартних умовах (для подібного прикладу див. T. N. Wheeler, CA1113959). Анілін (AAG) тоді перетворюють на арилгалогенід (L) при умовах Зандмейєра (для подібного прикладу див. T. N. Wheeler, CA1113959).



- У додатковому підході сполуку формули (A), де X являє собою метил, можна одержати шляхом одержання похідної сполуки формули (AAH), яка являє собою сполуку формули I, де X являє собою метил, G являє собою водень, а R^4 і R^5 разом утворюють зв'язок. Сполуки формули (AAH) являють собою α, β -ненасичені циклічні діони і піддаються реакціям в присутності реагентів, відомих для здійснення перетворень α, β -ненасичених кетонів, з одержанням додаткових сполук формули (A).



- Наприклад, сполука формули (AAH), де X являє собою метил, може реагувати з прийнятим нуклеофілом Nuc-H необов'язково в присутності прийнятої основи і прийнятого розчинника з одержанням сполук формули (A), де X являє собою метил, а R^5 являє собою групу Nuc, одержану в результаті нуклеофільної атаки, і R^4 являє собою водень.



- Прийнятні нуклеофіли Nuc-H включають без обмеження необов'язково заміщені C_1 - C_6 алкілтіоли, необов'язково заміщені арилтіоли, необов'язково заміщені гетероарилтіоли, необов'язково заміщені C_1 - C_6 алкілові спирти і необов'язково заміщені C_3 - C_7 циклічні спирти (включно з C_3 - C_6 аліциклічними спиртами, 4-6-членними гетероциклічними спиртами, фенолами

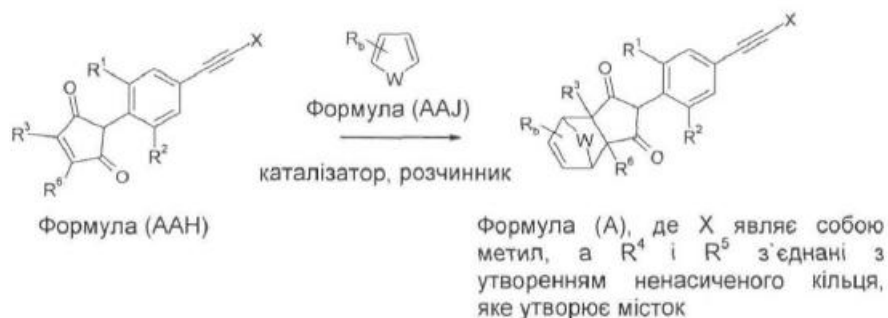
та гетероароматичними спиртами).

Сполука формули (AAH), де X являє собою метил, також буде брати участь в реакціях циклоприєднання при прийнятних умовах з одержанням додаткових сполук формули (A).

- Наприклад, сполука формули (AAH), де X являє собою метил, може реагувати з прийнятним 1,3-дієном формули (AAI), де R_a являє собою прийнятний замісник (такий як C_1 - C_4 алкіл, C_1 - C_4 алкокси або три- C_1 - C_4 алкілсилілокси), а n дорівнює 0, 1 або 2, при прийнятних умовах з одержанням сполуки формули (A), де R^4 і R^5 разом з атомами, до яких вони приєднані, утворюють ненасичене шестичленне кільце.



- Прийнятні 1,3-дієни включають 1,3-бутадієн (або еквівалент, наприклад 2,5-дигідротіофен-1,1-діоксид) і заміщені 1,3-бутадієни. Аналогічно сполука формули (AAH), де X являє собою метил, також може реагувати з циклічними дієнами формули (AAJ), такими як циклопентадієн (W являє собою $-CH_2-$, а R_b являє собою водень), заміщені циклопентадієни, циклогекса-1,3-дієн (W являє собою $-CH_2-CH_2-$, а R_b являє собою водень), заміщені циклопентадієни, фуран (W являє собою кисень, а R_b являє собою водень) і заміщені фурани.

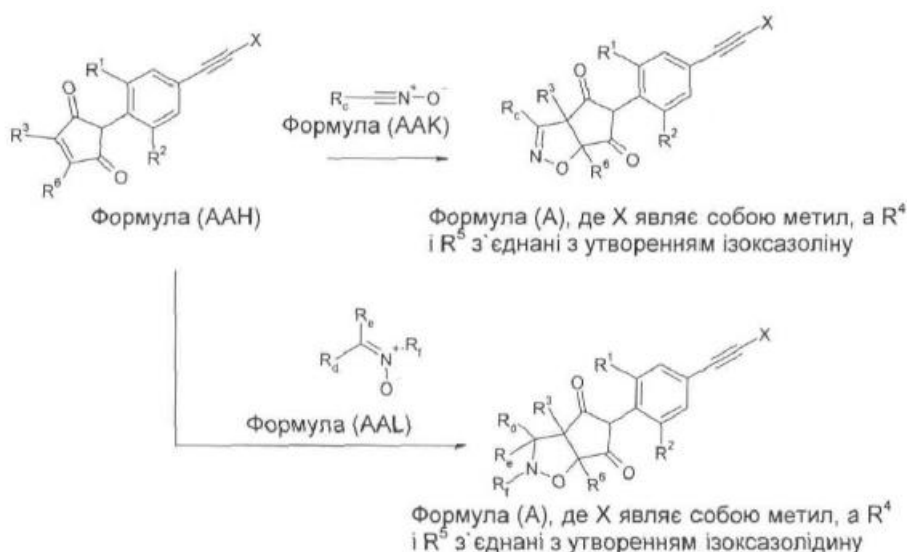


- Для спеціалістів у даній галузі техніки буде очевидно, що циклічні дієни формули (AAJ), які несуть велике різноманіття замісників R_b , піддаватимуться реакціям циклоприєднання зі сполукою формули (AAH) з одержанням нових сполук формули (A) при відповідних умовах (наприклад, в присутності або при відсутності каталізаторів на основі кислот Льюїса, таких як хлорид алюмінію, хлорид вісмуту (III), трифторметансульфонат вісмуту (III), трифторид бору, хлорид церію (III), трифторметансульфонат міді (I), діетилалюмінію хлорид, хлорид гафнію (IV), хлорид заліза (III), перхлорат літію, трифторметансульфонат літію, бромід магнію, йодид магнію, трифторметансульфонат скандію (III), хлорид олова (IV), хлорид титану (IV), ізопропоксид титану (IV), триметилалюміній, N-триметилсиліл-біс(трифторметансульфоніл)імід, триметилсилілтрифторметансульфонат, трифторметансульфонат ітербію (III), йодид цинку і хлорид цирконію (IV), а також в присутності або при відсутності розчинників, таких як хлороформ, дихлорметан, діетиловий ефір, етанол, метанол, перфторовані алкани, такі як перфторгексан, толуол, вода, і іонні рідини, такі як 1-бутил-3-метилімідазолію тетрафторборат і 1-бутил-3-метилімідазолію гексафторфосфат, і при нормальному атмосферному тиску або в умовах високого тиску), як описано, наприклад, G. Silvero et al., Tetrahedron (2005), 61, 7105-7111; I. Hemeon et al., Synlett, (2002), 11, 1815-1818; S. Otto and J. Engberts, Pure Appl. Chem. (2000), 72 (7), 1365-1372; R. Breslow, Acc. Chem. Res., (1991), 24 (6), 159-164; K. Hara et al., Org. Lett., (2005), 7 (25), 5621-5623; J. Augé et al., Synlett, (2000), 6, 877-879; B. Garrigues and A. Oussaid, J. Organometallic Chem., (1989), 585, 253-255; B. Mathieu and L. Ghosez, Tetrahedron Lett., (1997), 38 (31), 5497-5500; M. Ordoñez et al., Tetrahedron Asymmetry, (1996), 7 (9), 2675-2686; S. Kobayashi et al., Tetrahedron Lett., (1993), 34 (23), 3755-3758; C. Cativiela et al., U. Pindur et al., Chem. Rev., (1993), 93, 741-761; Tetrahedron, (1992), 48 (31), 6467-6476; J. Aubé et al., J.

Am. Chem. Soc., (1992), 114, 5466-5467; S. Danishefsky and M. Bednarski, Tetrahedron Lett., (1985), 26 (21), 2507-2508 и ссылки в нем); Q. Chu, W. Zhang and D. Curran, Tetrahedron Lett., (2006), 47, 9287-9290; K. Ishihara and K. Nakano, J. Am. Chem. Soc., (2005), 127 (30), 10504-10505; i A. Northrup and D. MacMillan, (2002), J. Am. Chem. Soc., 124 (11), 2458-2460).

5 За допомогою реакції сполук формули (AAH) зі сполуками формули (AAI) або зі сполуками формули (AAJ) забезпечують сполуки формули (A), де R^4 і R^5 з'єднані з утворенням ненасиченого кільця. Такі сполуки являють собою алкени, які можуть піддаватися реакціям, типовим для алкенів (наприклад відновлення, галогенування або перехресного поєднання), з одержанням додаткових сполук формули (A).

10 Сполука формули (AAH), де X являє собою метил, може також виступати в якості дипольарофіла і буде, таким чином, піддаватися реакціям циклоприєднання в діапазоні 3+2 з прийнятними біполярними реагентами при прийнятних умовах. Наприклад, сполука формули (AAH) може реагувати з нітрилоксидом формули (AAK), де R_c являє собою прийнятний замісник (наприклад C_1 - C_4 алкіл або арил), або з нітроном формули (AAL), де R_e , R_f і R_g являють собою прийнятні замісники (наприклад, водень або C_1 - C_4 алкіл) при відповідних умовах з одержанням додаткових сполук формули (A), де R^4 і R^5 разом з атомами, до яких вони приєднані, утворюють ізоксазолінове або ізоксазолідинове кільце, відповідно.



20

Прийнятні умови для здійснення циклоприєднання 3+2 описані, наприклад, L. Deng and Y. Hu, Synth. Commun. (2007), 37, 157-163; E. Kantorowski et al., J. Org. Chem., (1998), 63, 5272-5274; i V. Jäger and I. Müller, Tetrahedron (1985), 41 (17), 3519-3528.

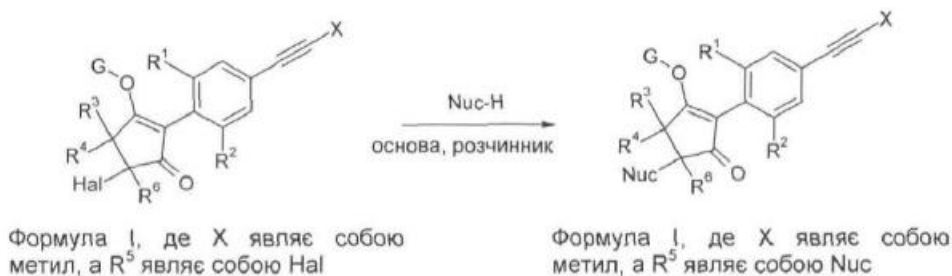
25 У додатковому підході сполуку формули (A), де X являє собою метил, а R^5 являє собою Nuc (причому Nuc визначений вище), можна одержати шляхом гідролізу сполуки формули I, де G являє собою C_1 - C_4 алкіл, при кислотних умовах.



30

Сполуку формули I (де X являє собою метил, G являє собою C_1 - C_4 алкіл, а R^5 являє собою Nuc) можна одержати зі сполуки формули I (де X являє собою метил, R^5 являє собою Hal, при цьому Hal являє собою хлор, бром або йод), шляхом обробки нуклеофілом Nuc-H необов'язково в присутності прийнятної основи і в прийнятному розчиннику. Прийнятні умови для здійснення реакцій нуклеофільного заміщення описані, наприклад, J. March, Advanced Organic Chemistry Third Edition, ed J. Wiley and Sons, 1985.

35

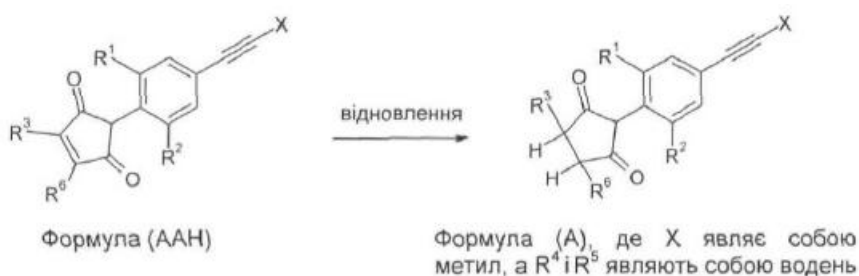


Сполуку формули I, де X являє собою метил, а R⁵ являє собою Hal, можна одержати зі
 5 сполуки формули I, де X являє собою метил, а R⁵ являє собою водень, шляхом галогенування.

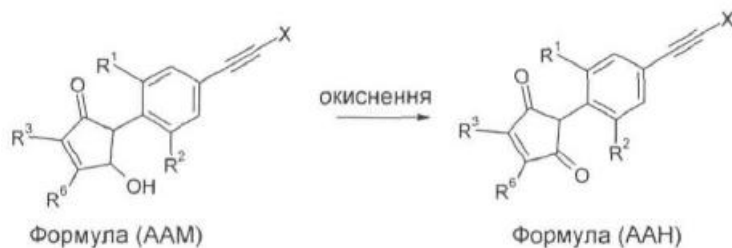


Наприклад, сполуку формули I, де X являє собою метил, Hal являє собою хлор, а G являє
 10 собою C₁-C₄алкіл, можна одержати шляхом реакції сполуки формули I, де X являє собою метил, а R⁵ являє собою водень, з хлоридом міді (II) і хлоридом літію згідно з методикою E. Kosower et al., J. Org. Chem., (1963), 28, 630. В якості альтернативи, сполуку формули (AM), де X являє собою метил, Hal являє собою бром, а G являє собою C₁-C₄алкіл, можна одержати шляхом
 15 обробки сполуки формули I, де R⁵ являє собою водень, дибутилборилтрифторметансульфонатом і N-бромсукцинімідом за допомогою способів, подібних до описаних P. Page et al., Tetrahedron (1995), 51 (4), 1285-1294).

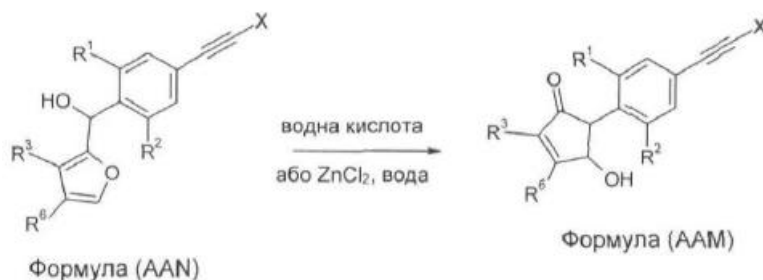
В якості альтернативи, сполуку формули (A), де X являє собою метил, а R⁴ і R⁵ являють
 20 собою водень, можна одержати шляхом відновлення сполуки формули (AAH) при умовах, які сумісні із субстратом, наприклад, в присутності боргідриду натрію і хлористої міді, як описано M. Narisada, I. Horibe, F. Watanabe and K. Takeda, Journal of Organic Chemistry (1989), 54(22), 5308-13.



Сполуку формули (AAH), де X являє собою метил, можна одержати шляхом окиснення
 25 сполуки формули (AAM) в прийнятному розчиннику, такому як толуол, ацетон, хлороформ, дихлорметан або 1,4-діоксан. Широкий діапазон окисників, прийнятних для здійснення даного перетворення, включає неорганічні окисники, такі як триоксид хрому, дихромат піридинію, діоксид марганцю і алкоксиди алюмінію, такі як ізопропоксид алюмінію, а також органічні
 30 окисники, такі як окисники на основі 2,3-дихлор-5,6-диціано-п-бензохінону і гіпервалентного йоду, такі як 1,1,1-трис(ацетилокси)-1,1-дигідро-1,2-бензйодоксол-3-(1H)-он (періодат Деса-Мартіна), при цьому прийнятні процедури описані, наприклад, K. Saito and H. Yamachika, US4371711, и G. Piancatelli et al., Tetrahedron (1978), 34, 2775. Застосування триоксиду хрому в суміші сірчаної кислоти і ацетону (реактив Джонса) є бажаним.

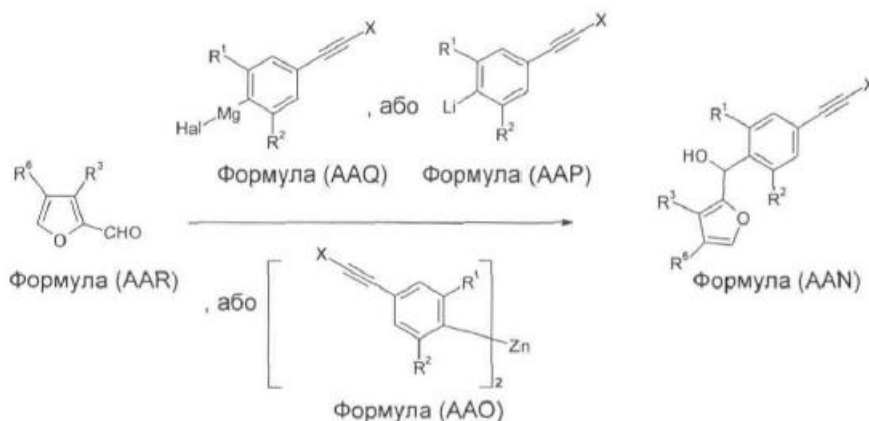


Сполуку формули (AAM), де X являє собою метил, можна одержати зі сполуки формули (AAN) шляхом обробки з прийнятним кислотним каталізатором в присутності води і



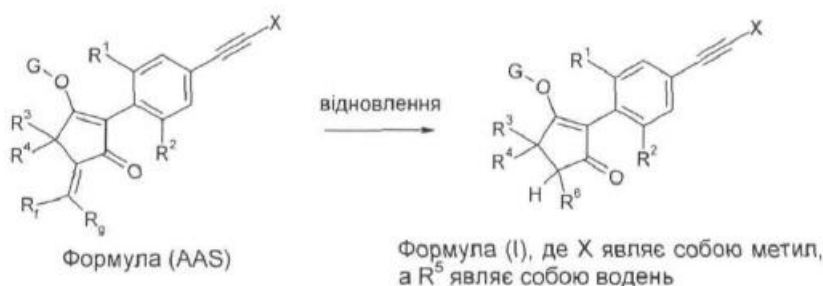
Наприклад, сполуку формули (AAN), де X являє собою метил, можна перетворювати на сполуку формули (AAM) в присутності водного розчину кислоти, такої як фосфорна кислота або поліфосфорна кислота, при умовах, описаних, наприклад К. Saito і Н. Yamachika, US4371711. В якості альтернативи сполуку формули (AAM), де X являє собою метил, можна одержати зі сполуки формули (AAN) шляхом перегрупування в присутності каталізатора на основі кислот Льюїса, таких як хлорид цинку, згідно із методикою G. Piancatelli et al., Tetrahedron, (1978), 34, 2775.

Сполуку формули (AAN), де X являє собою метил, можна одержати шляхом приєднання прийнятного металорганічного реагенту, такого як галогенід арилмагнію формули (AAQ), де X являє собою метил, а Hal являє собою галогенід, такий як хлорид, бромід або йодид, або реагенту ариллітій формули (AAP), або реагенту діарилцинк формули (AAO) до фуран-2-карбоксальдегіду формули (AAR) згідно з відомими методиками (див., наприклад, G. Panda et al., Tetrahedron Lett., (2005), 46, 3097).

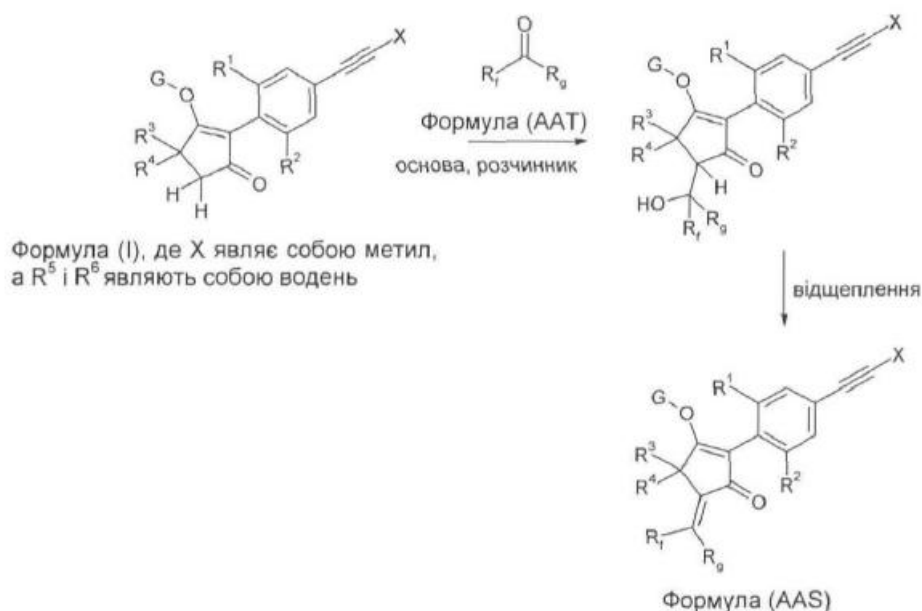


Металорганічні реагенти формули (AAQ), формули (AAP) і формули (AAO), де X являє собою метил, можна одержати за допомогою відомих способів зі сполуки формули (AQ).

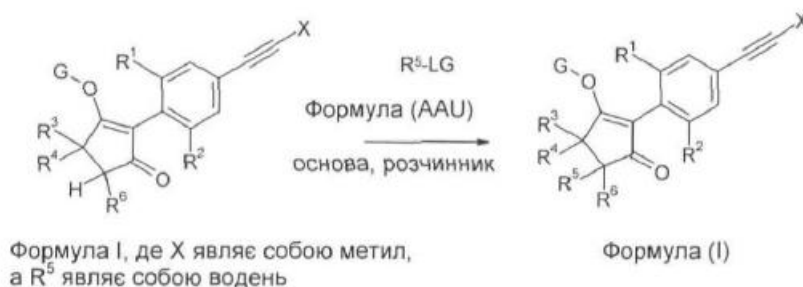
Додатково сполуку формули I, де X являє собою метил, а R⁵ являє собою водень, можна одержати шляхом відновлення сполуки формули (AAS), де R_f і R_g являють собою прийнятні замісники, при умовах, аналогічних описаним для перетворення сполуки формули (AAN) на сполуку формули (A), де X являє собою метил, а R⁴ і R⁵ являють собою водень.



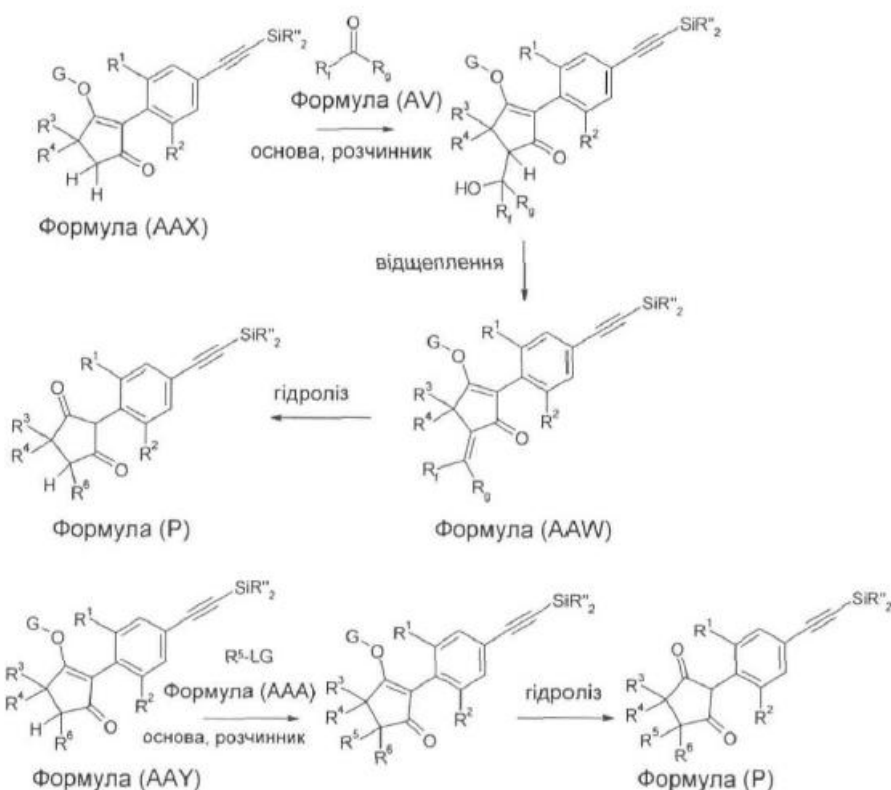
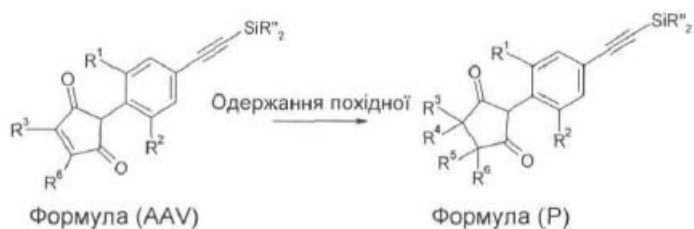
- Сполуку формули (AAS), де X являє собою метил, можна одержати, наприклад, зі сполуки формули I (де X являє собою метил, R⁵ і R⁶ являють собою водень, а G переважно являє собою метил) і сполуки формули (AAT) при основних умовах з подальшим відщепленням. Прийнятні основи включають діізопропіламід літію, натрію гексаметилдисилазид, трет-бутоксид калію, при цьому реакцію переважно проводять в прийнятному розчиннику (такому як тетрагідрофуран) при температурі в діапазоні від -80 °C до 30 °C (див., наприклад, Drege, E. et al. Tetrahedron Letters (2005), 46(42), 7263-7266 і Drege, E. et al., Eur. J. Org. Chem. (2006), (21), 4825-4840).
- Сполуки формули (AAT) є відомими сполуками або їх можна одержати з відомих сполук із застосуванням відомих способів.



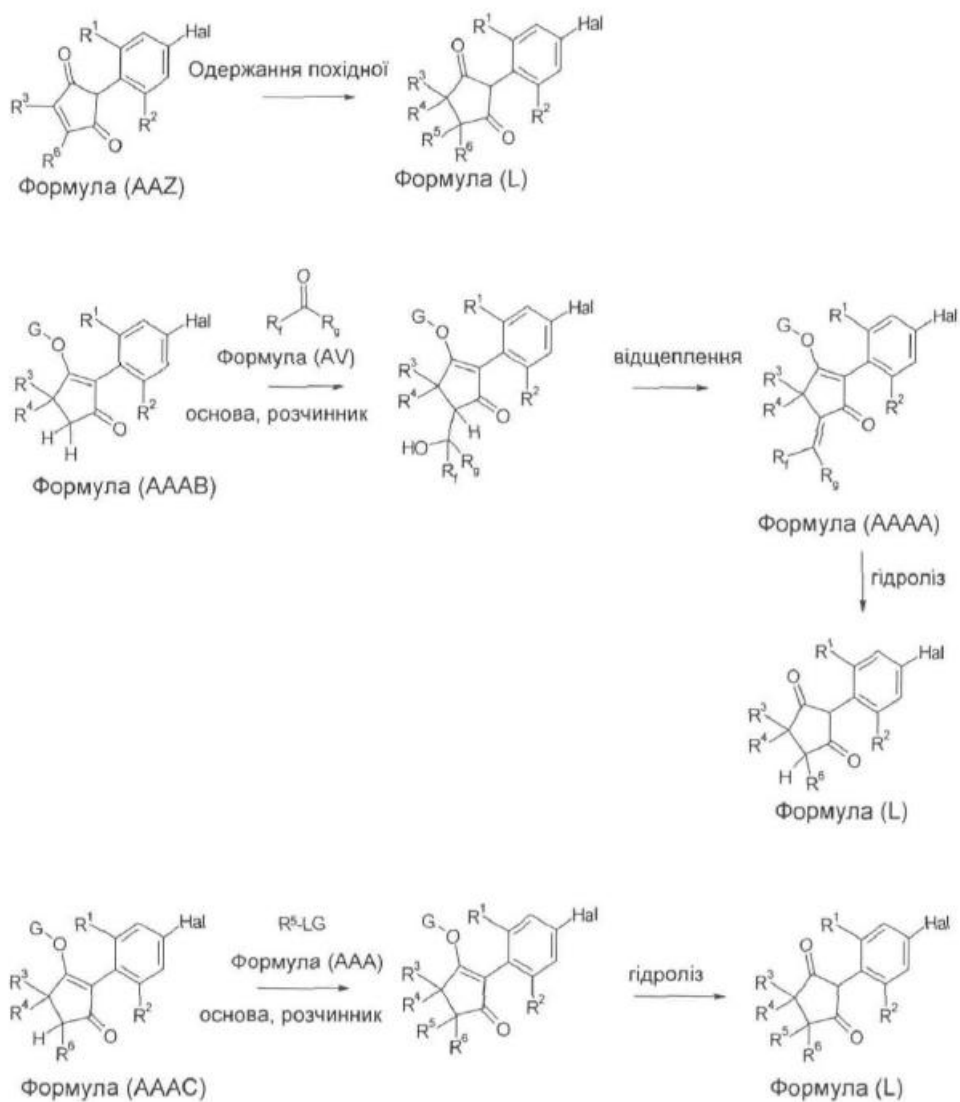
- Крім того, сполуки формули I, де X являє собою метил, можна одержати шляхом реакції сполук формули I (де X являє собою метил, R⁵ являє собою водень, а G переважно являє собою метил) зі сполуками формули (AAU), де LG являє собою групу, що відходить, таку як галоген (переважно йодид або бромід), або активований спирт (переважно мезилат, тозилат або трифлат), при основних умовах. Прийнятні основи включають діізопропіламід літію, гексаметилдисилазид натрію, трет-бутоксид калію, при цьому реакцію переважно проводять у прийнятному розчиннику (такому як тетрагідрофуран) при температурі в діапазоні від -80 °C до 30 °C. Подібні реакції описані Gulias, M. et al. Org. Lett. (2003), 5(11), 1975-1977. Сполуки формули (AAU) є відомими сполуками або їх можна одержати з відомих сполук із застосуванням відомих реагентів.



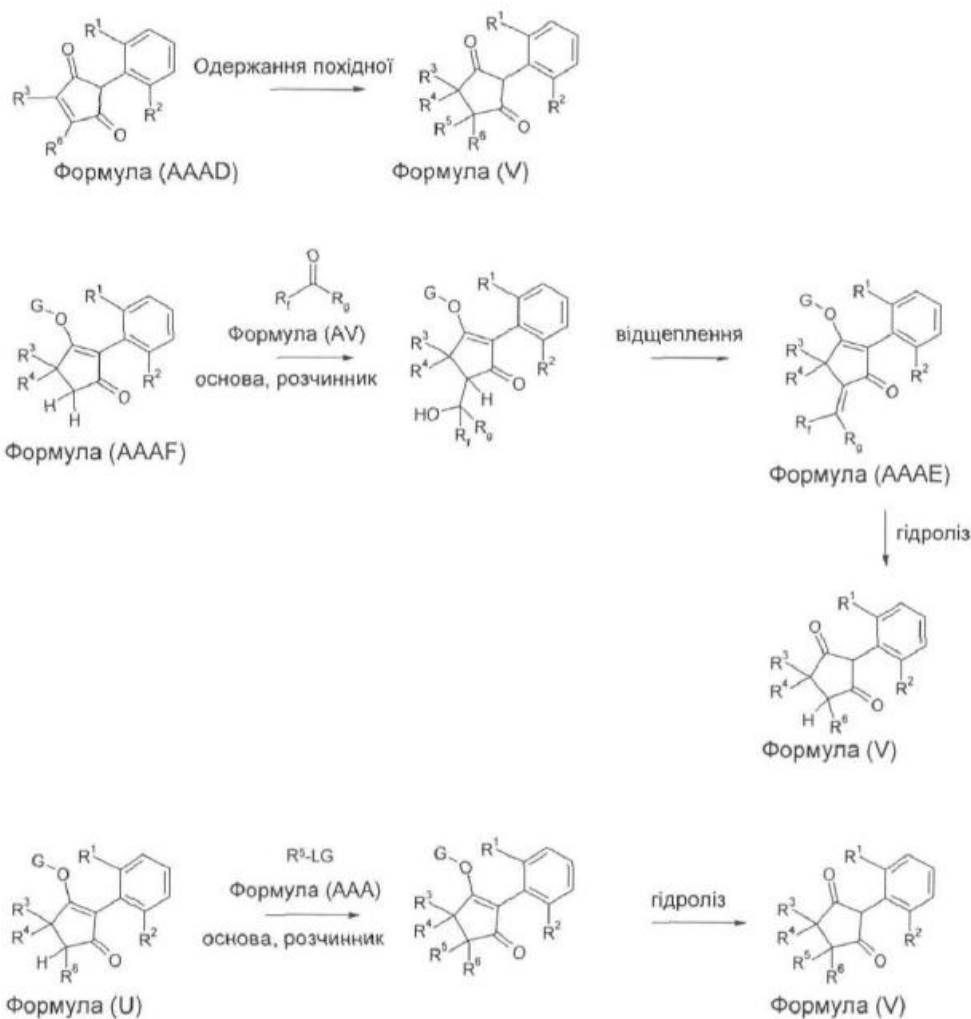
Із застосуванням подібного хімізму сполуку формули (P) можна одержати шляхом одержання похідної сполуки формули (AAV), сполуки формули (AAX) або сполуки формули (AAU). Сполуки формули (AAV), (AAX) і (AAU) можна одержати шляхами, аналогічними описаним раніше.



Аналогічним чином сполуку формули (P) можна одержати шляхом одержання похідної сполуки формули (AAZ), сполуки формули (AAAB) або сполуки формули (AAAC) із застосуванням подібного хімізму, який описаний вище. Сполуки формули (AAZ), (AAAB) і (AAAC) можна одержати шляхами, аналогічними описаним раніше.



І нарешті, із застосуванням подібного хімізму сполуку формули (V) можна одержати шляхом одержання похідної сполуки формули (AAD), сполуки формули (AAAF) або сполуки формули (U). Сполуки формули (AAAD), (AAAF) і (U) можна одержати шляхами, аналогічними описаним раніше.



Гербіцидні композиції

- В іншому аспекті даний винахід передбачає гербіцидну композицію, наприклад, для застосування в способі боротьби з бур'янами (наприклад, однодольними, такими як злакові бур'яни) в сільськогосподарських культурах корисних рослин, при цьому композиція містить сполуку формули (I), як визначено в даному документі (наприклад, її гербіцидно ефективну кількість), і практично інертну агрохімічно прийнятну речовину (наприклад, агрохімічно прийнятний носій, розріджувач і/або розчинник, агрохімічно прийнятний допоміжний засіб, агрохімічно прийнятний емульгатор/сурфактант/поверхнево-активну речовину і/або іншу агрохімічно прийнятну добавку).

- У додатковому аспекті даний винахід передбачає гербіцидну композицію, наприклад, для застосування у способі боротьби з бур'янами (наприклад, однодольними, такими як злакові бур'яни) в сільськогосподарських культурах корисних рослин, яка містить сполуку формули (I), як визначено в даному документі (наприклад, її гербіцидно ефективну кількість), і агрохімічно прийнятний носій, розріджувач і/або розчинник.

У всіх аспектах даного винаходу сполука формули (I) необов'язково присутня (наприклад, де хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятої солі.

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

Склади (гербіцидні композиції) можуть знаходитися в різних фізичних формах, наприклад, у

формі опудрювальних речовин, гелів, змочуваних порошків, покритих або просочених гранул для ручного або механічного розподілу на цільових ділянках, гранул, які диспергують у воді, водорозчинних гранул, емульгованих гранул, таблеток, які диспергують у воді, шипучих спресованих таблеток, водорозчинних стрічок, концентратів емульсій, концентратів мікроемульсій, емульсій масло-у-воді (EW) або вода-в-маслі (WO), інших багатофазних систем, таких як продукти масло/вода/масло і вода/масло/вода, масляні текучі суміші, водні дисперсії, масляні дисперсії, суспензії, капсульовані суспензії, розчинні рідини, водорозчинні концентрати (з водою або органічним розчинником, який змішується з водою, в 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 включити в мікрОВОлокна або мікропалички, утворені з полімерів або мономерів, що полімеризуються, і які мають діаметр від приблизно 0,1 до приблизно 50 мікрон, а також відношення ширини до товщини від приблизно 10 до приблизно 1000.

Такі склади можна застосовувати безпосередньо або розбавляти перед застосуванням. Їх можна тоді наносити за допомогою прийнятого наземного або повітряного обладнання для розпилення або іншого обладнання для наземного застосування, такого як обертові зрошувальні системи або засоби крапельного/струменевого зрошення.

Розбавлені склади можна одержати, наприклад, з водою, рідкими добривами, поживними мікроелементами, біологічними організмами, маслами або розчинниками.

Склади можна одержати, наприклад, змішуванням активного інгредієнта з допоміжними засобами для одержання складів для одержання композицій у формі тонкодисперсних твердих речовин, гранул, розчинів, дисперсій або емульсій. Активні інгредієнти можуть також міститися у дрібних мікрокапсулах, які складаються з ядра і 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 у формі рідкого технічного матеріалу, у формі прийнятого розчину, у формі дрібнодисперсних частинок у твердій або рідкій дисперсії або у вигляді монолітної твердої речовини. Інкапсулюючі мембрани містять, наприклад, природні та синтетичні смоли, целюлозу, співполімери стиролу і бутадієну або інший подібний прийнятний мембраноутворюючий матеріал, поліакрилонітрил, поліакрилат, складний поліефір, поліаміди, полісечовини, поліуретан, амінопласти або хімічно модифікований крохмаль або інші полімери, які відомі фахівцям в даній галузі техніки у зв'язку з цим.

Альтернативно для дрібнозернистих так званих «мікрокапсул» можливо утворення, при якому активний інгредієнт знаходиться у формі дрібноподрібнених частинок у твердій матриці основної речовини, однак у цьому випадку мікрокапсула не інкапсульована мембраною, яка обмежує дифузію, як зазначено в попередньому абзаці.

Активні інгредієнти можна адсорбувати на пористому носії. Це може дозволити активним інгредієнтам вивільнятися в їх 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 у твердій матриці, яка складається з полімеру, воску або прийнятної твердої речовини з низькою молекулярною вагою. Прийнятні полімери являють собою полівінілацетати, полістироли, поліолефіни, полівінілові спирти, полівінілпіролідони, алкільовані полівінілпіролідони, співполімери полівінілпіролідонів і малеїнового ангідриду, а також їх складні ефіри і неповні складні ефіри, складні ефіри хімічно модифікованої целюлози, такої як карбоксиметилцелюлоза, метилцелюлоза, гідроксіетилцелюлоза, при цьому приклади прийнятих восків являють собою поліетиленовий віск, окиснений поліетиленовий віск, складноефірні воски, такі як монтан-воски, воски природного походження, такі як карнаубський віск, канделільський віск, бджолиний віск і т.ін.

Іншими прийнятними матричними матеріалами для одержання складів повільного вивільнення є крохмаль, стеарин, лігнін.

Допоміжні засоби для одержання складів, прийнятні для одержання композицій згідно з даним винаходом, відомі *per se*.

У якості рідких носіїв можна застосовувати воду, ароматичні розчинники, такі як толуол, м-ксилол, о-ксилол, п-ксилол і їх суміші, кумол, суміші ароматичних вуглеводнів з діапазонами кипіння від 140 до 320 °C, відомі під різними торговими назвами, такими як Solvesso®, Shellsol A®, Caromax®, Hydrosol®, парафінові й ізопарафінові носії, такі як рідкі парафіни, мінеральні масла, деароматизовані вуглеводневі розчинники з діапазонами кипіння від 50 до 320 °C, відомі, наприклад, під торговою маркою Exxsol®, недеароматизовані вуглеводневі розчинники з діапазонами кипіння від 100 до 320 °C, відомі під торговою назвою Varsol®, ізопарафінові

розчинники з діапазонами кипіння від 100 до 320 °C, відомі під торговими назвами, такими як Isopar® або Shellsol T®, вуглеводні, такі як циклогексан, тетрагідронафталін (тетралін), декагідронафталін, альфа-пінен, d-лімонен, гексадекан, ізооктан, складноефірні розчинники, такі як етилацетат, n/ізо-бутилацетат, амілацетат, ізо-борнілацетат, 2-етилгексилацетат, C₆–C₁₈алкілові складні ефіри оцтової кислоти, відомі під торговою назвою Exxate®, етиловий складний ефір молочної кислоти, пропіловий складний ефір молочної кислоти, бутиловий складний ефір молочної кислоти, бензилбензоат, бензиллактат, дибензоат дипропіленгліколю, діалкілові складні ефіри янтарної, малеїнової і фумарової кислот і полярні розчинники, такі як N-метилпіролідон, N-етилпіролідон, C₃–C₁₈-алкілпіролідони, гамма-бутиролактон, диметилсульфоксид, N,N-диметилформамід, N,N-диметилацетамід, N,N-диметиллактамід, диметиламіди C₄–C₁₈жирної кислоти, диметиламід бензойної кислоти, ацетонітрил, ацетон, метилетилкетон, метилізобутилкетон, ізоамілкетон, 2-гептанон, циклогексанон, ізофорон, метилізобутенілкетон (мезитилоксид), ацетофенон, етиленкарбонат, пропіленкарбонат, бутіленкарбонат, спиртові розчинники і розріджувачі, такі як метанол, етанол, пропанол, n/ізо-бутанол, n/ізо-пентанол, 2-етилгексанол, n-октанол, тетрагідрофурфуріловий спирт, 2-метил-2,4-пентандіол, 4-гідрокси-4-метил-2-пентанон, циклогексанол, бензиловий спирт, етиленгліколь, бутиловий ефір етиленгліколю, метиловий ефір етиленгліколю, діетиленгліколь, бутиловий ефір діетиленгліколю, етиловий ефір діетиленгліколю, метиловий ефір діетиленгліколю, пропіленгліколь, дипропіленгліколь, метиловий ефір дипропіленгліколю і інші подібні глікольєфірні розчинники на основі вихідних етиленгліколю, пропіленгліколю і бутіленгліколю, триетиленгліколь, поліетиленгліколь (PEG 400), поліпропіленгліколі з молекулярною вагою 400-4000, гліцерин, гліцеринацетат, гліцериндіацетат, гліцеринтріацетат, 1,4-діоксан, абіетат діетиленгліколю, хлорбензол, хлортолуол, складні ефіри жирних кислот, такі як метилоктаноат, ізопропілміристат, метиллаурат, метилолеат, суміші метилових ефірів C₈–C₁₀жирних кислот, метилові й етилові складні ефіри рапсової олії, метилові й етилові складні ефіри соєвої олії, рослинні олії, жирні кислоти, такі як олеїнова кислота, лінолева кислота, ліноленова кислота, складні ефіри фосфорної і фосфонової кислоти, такі як триетилфосфат, C₃–C₁₈-трис-алкілфосфати, алкіларилфосфати, біс-октилоктилфосфонати.

Вода зазвичай є бажаним носієм для розбавлення концентратів.

Прийнятними твердими носіями є, наприклад, тальк, діоксид титану, пірофілітна глина, діоксид кремнію (пірогенний або осадовий діоксид кремнію і не обов'язково функціоналізований або оброблений, наприклад, силанізований), атапульгітова глина, кізельгур, вапняк, карбонат кальцію, бентоніт, кальцію монтморилоніт, лушпиння насіння бавовнику, пшеничне борошно грубого помолу, соєве борошно, пемза, деревне борошно, дрібноподрібнена шкаралупа волоських горіхів, лігнін і подібні матеріали, як описано, наприклад, в EPA CFR 180.1001. (c) & (d). Порошкоподібні або гранульовані добрива можна також застосовувати в якості твердих носіїв.

Велику кількість поверхнево-активних речовин можна успішно застосовувати як у твердих, так і в рідких складах, зокрема, в таких складах, які можна розбавити носієм перед застосуванням. Поверхнево-активні речовини можуть бути аніонними, катіонними, амфотерними, неіоногенними або полімерними, і їх можна застосовувати в якості емульгуючих, змочувальних, диспергуючих або суспендуючих засобів або для інших цілей. Звичайні поверхнево-активні речовини включають, наприклад, солі алкілсульфатів, такі як діетаноламонію лаурилсульфат; лаурилсульфат натрію, солі алкіларилсульфонатів, такі як кальцію або натрію додецилбензолсульфонат; продукти приєднання алкілфенолу-алкіленоксиду, такі як етоксилати нонілфенолу; продукти приєднання спирту-алкіленоксиду, такі як етоксилат тридецилового спирту; мила, такі як стеарат натрію; солі алкілнафталінсульфонатів, такі як натрію дибутилнафталінсульфонат; діалкілові складні ефіри сульфосукцинатних солей, такі як ді(2-етилгексил)сульфосукцинат натрію; складні ефіри сорбіту, такі як сорбіту олеат; четвертинні аміни, такі як лаурилтриметиламонію хлорид; складні ефіри поліетиленгліколю і жирних кислот, такі як поліетиленглікольстеарат; блок-співполімери етиленоксиду і пропіленоксиду і солі моно- і діалкілфосфатних складних ефірів; а також додаткові речовини, описані, наприклад, в "McCUTCHEON'S Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981. Додаткові допоміжні засоби, які можна зазвичай застосовувати в пестицидних складах, включають інгібітори кристалізації, речовини, які модифікують в'язкість, суспендуючі засоби, барвники, антиоксиданти, спінюючі засоби, поглиначі світла, засоби забезпечення змішування, протиспінювачі, комплексоутворюючі засоби, нейтралізуючі або pH-модифікуючі речовини і буфери, інгібітори корозії, віддушки, змочуючі засоби, посилювачі абсорбції, поживні мікроелементи, пластифікатори, речовини, що сприяють ковзанню, змашувальні речовини, речовини, які диспергують, загусники, антифризи,

мікробіоциди, засоби, які підвищують сумісність, і розчинники, а також рідкі та тверді добрива.

Склади також можуть містити додаткові активні речовини, наприклад, додаткові гербіциди, антидоти гербіцидів, регулятори росту рослин, фунгіциди або інсектициди.

Композиції згідно з даним винаходом можуть додатково містити добавку (яку зазвичай називають допоміжний засіб), яка містить мінеральне масло, олію рослинного або тваринного походження, алкілові складні ефіри таких масел або суміші таких масел і масляних похідних. Кількість масляної добавки, яку застосовують в композиції за даним винаходом, в основному становить 0,01-10%, виходячи із суміші для обприскування. Наприклад, масляну добавку можна додавати в резервуар обприскувача при необхідній концентрації після того, як була одержана суміш для обприскування. Бажані масляні добавки містять мінеральні масла або олію рослинного походження, наприклад, рапсову олію, оливкову олію або соняшникову олію, емульговану рослинну олію, таку як AMIGO® (Loveland Products Inc.), алкілових складні ефіри олій рослинного походження, наприклад, метильні похідні, або масло тваринного походження, таке як риб'ячий жир або бичачий жир. Переважна добавка містить, наприклад, в якості активних компонентів практично 80% за вагою складних алкілових ефірів риб'ячого жиру і 15% за вагою метильованої рапсової олії, а також 5% за вагою звичайних емульгаторів і pH-модифікаторів. Особливо переважні масляні добавки включають складні алкілові ефіри C₈-C₂₂жирних кислот, головним чином, метильні похідні C₁₂-C₁₈жирних кислот, наприклад, при цьому важливими є складні метилові ефіри лауринової кислоти, пальмітинової кислоти і олеїнової кислоти. Такі складні ефіри відомі як метиллаурат (CAS-111-82-0), метилпальмітат (CAS-112-39-0) і метилолеат (CAS-112-62-9). Переважним похідним метилового ефіру жирної кислоти є AGNIQUE ME 18 RD-F® (Cognis). Ці та інші масляні похідні також відомі з Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois University, 2000.

Застосування і дію масляних добавок можна додатково поліпшити шляхом їх об'єднання з поверхнево-активними речовинами, такими як неіоногенні, аніонні, катіонні або амфотерні сурфактанти. Приклади прийнятних аніонних, неіоногенних, катіонних або амфотерних сурфактантів перераховані на сторінках 7 і 8 WO97/34485. Переважні поверхнево-активні речовини являють собою аніонні сурфактанти додецилбензилсульфонатного типу, зокрема їх кальцієві солі, а також неіоногенні сурфактанти типу етоксилату жирної кислоти. Особлива перевага надається етоксильованим C₁₂-C₂₂жирним спиртам зі ступенем етоксильовання 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 відносно загальної добавки складає в основному від 1 до 50% за вагою. Прикладами масляних добавок, які складаються із сумішей масел або мінеральних масел або їх похідних із сурфактантами, є TURBOCHARGE®, ADIGOR® (обидва від Syngenta Crop Protection AG), ACTIPRON® (BP Oil UK Limited), AGRI-DEX® (Helena Chemical Company).

Зазначені поверхнево-активні речовини можна також застосовувати у складах окремо, тобто без масляних добавок.

Крім того, додавання органічного розчинника до суміші масляна добавка/сурфактант може сприяти подальшому посиленню дії. Прийнятні розчинники являють собою, наприклад, розчинники SOLVESSO® і AROMATIC® (Exxon Corporation). Концентрація таких розчинників може становити від 10 до 80% за вагою від загальної ваги. Такі масляні добавки, які можуть знаходитися в суміші з розчинниками, описані, наприклад, в US 4834908. Комерційно доступна масляна добавка, розкрита в ньому, відома під назвою MERGE® (BASF). Додаткові масляні добавки, які є переважними згідно з даним винаходом, являють собою SCORE® і ADIGOR® (обидві від Syngenta Crop Protection AG).

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

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

Пестицидні склади зазвичай містять від 0,1 до 99% за вагою, зокрема від 0,1 до 95% за вагою, сполуки формули I і від 1 до 99,9% за вагою допоміжного засобу для одержання складу, який переважно містить від 0 до 25% за вагою поверхнево-активної речовини. Оскільки комерційні продукти будуть переважно складені у вигляді концентратів, кінцевий споживач буде,

як правило, застосовувати розведені склади.

Норми внесення сполук формули I можуть варіювати в широких межах і залежать від властивостей ґрунту, способу застосування (до або після появи сходів; протруювання насіння; застосування щодо борозни для насіння; застосування безорною обробкою і т.д.), культурної рослини, бур'яну або трав'янистої рослини, з якою необхідно боротися, переважних кліматичних умов і інших факторів, обумовлених способом застосування, часом застосування і цільовою сільськогосподарською культурою. Сполуки формули I згідно з даним винаходом зазвичай вносять при нормі 1-2000 г/га, переважно 1-1000 г/га і найбільш переважно 1-500 г/га.

Переважні склади характеризуються наступними ілюстративними композиціями (% = відсоток по вазі).

Емульговані концентрати:	
активний інгредієнт:	1-95%, переважно 60-90%
поверхнево-активні засоби:	1-30%, переважно 5-20%
розчинники в якості рідкого носія:	1-80%, переважно 1-35%

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

Концентрати суспензії:	
активний інгредієнт:	5-75%, переважно 10-50%
вода:	94-24%, переважно 88-30%
поверхнево-активні засоби:	1-40%, переважно 2-30%

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, які диспергують 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, даний винахід.

F1. Емульговані концентрати:	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	5%	10%	25%	50%
додецилбензолсульфонат кальцію	6%	8%	6%	8%
полігліколевий ефір касторової олії (36 моль етиленоксиду)	4%	-	4%	4%
полігліколевий ефір октилфенолу (7-8 моль етиленоксиду)	-	4%	-	2%
NMP (N-метил-2-піролідон)	-	10%	-	20%
суміш ароматичних вуглеводнів C ₉ -C ₁₂	85%	68%	65%	16%

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

F2. Розчини	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	5%	10%	50%	90%
1-метокси-3-(3-метоксипропокси)пропан	40%	50%	-	-
поліетиленгліколь MW 400	20%	10%	-	-
NMP (N-метил-2-піролідон)	-	-	50%	10%
суміш ароматичних вуглеводнів C ₉ -C ₁₂	35%	30%	-	-

Розчини є прийнятними для застосування нерозбавленими або після розбавлення водою.

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 ефір октилфенолу (7-8 моль етиленоксиду)	-	1%	2%	-
високодисперсна кремнієва кислота	1%	3%	5%	10%
каолін	88%	62%	35%	-

5

Активний інгредієнт ретельно змішують з допоміжними засобами, і суміш ретельно подрібнюють у прийнятному млині із забезпеченням змочуваних порошків, які можна розвести водою з одержанням суспензій будь-якої бажаної концентрації.

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

10

Активний інгредієнт розчиняють в метиленхлориді, розчин розпилюють на носій, і розчинник тоді випаровують під вакуумом.

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

15

Тонкоподрібнений активний інгредієнт наносять однорідно в мішалці на носій, зволожений поліетиленгліколем. Таким чином отримують непилоподібні гранули з покриттям.

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%

20

Активний інгредієнт змішують і подрібнюють із допоміжними засобами, і суміш зволожують водою. Одержану суміш екструдують і тоді сушать у потоці повітря.

F7. Гранули, які диспергують 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%	-

Активний інгредієнт змішують і подрібнюють із допоміжними засобами, і суміш зволожують водою. Одержану суміш екструдують і тоді сушать у потоці повітря.

5

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

Готові до застосування пилоподібні препарати одержують шляхом змішування активного інгредієнта з носіями та подрібнення суміші в прийнятному млині.

F9. Концентрати суспензії	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	3%	10%	25%	50%
пропіленгліколь	5%	5%	5%	5%
полігліколевий ефір 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	87%	79%	62%	38%

10

Тонкоподрібнений активний інгредієнт безпосередньо змішують із допоміжними засобами, забезпечуючи концентрат суспензії, з якого можна одержати суспензії будь-якої бажаної концентрації за допомогою розведення водою.

Застосування в якості гербіцидів - сільськогосподарські культури корисних рослин, бур'яни, норми внесення та ін.

15

У додатковому аспекті даний винахід передбачає спосіб боротьби з бур'янами (наприклад, однодольними, такими як злакові бур'яни) в сільськогосподарських культурах корисних рослин, який включає застосування сполуки формули (I) або гербіцидної композиції, яка містить таку сполуку, щодо бур'янів, і/або рослин, і/або їх місця зростання.

20

У додатковому аспекті даний винахід передбачає гербіцидну композицію, зокрема, для застосування в способі боротьби з бур'янами (наприклад, однодольними, такими як злакові бур'яни) в сільськогосподарських культурах корисних рослин, яка містить сполуку формули (I), як визначено в даному документі (наприклад, її гербіцидно ефективну кількість), і агрохімічно прийнятний носій, розріджувач і/або розчинник.

25

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

В одному варіанті здійснення гербіцидна композиція також містить один або декілька додаткових гербіцидів, наприклад, в якості партнера(партнерів) суміші для сполуки формули (I) і/або антидот. Див. розділ комбінації і суміші в даному документі для їхніх більш детальних прикладів.

30

У всіх аспектах даного винаходу (наприклад, способи застосування за даним винаходом) сільськогосподарські культури корисних рослин, наприклад, в яких можна застосувати сполуки або композиції згідно з даним винаходом, включають (наприклад, являють собою), зокрема, зернові (наприклад, зернові, які не відносяться до вівса, зокрема, пшеницю, ячмінь, жито і/або тритикале), рис, кукурудзу (маїс), цукрову тростину, сою, бавовник, рапс (наприклад, олійний рапс або канолу), соняшник, цукровий буряк, арахіс і/або плантаційні сільськогосподарські культури.

35

Переважно у всіх аспектах даного винаходу сільськогосподарські культури корисних рослин,

наприклад, в яких можуть застосовуватися сполуки або композиції згідно з даним винаходом, включають (наприклад, являють собою) зернові (наприклад, зернові, які не відносяться до вівса, зокрема, пшеницю, ячмінь, жито і/або тритикале), рис, кукурудзу (маїс), цукрову тростину, сою, бавовник, рапс (наприклад, олійний рапс або канолу), соняшник і/або цукровий буряк; більш переважно зернові (наприклад, зернові, які не відносяться до вівса, зокрема, пшеницю, ячмінь, жито і/або тритикале), рис, кукурудзу (маїс) і/або сою.

Вираз "сільськогосподарські культури" варто також розуміти як такий, що включає культури, яким була надана стійкість до гербіцидів або класів гербіцидів (наприклад, інгібітори ALS, GS, EPSPS, PPO і HPPD) в результаті загальноприйнятих способів селекції або генної інженерії. Прикладом сільськогосподарської культури, якій надали стійкість до, наприклад, імідазолінонів, таких як імазамокс, із застосуванням традиційних способів селекції, є суріпиця Clearfield® (канола). Приклади сільськогосподарських культур, яким надали стійкість до гербіцидів із застосуванням способів генної інженерії, включають, наприклад, стійкі до гліфосату і глюфозинату сорти маїсу, комерційно доступні під торговими назвами RoundupReady® і LibertyLink®.

Під сільськогосподарськими культурами також розуміють такі, яким надали 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). Приклади маїсу Bt являють собою гібриди маїсу Bt-176 від NK® (Syngenta Seeds). Токсин Bt являє собою білок, який у природі утворюється ґрунтовою бактерією *Bacillus thuringiensis*. Приклади токсинів і трансгенних рослин, здатних синтезувати такі токсини, описані в EP-A-451878, EP-A-374753, WO93/07278, WO95/34656, WO03/052073 і EP-A-427529. Приклади трансгенних рослин, які містять один або декілька генів, які кодують інсектицидну стійкість і експресують один або декілька токсинів, являють собою KnockOut® (маїс), Yield Gard® (маїс), NuCOTIN33B® (бавовник), Bollgard® (бавовник), NewLeaf® (різновиди картоплі), NatureGard® і Protexcta®. Рослинні сільськогосподарські культури і їх насіннєвий матеріал може бути стійким до гербіцидів і в той же час також до поїдання комахами (трансгенні об'єкти з "пакетованими" генами). Насіння може, наприклад, мати здатність експресувати інсектицидно активний білок Cry3 і водночас бути витривалим до гліфосату. Вираз "сільськогосподарські культури" варто розуміти як також такий, що включає сільськогосподарські культури, одержані як результат традиційних способів селекції або генної інженерії, які містять так звані вихідні властивості (наприклад, покращений смак, стабільність при зберіганні, вміст поживних речовин).

У всіх аспектах даного винаходу бур'яни, наприклад, з якими необхідно боротися, і/або ріст яких пригнічують, можуть бути однодольними (наприклад, злаковими) і/або дводольними бур'янами. Переважно бур'яни, наприклад, з якими необхідно боротися, і/або ріст яких пригнічують, включають або являють собою однодольні бур'яни, більш переважно злакові однодольні бур'яни.

У всіх аспектах даного винаходу, як правило, однодольні (переважно злакові) бур'яни, наприклад, з якими необхідно боротися, і/або ріст яких пригнічують, включають (наприклад, являють собою) бур'яни роду *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cyperus* (під осоки), *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Fimbristylis* (під осоки), *Juncus* (під очерету), *Leptochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Panicum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus* (під осоки), *Setaria* і/або *Sorghum*; зокрема, *Alopecurus myosuroides* (ALOMY, українська назва "лисохвіст мишохвостиковий"), *Apera spica-venti*, *Avena fatua* (AVEFA, українська назва "дикі різновиди вівса"), *Avena ludoviciana*, *Avena sterilis*, *Avena sativa* (українська назва "різновиди овса" (самосівні)), *Brachiaria plantaginina*, *Bromus tectorum*, *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (українська назва "плоскуха звичайна", ECHCG), *Echinochloa oryzoides*, *Echinochloa colona* або *colinum*, *Eriochloa villosa* (українська назва "шерстяк волохатий"), *Leptochloa chinensis*, *Leptochloa panicoides*, *Lolium perenne* (LOLPE, українська назва "пажитниця багаторічна"), *Lolium multiflorum* (LOLMU, українська назва "пажитниця багатоквіткова"), *Lolium persicum* (українська назва "плевел персидський"), *Lolium rigidum*, *Panicum miliaceum* (українська назва "дике просо звичайне"), *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Poa annua* (POAAN, українська назва "тонконіг однорічний"), *Scirpus maritimus*, *Scirpus juncoides*, *Setaria viridis* (SETVI, українська назва "мишій зелений"), *Setaria faberi* (SETFA, українська назва "мишій великий"), *Setaria lutescens* (українська назва "мишій жовтий") і/або *Sorghum halapense* (українська назва "гумай").

В одному переважному варіанті здійснення із всіх аспектів даного винаходу однодольні бур'яни, наприклад, з якими необхідно боротися, і/або ріст яких пригнічують, являють собою злакові бур'яни; в даному випадку вони, як правило, включають (наприклад, являють собою)

бур'яни роду *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Panicum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Setaria* і/або *Sorghum*.

В одному визначеному варіанті здійснення зі всіх аспектів даного винаходу злакові однодольні бур'яни, наприклад, з якими необхідно боротися, і/або ріст яких пригнічують, являють собою теплолюбні злакові бур'яни; в даному випадку вони, як правило, включають (наприклад, являють собою) бур'яни роду *Brachiaria*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Panicum*, *Setaria* і/або *Sorghum*.

В іншому визначеному варіанті здійснення зі всіх аспектів даного винаходу злакові однодольні бур'яни, наприклад, з якими необхідно боротися, і/або ріст яких пригнічують, являють собою холодостійкі злакові бур'яни; в даному випадку вони, як правило, включають (наприклад, являють собою) бур'яни роду *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Bromus*, *Lolium* і/або *Poa*.

У зернових сільськогосподарських культурах, які не відносяться до вівса, таких як пшениця і/або ячмінь, переважною є боротьба з бур'янами і/або пригнічення росту бур'янів роду *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, зокрема, *Avena fatua*, *Bromus*, *Lolium*, *Phalaris* і/або *Setaria*; зокрема, *Alopecurus*, *Avena* (зокрема, *Avena fatua*), *Lolium* і/або *Setaria* (зокрема, *Setaria viridis*, *Setaria lutescens* і/або *Setaria faberi*).

У всіх аспектах даного винаходу в конкретному варіанті здійснення бур'яни, наприклад, з якими необхідно боротися, і/або ріст яких пригнічують, наприклад, шляхом застосування сполуки формули (I), можуть являти собою злакові однодольні бур'яни (наприклад, бур'яни *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eriochloa*, *Lolium*, *Panicum*, *Phalaris*, *Poa*, *Setaria* і/або *Sorghum*),

- які є стійкими до одного або декількох гербіцидів-інгібіторів АССази (АССаза = ацетилкоензим А карбоксилаза), вибраних з групи, яка складається з піноксадену, клодинафоп-пропаргілу, феноксапроп-П-етилу, диклофоп-метилу, флуазифоп-П-бутилу, галоксифоп-П-метилу, квізалопфоп-П-етилу, пропаквізафопу, цигалофоп-бутилу, клетодиму, сетоксидиму, циклоксидиму, тралоксидиму і бутроксидиму;

- і/або які є стійкими до гліфосату;

- і/або які є стійкими до одного або декількох гербіцидів-інгібіторів ALS (ALS = ацетолактатсинтази), наприклад одного або декількох гербіцидів на основі сульфонілсечовини (наприклад, йодосульфурон-метилу, мезосульфурон-метилу, трибенурон-метилу, триасульфурону, просульфурону, сульфосульфурону, піразосульфурон-етилу, бенсульфурон-метилу, нікосульфурону або будь-яких інших гербіцидів на основі сульфонілсечовини, розкритих у *The Pesticide Manual*, 15th edition, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Protection Council), і/або одного або декількох гербіцидів на основі триазолопіримідину (наприклад, флорасуламу, піроксуламу або пеноксуламу), і/або одного або декількох гербіцидів на основі піримідиніл(тіо- або окси-)бензоату (наприклад, біспірибаку-натрію або пірифталіду), і/або одного або декількох гербіцидів на основі сульфоніламінокарбонілтриазолінону (наприклад, тієнкарбазон-метилу, пропаксикарбазон-натрію або флукарбазон-натрію).

Такі стійкі (зокрема, стійкі до інгібітора АССази, стійкі до гліфосату і/або стійкі до інгібітора ALS) злакові бур'яни можуть більш конкретно включати *Alopecurus myosuroides*, *Apera spica-venti*, *Avena fatua*, *Avena sterilis*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa colona*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Lolium perenne*, *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Setaria viridis*, *Setaria faberi* і/або *Sorghum halapense*.

У ще більш конкретному варіанті здійснення даного винаходу сполуку формули (I) можна застосовувати щодо злакових однодольних бур'янів (наприклад, вибраних з одного вищевказаного списку(списків) злакових бур'янів),

(а1) які є стійкими до одного або декількох гербіцидів-інгібіторів АССази (наприклад, вибраних з вищевказаного списку гербіцидів-інгібіторів АССази) щонайменше частково завдяки мутації (наприклад, заміні) однієї або декількох амінокислот у сайті-мішені АССази у бур'яна (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 у ньому, зокрема, таблицю 3, включену в даний документ за допомогою посилання, для прикладів таких стійких бур'янів і/або амінокислотних заміні); і/або

(а2) які є стійкими до гліфосату щонайменше частково завдяки мутації (наприклад, заміні) однієї або декількох амінокислот у сайті-мішені EPSPS, на який націлений гліфосат, у бур'яна (наприклад, див. вищевказану статтю S.B. Powles і Qin Yu, с. 327-329); і/або

(а3) які є стійкими до одного або декількох гербіцидів-інгібіторів ALS (наприклад, вибраних з вищевказаного списку гербіцидів-інгібіторів ALS) щонайменше частково завдяки мутації (наприклад, заміні) однієї або декількох амінокислот в сайті-мішені ALS у бур'яна (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 за допомогою посилання, для прикладів таких стійких бур'янів і/або амінокислотних замін); і/або

5 (b) які є стійкими до одного або декількох гербіцидів-інгібіторів АССази (наприклад, вибраних з вищевказаного списку), і/або гліфосату, і/або одного або декількох гербіцидів-інгібіторів ALS (наприклад, вибраних з вищевказаного списку); щонайменше частково завдяки гербіцидній стійкості метаболічного типу, наприклад щонайменше частково за допомогою цитохром Р450-опосередкованого метаболізму гербіциду (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. таблицю 4 на сторінці 328 в ньому, включену в даний документ за допомогою посилання, для прикладів таких стійких бур'янів).

10 Як правило, дводольні бур'яни, наприклад, з якими необхідно боротися, включають (наприклад, являють собою) Abutilon, Amaranthus, Chenopodium, Chrysanthemum, Galium, Ipomoea, Kochia, Nasturtium, Polygonum, Sida, Sinapsis, Solanum, Stellaria, Viola, Veronica і/або Xanthium.

Посівні площі і/або місце зростання (наприклад, бур'янів і/або сільськогосподарських культур корисних рослин) варто розуміти як такі, що включають землю, де сільськогосподарські культури вже ростуть, а також землю, призначену для культивування цих сільськогосподарських культур.

20 У всіх аспектах даного винаходу норма внесення сполуки формули (I) (яка необов'язково може являти собою її агрохімічно прийнятну сіль), як правило, складає від 1 до 2000 г сполуки формули (I) на гектар (га) (виміряна як безсольова сполука), зокрема, від 5 до 1000 або від 10 до 500 г/га, переважно від 20 до 300 г/га сполуки формули (I) (виміряна як безсольова сполука).

25 У всіх аспектах даного винаходу сполуку формули (I) або її сіль можна застосовувати до і/або після появи сходів, але переважно застосовують після появи сходів.

Комбінації і суміші

У додатковому аспекті даний винахід передбачає гербіцидну композицію, наприклад, для застосування в способі боротьби з бур'янами (наприклад, однодольними, такими як злакові бур'яни) в сільськогосподарських культурах корисних рослин, яка містить сполуку формули (I), як визначено в даному документі (наприклад, її гербіцидно ефективну кількість), і агрохімічно прийнятний носій, розріджувач і/або розчинник, а також містить один або декілька додаткових гербіцидів і/або антидот.

35 У всіх аспектах даного винаходу сполука формули (I) необов'язково присутня (наприклад, де хімічно можливо) у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

Приклади таких сумішей/композицій, які містять один або декілька додаткових гербіцидів і/або антидот, наступні.

40 Сполуки формули I згідно з даним винаходом можна застосовувати в комбінації з одним або декількома додатковими гербіцидами, наприклад, в якості партнера(партнерів) суміші для сполуки формули (I). Переважно в таких сумішах сполука формули I являє собою сполуку із таких сполук, перерахованих в таблицях 1-22 або таблиці 23, і/або проілюстровані сполуки (наприклад, одна зі сполук А-1 - А-19 або А-20 - А-34), розкриті в даному документі, наприклад, в даному документі нижче.

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

45 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 + сульфамат амонію, сполука формули I + анілофос, сполука формули I + асулам, сполука формули I + атратон, сполука формули I + атразин, сполука формули I + азимсульфурон, сполука формули I + ВСРС, сполука формули I + бенфлбутамід, 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, 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 + бромобутид, сполука формули I + бромоксиніл, 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 + хлорат кальцію, сполука формули I + кафенстрол, сполука формули I + карбетамід, сполука формули I + карфентразон, сполука формули I + карфентразон-етил, сполука формули I + CDEA, сполука формули I + CEPС, 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 + хлортолурун, сполука формули I + хлорпрофам, сполука формули I + 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 + CMA, сполука 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, сполука формули I + цигалофоп-бутил, сполука формули I + 2,4-D, сполука формули I + 3,4-DA, сполука формули I + даімурун, сполука 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 + дикамба, сполука формули I + диклобеніл, сполука формули I + орто-дихлорбензол, сполука формули I + пара-дихлорбензол, сполука формули I + дихлорпроп, сполука формули I + дихлорпроп-П, 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 + диметаклор, сполука формули I + диметаметрин, сполука формули I + диметенамід, сполука формули I + диметенамід-П, 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 + дитіопір, сполука формули I + діурун, сполука формули I + DNOC, сполука формули I + 3,4-DP, сполука формули I + DSMA, сполука формули I + EBER, 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 + етофумезат, сполука формули I + етоксифен, сполука формули I + етоксисульфурон, сполука формули I + етобензанід, сполука формули I + феноксапроп-П, сполука формули I + феноксапроп-П-етил, сполука формули I + феноксасульфон (рег. № CAS 639826-16-7), сполука формули I + фентразамід, сполука формули I + сульфат двохвалентного 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-П, сполука формули I + флуазифоп-П-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 + флуміклорак, сполука формули I + флуміклорак-пентил, 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 + флупірсульфуронметил-натрій, сполука формули I + флурунол, сполука формули I + флуридон, сполука формули I + фторхлоридон, сполука формули I + флуороксіпір, сполука формули I + флуороксіпір-мептил, сполука формули I + флуороксіпір-бутометил, сполука формули I + флуртамон, сполука формули I + флутіацет, сполука формули I + флутіацет-метил, сполука формули I + фомезафен, сполука формули I + форамсульфурон, сполука формули I + фозамін, сполука формули I + глуфосинат, сполука формули I + глуфосинат-амоній, сполука формули I + глуфосинат-П, сполука формули I + гліфосат, сполука формули I + галосульфурон, сполука формули I + галосульфурон-метил, сполука формули I + галоксифоп, сполука формули I + галоксифоп-П, 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 + імазапек, сполука формули I + імазапир, сполука формули I + імазахін, сполука формули I + імазетапир, сполука формули I + імазосульфурон, сполука формули I + інданофан, сполука формули I + йодметан, сполука формули I + йодосульфурон, сполука формули I + йодосульфуронметил-натрій, сполука формули I + іоксиніл, сполука формули I + іпфенкарбазон (рег. № 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 + МАА, сполука формули I + МАМА, сполука формули I + МСРА, сполука формули I + МСРА-тіоетил, сполука формули I + МСРВ, сполука формули I + мекопроп, сполука формули I + мекопроп-П, сполука формули I + мефенацет, сполука формули I + мефлуїдид, сполука формули I + мезосульфурон, сполука формули I + мезосульфурон-метил, сполука формули I + мезотріон, сполука формули I + метам, сполука формули I + метаміфоп, сполука формули I + метамітрон, сполука формули I + метазахлор, сполука формули I + метазосульфурон (NC-620, рег. № CAS 868680-84-6), сполука формули I + метабензтіазурон, сполука формули I + метиларсинова кислота, сполука формули I + метилдимрон, сполука формули I + метилізотіоціанат, 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 + напроанабод, 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 + оксадіаргіл, сполука формули I + оксадіазон, сполука формули I + оксасульфурон, сполука формули I + оксацикломефон, 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 + пентоксамід, сполука формули I + нафтові масла, 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 + азид калію, сполука формули I + претілахлор, 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 + пропірісульфурон (ТН-547, рег. № 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 + квіннокламін, сполука формули I + квізалофоп, сполука формули I + квізалофоп-П, 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 + азид натрію, сполука формули I + хлорат натрію, сполука формули I + сульфотріон, 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 + дігтярні масла, 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 + теніхлор,

сполука формули I + тiazопір, 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 + етиловий ефір [3-[2-хлор-4-фтор-5-(1-метил-6-трифторметил-2,4-діоксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-3-іл)феноксид]-2-піридилокси]оцтової кислоти (рег. № CAS 353292-31-6), сполука формули I + 4-[(4,5-дигідро-3-метокси-4-метил-5-оксо)-1H-1,2,4-триазол-1-ілкарбонілсульфаміон]-5-метилтіофен-3-карбонова кислота (BAY636), сполука формули I + BAY747 (рег. № CAS 335104-84-2), сполука формули I + топрамезон (рег. № CAS 210631-68-8), сполука формули I + 4-гідрокси-3-[[2-[(2-метоксиетокси)метил]-6-(трифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]-біцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (яка являє собою біциклопірон, рег. № 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) + або одна зі сполук A-1 - A-168, або D-1 - D-43, розкритих на сторінках 87-109 і 227-233, відповідно, в патентному документі WO 2008/071405 A1, або сполука, яку охоплює п. 14 формули винаходу в патентному документі WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG і Syngenta Limited), частини якого включені в даний документ за допомогою посилання (зокрема, сполука формули (I) + одна зі сполук A-4, A-45, A-64, A-65, A-66, A-167, D-7, D-16, D-23 або D-26, розкритих в патентному документі WO 2008/071405 A1, частини якого включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + одна зі сполук A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10 або A-11 (наприклад, сполука A-5 або A-6), розкритих на сторінках 7-8 в WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), частини якого включені в даний документ за допомогою посилання, сполука формули (I) + одна зі сполук A-12, A-13, A-14, A-15 або A-16 (зокрема, сполука A-13), розкритих на сторінках 10-11 в WO 2011/073616 A2, частини якого включені в даний документ за допомогою посилання (Syngenta Limited), сполука формули (I) + одна із конкретних гербіцидних сполук, розкритих в патентному документі WO 2010/059676 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів у цьому документі і/або, наприклад, яка може бути з клоквінтосет-мексиллом в якості антидота), частини якого включені в даний документ за допомогою посилання, сполука формули (I) + одна із конкретних гербіцидних сполук, розкритих в патентному документі WO 2010/059680 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів у цьому документі і/або, наприклад, яка може бути з клоквінтосет-мексиллом або іншим антидотом), частини якого включені в даний документ за допомогою посилання, і сполука формули (I) + одна із конкретних гербіцидних сполук, розкритих в патентному документі WO 2010/059671 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів у цьому документі і/або, наприклад, яка може бути з антидотом), частини якого 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, рег. № 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, рег. № CAS 943831-98-9), сполука формули I + аміноциклопірахлор (який являє собою 6-аміно-5-хлор-2-циклопропілпіримідин-4-карбонову кислоту, рег. № CAS 858956-08-8), сполука формули I + аміноциклопірахлор-метил (який являє собою метил-6-аміно-5-хлор-2-циклопропілпіримідин-4-карбоксилат, рег. № CAS 858954-83-3), сполука формули I + аміноциклопірахлор-калію (який являє собою 6-аміно-5-хлор-2-циклопропілпіримідин-4-карбоксилат калію, рег. № 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, рег. № 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, рег. № CAS 1144097-22-2), сполука формули I + іофенсульфурон-натрію (який являє собою натрію N-(2-йодфенілсульфоніл)-N'-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)карбамімідат, рег. № CAS 1144097-30-2), сполука формули I + клацифос (який являє собою диметил[(1RS)-1-(2,4-дихлорфеноксид)етил]фосфонат, який також називають lvxiancaolin або lüxiancaolin, рег. № CAS 215655-76-8), сполука формули I + циклопіриморат (який являє собою 6-хлор-3-(2-циклопропіл-6-метилфеноксид)піридазин-4-іл-морфолін-4-карбоксилат, рег. № 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, рег. № CAS 874195-61-6).

Партнери змішування для сполуки формули (I) необов'язково знаходяться у формі її складного ефіра або солі (зокрема, агрохімічно прийнятної солі) (наприклад, де хімічно можливо). Вищевказані партнери змішування для сполуки формули (I) зазвичай вказані, наприклад, в The Pesticide Manual, 15th Edition, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Production Council.

Для застосування щодо зернових переважними є наступні суміші: сполука формули I + аклоніфен, сполука формули I + амідосульфурон, сполука формули I + амінопіралід, сполука формули I + беклбутамід, сполука формули I + бенфлуралін, сполука формули I + біфенокс, сполука формули I + бромоксиніл, сполука формули I + бутафенацил, сполука формули I + карбетамід, сполука формули I + карфентразон, сполука формули I + карфентразон-етил, сполука формули I + хлортолурон, 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 + дикамба, сполука формули I + диклобеніл, 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-П, сполука формули I + феноксапроп-П-етил, сполука формули I + флампроп-М, сполука формули I + флорасулам, сполука формули I + флуазифоп-П-бутил, сполука формули I + флукарбазон, сполука формули I + флукарбазон-натрій, сполука формули I + флуфенацет, сполука формули I + флупірсульфурон, сполука формули I + флупірсульфуронметил-натрій, сполука формули I + фторхлоридон, 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 + йодосульфуронметил-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-П, сполука формули I + мезосульфурон, сполука формули I + мезосульфурон-метил, сполука формули I + мезотріон, 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 + темботріон, сполука формули I + тербутрин, сполука формули I + тифенсульфурон, сполука формули I + топрамезон, сполука формули I + тралкоксидим, сполука формули I + триаллат, сполука формули I + триасульфурон, сполука формули I + трибенурон, сполука формули I + трибенурон-метил, сполука формули I + трифлуралін, сполука формули I + тринексапак-етил і 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, рег. № CAS 352010-68-5), сполука формули (I) + одна із конкретних гербіцидних сполук, розкритих в патентному документі WO 2010/059676 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів у цьому документі і/або, наприклад, яка може бути з клоквінтосет-мексилон в якості антидота), частини якого включені в даний документ за допомогою посилання, сполука формули (I) + одна із конкретних гербіцидних сполук, розкритих в патентному документі WO 2010/059680 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів у цьому документі і/або, наприклад, яка може бути з клоквінтосет-мексилон або іншим антидотом), частини якого 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, рег. № 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, рег. № 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, рег. № CAS 1144097-22-2), або сполука формули I + іофенсульфурон-натрію (який являє собою натрію N-(2-йодфенілсульфоніл)-N'-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)карбамімідат, рег. № CAS 1144097-30-2);

при цьому партнери змішування для сполуки формули (I) знаходяться у формі її складного ефіра або солі (зокрема, агрохімічно прийнятної солі).

- Для застосування щодо зернових особливо переважною є суміш, яка містить сполуку формули (I) + амідосульфурон, сполуку формули (I) + амінопіралід, сполуку формули (I) + бефлбутамід, сполуку формули (I) + бромоксиніл, сполуку формули (I) + карфентразон, сполуку формули (I) + карфентразон-етил, сполуку формули (I) + хлортолурон, 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) + дикамбу, сполуку формули (I) + дифензокват, сполуку формули (I) + дифензокват метилсульфат, сполуку формули (I) + дифлуфенікан, сполуку формули (I) + феноксапроп-П, сполуку формули (I) + феноксапроп-П-етил, сполуку формули (I) + флорасулам, сполуку формули (I) + флукарбазон, сполуку формули (I) + флукарбазон-натрію, сполуку формули (I) + флуфенацет, сполуку формули (I) + флупірссульфурон, сполуку формули (I) + флупірссульфуронметил-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) + йодосульфуронметил-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 (KIH-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-метоксиетокси)метил]-6-(трифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]біцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (який являє собою біциклопірон, рег. № CAS 352010-68-5), сполуку формули (I) + одну з конкретних гербіцидних сполук, розкритих в патентному документі WO 2010/059676 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів у цьому документі і/або, наприклад, яка може бути з клоквінтосет-мексиллом в якості антидота), частини якого включені в даний документ за допомогою посилання, сполуку формули (I) + одну з конкретних гербіцидних сполук, розкритих в патентному документі WO 2010/059680 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів у цьому документі і/або, наприклад, яка може бути з клоквінтосет-мексиллом або іншим антидотом), частини якого 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, рег. № 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, рег. № 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, рег. № CAS 1144097-22-2) або сполуку формули (I) + іофенсульфурон-натрію (який являє собою натрію N-(2-йодфенілсульфоніл)-N'-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)карбамімідат, рег. № CAS 1144097-30-2);
- при цьому партнери змішування для сполуки формули (I) знаходяться у формі її складного ефіру або солі (зокрема, агрохімічно прийнятної солі).
- Для застосування щодо рису переважними є наступні суміші: сполука формули (I) + азимсульфурон, сполука формули (I) + бенсульфурон, сполука формули (I) + бенсульфурон-метил, сполука формули (I) + бензобіциклон, сполука формули (I) + бензофенап, сполука формули (I) + біспірибак, сполука формули (I) + біспірибак-натрію, сполука формули (I) + бутахлор, сполука формули (I) + кафенстрол, сполука формули (I) + циносульфурон, сполука формули (I) + кломазон, сполука формули (I) + кломепроп, сполука формули (I) + циклосульфамурон, сполука формули (I) + цигалофоп, сполука формули (I) + цигалофоп-бутил, сполука формули (I) + 2,4-D, сполука формули (I) + даімурон, сполука формули (I) + дикамба, сполука формули (I) + дикват, сполука формули (I) + дикват дибромід, сполука формули (I) + еспрокарб, сполука формули (I) + етоксисульфурон, сполука формули (I) + феноксапроп-П, сполука формули (I) + феноксапроп-П-етил, сполука формули (I) + феноксасульфон (рег. № CAS 639826-16-7), сполука формули (I) + фентразамід, сполука формули (I) + флорасулам, сполука формули (I) + глүфосинат-амоній, сполука формули (I) + гліфосат, сполука формули (I) + галосульфурон, сполука формули (I) + галосульфурон-метил, сполука формули (I) + імазосульфурон, сполука формули (I) + іпфенкарбазон (рег. № CAS 212201-70-2), сполука формули (I) + MCPA, сполука формули (I) + мефенацет, сполука формули (I) + мезотріон,

- сполука формули (I) + метаміфоп, сполука формули I + метазосульфурон (NC-620, рег. № CAS 868680-84-6), сполука формули (I) + метсульфурон, сполука формули (I) + метсульфурон-метил, сполука формули (I) + н-метил гліфосат, сполука формули (I) + ортосульфамурон, сполука формули (I) + оризалін, сполука формули (I) + оксадіаргіл, сполука формули (I) + оксадіазон, сполука формули (I) + паракват дихлорид, сполука формули (I) + пендиметалін, сполука формули (I) + пеноксилам, сполука формули (I) + претилахлор, сполука формули (I) + профоксидим, сполука формули (I) + пропаніл, сполука формули I + пропірисульфурон (TH-547, рег. № 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) + тефурилтріон, сполука формули (I) + триасульфурон і сполука формули (I) + тринексапак-етил, сполука формули (I) + або одна зі сполук A-1 - A-168 або D-1 - D-43, розкритих на сторінках 87-109 і 227-233, відповідно, в патентному документі WO 2008/071405 A1, або сполука, яку охоплює п. 14 формули винаходу в патентному документі WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG і Syngenta Limited), частини якого включені в даний документ за допомогою посилання (зокрема, сполука формули (I) + одна зі сполук A-4, A-45, A-64, A-65, A-66, A-167, D-7, D-16, D-23 або D-26, розкритих в патентному документі WO 2008/071405 A1, частини якого включені в даний документ за допомогою посилання), сполука формули (I) + одна зі сполук A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10 або A-11 (наприклад, сполука A-5 або A-6), розкритих на сторінках 7-8 у патентному документі WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), частини якого включені в даний документ за допомогою посилання, сполука формули (I) + одна зі сполук A-12, A-13, A-14, A-15 або A-16 (зокрема, сполука A-13), розкритих на сторінках 10-11 у патентному документі WO 2011/073616 A2, частини якого включені в даний документ за допомогою посилання, сполука формули (I) + одна з конкретних гербіцидних сполук, розкритих у патентному документі WO 2010/059671 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів у цьому документі і/або, наприклад, яка може бути з антидотом), частини якого 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, рег. № 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, рег. № 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, рег. № CAS 1144097-22-2), сполука формули I + іофенсульфурон-натрію (який являє собою натрію N-(2-йодфенілсульфоніл)-N'-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)карбамімідат, рег. № 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, рег. № CAS 874195-61-6);
- при цьому партнери змішування для сполуки формули (I), які знаходяться у формі її складного ефіру або солі (зокрема, агрохімічно прийнятної солі), є особливо переважними.
- Для застосування щодо рису особливо переважною є суміш, яка 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-натрію, 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) + даімурон, сполуку формули (I) + дикамбу, сполуку формули (I) + еспрокарб, сполуку формули (I) + етоксисульфурон, сполуку формули (I) + феноксапроп-П, сполуку формули (I) + феноксапроп-П-етил, сполуку формули I + феноксасульфон (рег. № 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 (рег. № CAS 212201-70-2), сполуку формули (I) + MCPA, сполуку формули (I) + мефенацет, сполуку формули (I) + мезотріон, сполуку формули I + метазосульфурон (NC-620, рег. № 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) + пеноксилам, сполуку формули (I) + претилахлор, сполуку формули I + пропірисульфурон (TH-547, рег. № 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) + тефурилтріон, сполуку формули (I) + триасульфурон, сполуку формули (I) + тринексапак-етил, сполуку формули (I) + або одну зі сполук A-1 - A-168 або D-1 - D-43, розкритих на сторінках 87-109 і 227-233, відповідно, в патентному документі WO 2008/071405 A1, або сполуку, яку охоплює п. 14 формули винаходу в патентному документі WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG і Syngenta Limited), частини якого включені в даний документ за допомогою посилання (зокрема, сполука формули (I) + одна зі сполук A-4, A-45, A-64, A-65, A-66, A-167, D-7, D-16, D-23 або D-26, розкритих в патентному документі WO 2008/071405 A1, частини якого включені в даний документ за допомогою посилання), сполуку формули (I) + одну зі сполук A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10 або A-11 (наприклад, сполуку A-5 або A-6), розкритих на сторінках 7-8 у патентному документі WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), частини якого включені в даний документ за допомогою посилання, сполуку формули (I) + одну зі сполук A-12, A-13, A-14, A-15 або A-16 (зокрема, сполуку A-13), розкритих на сторінках 10-11 у патентному документі WO 2011/073616 A2, частини якого включені в даний документ за допомогою посилання (Syngenta Limited), сполуку формули (I) + одну із конкретних гербіцидних сполук, розкритих у патентному документі WO 2010/059671 (Dow, наприклад, як визначено в одному з прикладів у цьому документі і/або, наприклад, яка може бути з антидотом), частини якого 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, рег. № 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, рег. № 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, рег. № CAS 1144097-22-2), сполуку формули I + іофенсульфурон-натрію (який являє собою натрію N-(2-йодфенілсульфоніл)-N'-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)карбамімідат, рег. № 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, рег. № CAS 874195-61-6);

при цьому партнери змішування для сполуки формули (I) знаходяться у формі її складного ефіру або солі (зокрема, агрохімічно прийнятної солі).

У вищевказаних композиціях або сумішах, які містять сполуку формули (I) (наприклад, сполуку з таблиць 1-23 і/або одну зі сполук A-1 - A-34, описаних в даному документі) і один або декілька додаткових гербіцидів, вагове співвідношення сполуки формули (I) до кожного додаткового гербіциду може варіювати в широкому діапазоні і, як правило, складає від 500:1 до 1:200, зокрема, від 200:1 до 1:100, більш конкретно від 100:1 до 1:50, ще більш конкретно від 40:1 до 1:20. Як правило, вагові співвідношення вимірюють для вільної сполуки(сполук), тобто без врахування ваги будь-якого асоційованого протиіонів(протиіонів) солі.

В якості альтернативи або додатково, в гербіцидних композиціях сполуки формули (I) згідно з даним винаходом можна застосовувати в комбінації з антидотом. Переважно в таких гербіцидних композиціях або сумішах сполука формули I являє собою одну з таких сполук, перерахованих у таблицях 1-22 або таблиці 23, і/або проілюстрованих сполук (наприклад, одна зі сполук A-1 - A-19 або A-20 - A-34) нижче. Наступні суміші з антидотами, зокрема, приймаються до уваги в даному винаході:

сполука формули I + клоквінтосет-мексил, сполука формули I + клоквінтосет-кислота або її агрохімічно прийнятна сіль, сполука формули I + фенхлоразол-етил, сполука формули I + фенхлоразол-кислота або її агрохімічно прийнятна сіль, сполука формули I + мефенпір-діетил, сполука формули I + мефенпірна двоосновна кислота, сполука формули I + ізоксадифен-етил, сполука формули I + ізоксадифенова кислота, 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 + оксабетриніл, сполука формули I + ціометриніл, сполука формули I + Z-ізомер ціометринілу, сполука формули I + фенклорим, сполука формули I + ципросульфамід, сполука формули I + нафтойний ангідрид, сполука формули I + флуразол, сполука формули I + CL 304415, сполука формули I + дициклонон, сполука формули I + флуксофеніл, сполука формули I + DKA-24, сполука формули I + R-29148 або сполука формули I + PPG-1292.

Вищевказані антидоти і гербіциди описані, наприклад, в The Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council, 2000; або 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 і в посиланнях у ньому, PPG-1292 відомий з патентного документа WO09211761, і N-(2-метоксибензоїл)-4-[(метиламінокарбоніл)аміно]бензолсульфонамід відомий з патентного документа EP365484.

Зокрема, переважно в композиції або суміші, які містять сполуку формули (I) (наприклад, сполуку з таблиць 1-23 або одну зі сполук A-1 - A-19 або A-20 - A-34) і антидот, антидот включає (наприклад, являє собою) беноксакор, клоквінтосет-мексил, клоквінтосет-кислоту або її агрохімічно прийнятну сіль, ципросульфамід, мефенпір-діетил і/або N-(2-метоксибензоїл)-4-[(метиламінокарбоніл)аміно]бензолсульфонамід. Ще більш переважно антидот включає (наприклад, являє собою) клоквінтосет-мексил, клоквінтосет-кислоту або її агрохімічно прийнятну сіль і/або мефенпір-діетил; зокрема, для застосування щодо зернових, які не відносяться до вівса, таких як пшениця, ячмінь, жито і/або тритикале. Клоквінтосет-мексил є особливо цінним і найбільш переважним антидотом, зокрема, для застосування щодо зернових, які не відносяться до вівса, таких як пшениця, ячмінь, жито і/або тритикале.

У вищевказаних композиціях або сумішах, які містять сполуку формули (I) (наприклад, сполуку з таблиць 1-23 і/або одну зі сполук A-1 - A-34, описаних в даному документі) з антидотом, вагове співвідношення сполуки формули (I) до антидоту може варіювати в широкому діапазоні і, як правило, складає від 200:1 до 1:200, зокрема, від 50:1 до 1:50, більш конкретно від 20:1 до 1:20, ще більш конкретно від 20:1 до 1:10. Переважно антидот включає (наприклад, являє собою) клоквінтосет-мексил, клоквінтосет-кислоту або її агрохімічно прийнятну сіль і/або мефенпір-діетил, при цьому вагове співвідношення сполуки формули (I) до антидоту складає від 20:1 до 1:10, більш переважно від 15:1 до 1:2. Як правило, вагові співвідношення вимірюють для вільної сполуки(сполук), тобто без врахування ваги будь-якого асоційованого протиіону(протиіонів) солі.

Норми внесення гербіциду і/або антидоту: норма внесення антидоту відносно гербіциду (наприклад, сполуки формули (I), сильно залежить від способу внесення. У випадку обробки поля, як правило, застосовують від 0,001 до 5,0 кг (наприклад, від 1 до 1000 г) антидоту на га, переважно від 0,001 до 0,5 кг (зокрема, від 2 до 200 г або від 5 до 200 г) антидоту на га; і/або, як правило, від 0,001 до 2 кг гербіциду (наприклад, сполуки формули (I)) на га, але переважно від 0,005 до 1 кг (більш переважно від 10 до 300 г або від 20 до 200 г) гербіциду (наприклад, сполуки формули (I)) на га. Га = гектар. Як правило, такі норми внесення вимірюють для вільної сполуки, тобто без врахування ваги будь-якого асоційованого протиіону(протиіонів) солі. При обробці поля застосування гербіциду (наприклад, сполуки формули (I)) здійснюють переважно після появи сходів.

Гербіцидні композиції згідно з даним винаходом прийнятні для всіх способів внесення, традиційних для сільського господарства, таких як, наприклад, досходове застосування, післясходове застосування і протруювання насіння. В залежності від передбачуваного застосування антидоти можна застосовувати для попередньої обробки насіннєвого матеріалу сільськогосподарської рослини (протруювання насіння або розсади) або введення у ґрунт перед або після посіву з подальшим 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 або після проростання рослин. Обробка рослин або насіннєвого матеріалу антидотом може, таким чином, відбуватися, в принципі, незалежно від часу застосування гербіциду. Зазвичай переважною є обробка рослини одночасним внесенням гербіциду і антидоту (наприклад, у формі бакової суміші). Норма внесення антидоту відносно гербіциду сильно залежить від способу внесення. У випадку обробки поля зазвичай застосовують від 0,001 до 5,0 кг антидоту/га, переважно від 0,001 до 0,5 кг антидоту/га. Га = гектар. У випадку протравлювання насіння зазвичай 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 просоченням насіння незадовго до посіву, переважно застосовувати розчини антидотів, які містять активний інгредієнт у концентрації від 1 до 10000 ppm, переважно від 100 до 1000 ppm.

Переважно застосовувати інший гербіцид разом з одним із антидотів, вказаних вище.

ПРИКЛАДИ

Наступні приклади додатково ілюструють даний винахід, але не обмежують його.

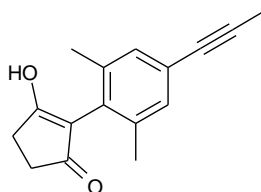
ПРИКЛАДИ ОДЕРЖАННЯ

Для спеціалістів в даній галузі техніки буде очевидно, що деякі сполуки, описані нижче, являють собою β-кетоеноли і самі по собі можуть існувати у вигляді єдиного таутомера або у вигляді суміші кето-енольних і дикетонних таутомерів, як описано, наприклад, J. March, Advanced Organic Chemistry, third edition, John Wiley and Sons. Сполуки, показані нижче і в таблиці T1, зображені у вигляді єдиного довільного енольного таутомера, але звідси випливає

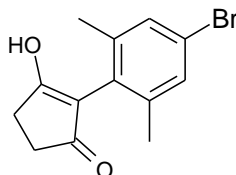
висновок, що даний опис охоплює як дикетонну форму, так і будь-які можливі еноли, які можуть виникати за допомогою таутомерії. У випадку, коли спостерігають більше одного таутомера при протонному ЯМР, дані представляють для суміші таутомерів. Крім того, деякі сполуки, показані нижче, зображені у вигляді єдиних енантіомерів для простоти, але якщо не вказані у формі єдиних енантіомерів, то такі структури варто розглядати як такі, що являють собою суміш енантіомерів. Крім того, деякі із сполук можуть існувати у вигляді діастереоізомерів, і звідси випливає висновок, що такі можуть бути присутніми у вигляді суміші діастереоізомерів або у вигляді будь-якого можливого єдиного діастереоізомера. В детальному описі експериментальної частини дикетонний таутомер вибирають з метою найменування, навіть якщо переважаючий таутомер перебуває в енольній формі.

Приклади одержання

Приклад 1: одержання 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)циклопентан-1,3-діону (сполуки А-1)

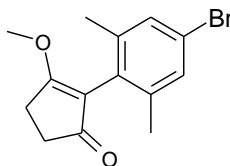


Етап 1: одержання 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)циклопентан-1,3-діону



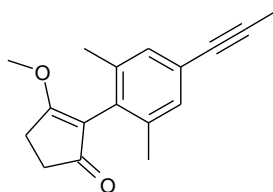
До розчину 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)циклопент-4-ен-1,3-діону (описаному в WO 2010/089210) (50 г, 0,18 моль) в оцтовій кислоті (2000 мл) при 25-30 °С добавляли цинковий порошок (82,3 г, 1,26 моль). Одержану суспензію нагрівали до 90 °С впродовж 2 годин з подальшим охолодженням до кімнатної температури, тоді фільтрували через шар діатомової землі. Залишок промивали метанолом (100 мл x 2), і розчин концентрували у вакуумі. Добавляли дистильовану воду і неочищений продукт екстрагували етилацетатом (500 мл x 3). Органічні фракції об'єднували, тоді промивали дистильованою водою, сольовим розчином, тоді сушили над сульфатом натрію, фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі з одержанням 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)циклопентан-1,3-діону. Даний матеріал застосовували безпосередньо на наступному етапі без додаткової очистки.

Етап 2: одержання 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метоксициклопент-2-енону



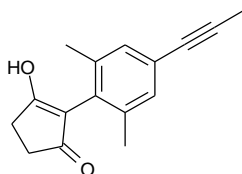
До розчину 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)циклопентан-1,3-діону (40 г, 0,143 моль) в ацетоні (2000 мл) добавляли безводний карбонат калію (98,5 г, 0,714 моль) і йодметан (45 мл, 0,72 моль). Одержану суміш перемішували при 25-30 °С впродовж 16 годин, тоді леткі розчинники видаляли у вакуумі і залишок розбавляли дистильованою водою (200 мл) і екстрагували етилацетатом (3 x 500 мл). Органічні фракції об'єднували, промивали дистильованою водою, сольовим розчином, тоді сушили над сульфатом натрію, фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі. Неочищений продукт очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії з одержанням 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метоксициклопент-2-енону.

Етап 3: одержання 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-3-метоксициклопент-2-енону



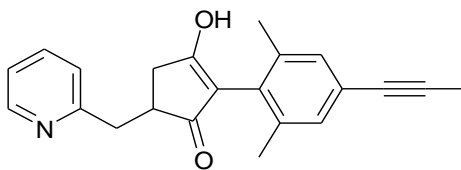
До розчину безводного бромиду цинку (1,41 г, 6,3 ммоль) у безводному тетрагідрофурані (8,0 мл) в атмосфері азоту при 0 °С по краплинах добавляли бромід пропінілмагнію (15,7 мл, 6,3 ммоль, 0,4М розчин у тетрагідрофурані). Реакційній суміші дозволяли нагрітися до кімнатної температури і перемішуватися впродовж 10 хвилин, тоді знов охолоджували до 0 °С. До даної суміші тоді добавляли [1,1'-біс(дифенілфосфіно)ферроцен]дихлорпалладій (II) (0,102 г, 0,13 ммоль), тоді розчин 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метоксициклопент-2-енону (0,370 г, 1,25 ммоль) у безводному тетрагідрофурані (4,0 мл). Реакційну суміш нагрівали із зворотним холодильником впродовж 4,5 годин, тоді дозволяли охолонути до кімнатної температури з подальшим гашенням насиченим водним хлоридом амонію (10 мл). Добавляли етилацетат і суміш фільтрували через шар діатомової землі, і фази розділяли. Водну фазу знов екстрагували етилацетатом (х3) і об'єднані органічні фракції промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі. Залишок очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії (етилацетат і ізогексан в якості елюенту) з одержанням 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-3-метоксициклопент-2-енону.

Етап 4: одержання 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)циклопентан-1,3-діону

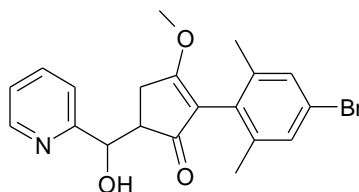


До розчину 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-3-метоксициклопент-2-енону (0,193 г, 0,76 ммоль) в ацетоні (2,0 мл) добавляли 2М соляну кислоту (2,0 мл). Суміш нагрівали при 60 °С при мікрохвильовому випромінюванні впродовж 20 хвилин, тоді добавляли дистильовану воду і етилацетат і фази розділяли. Водну фазу екстрагували етилацетатом (х3) і об'єднані органічні фракції промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі. Неочищений продукт очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії (етилацетат і ізогексан в якості елюенту) з одержанням 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)циклопентан-1,3-діону.

Приклад 2: одержання рац-2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-4-(піридин-2-ілметил)циклопентан-1,3-діону



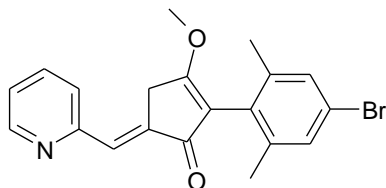
Етап 1: одержання 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-5-(гідроксипіридин-2-ілметил)-3-метоксициклопент-2-енону



До розчину 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метоксициклопент-2-енону (5 г, 17 ммоль) у безводному тетрагідрофурані (50 мл) в атмосфері азоту по краплинах добавляли біс(

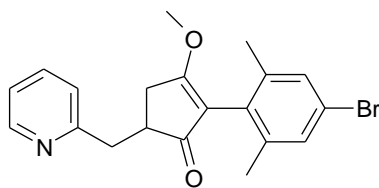
триметилсиліл)амід літію (22,4 мл, 20 ммоль, 0,9М розчин в тетрагідрофурани) при -75 °С. Одержаний розчин перемішували при даній температурі впродовж 40 хвилин, тоді другий розчин піридин-2-карбоксальдегіду (2,18 г, 20 ммоль) у безводному тетрагідрофурани (50 мл) додавали впродовж 20 хвилин. Одержаний розчин перемішували при -75 °С впродовж 2 годин, тоді дозволяли нагрітися до кімнатної температури і перемішуватися впродовж додаткових 2 годин. Реакційну суміш гасили льодяною водою (30 мл), екстрагували етилацетатом (3 x 100 мл), тоді сушили над сульфатом натрію, фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі з одержанням 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-5-(гідроксипіридин-2-ілметил)-3-метоксициклопент-2-енону. Даний матеріал застосовували безпосередньо на наступному етапі без додаткової очистки.

Етап 2: одержання 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-[1-піридин-2-ілметиліден]циклопент-2-енону



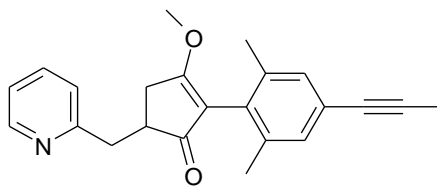
До розчину 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-5-(гідроксипіридин-2-ілметил)-3-метоксициклопент-2-енону (7,2 г, 17,9 ммоль) в дихлорметані (200 мл) при 0 °С по краплинах додавали триетиламін (7,0 мл, 53,8 ммоль), тоді метансульфонілхлорид (6 мл, 53,8 ммоль). Реакційній суміші дозволяли нагрітися до кімнатної температури, тоді перемішували впродовж ночі і гасили льодяною водою. Розділяли органічні фази і водну фазу екстрагували етилацетатом (100 мл x3). Об'єднані органічні фракції концентрували у вакуумі і залишок повторно розчиняли в метанолі (250 мл) і перемішували впродовж 10 хвилин. До даної суспензії тоді додавали карбонат калію (8,1 г, 58,7 ммоль) і реакційну суміш перемішували впродовж 4-5 годин при 25-30 °С. Леткі розчинники видаляли під вакуумом, а неочищений продукт розбавляли дистильованою водою і екстрагували етилацетатом (150 мл x3). Об'єднані органічні фракції промивали дистильованою водою, сольовим розчином, тоді сушили над сульфатом натрію, фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі. Неочищений продукт очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії з одержанням 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-[1-піридин-2-ілметиліден]циклопент-2-енону.

Етап 3: одержання рац-2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-піридин-2-ілметилциклопент-2-енону



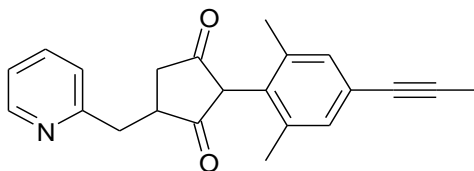
До розчину 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-[1-піридин-2-ілметиліден]циклопент-2-енону (2,8 г, 7,3 ммоль) в оцтовій кислоті (30 мл) додавали цинковий порошок (2,3 г, 36,5 ммоль) при 25-30 °С. Одержану суспензію перемішували при 25-30 °С впродовж 6-7 годин, тоді фільтрували через шар діатомової землі і промивали метанолом (20 мл x2). Фільтрат концентрували під вакуумом, додавали воду і неочищений продукт екстрагували етилацетатом (50 мл x3). Об'єднані органічні фракції промивали дистильованою водою, сольовим розчином, сушили над сульфатом натрію, фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі. Неочищений продукт очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії з одержанням рац-2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-піридин-2-ілметилциклопент-2-енону.

Етап 4: одержання рац-2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-3-метокси-5-піридин-2-ілметилциклопент-2-енону



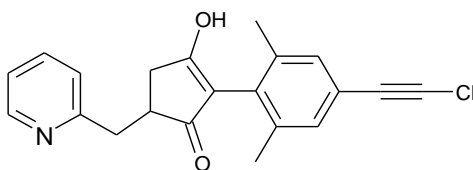
До дегазованого розчину рац-2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-піридин-2-ілметилциклопент-2-енону (1,0 г, 2,5 ммоль) в толуолі (10 мл) добавляли трибутил(1-пропініл)олово (1,55 мл, 5,18 ммоль) і тетракістрифенілфосфінпалладій (0) (0,5 г, 0,5 ммоль) в атмосфері азоту. Реакційну суміш нагрівали при 130 °С впродовж 40 хвилин при мікрохвильовому випромінюванні, тоді розбавляли дистильованою водою (20 мл) і екстрагували етилацетатом (50 мл x2). Об'єднані органічні фракції промивали дистильованою водою, сольовим розчином, сушили над сульфатом натрію, фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі з одержанням рац-2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-3-метокси-5-піридин-2-ілметилциклопент-2-енону. Даний матеріал застосовували безпосередньо на наступному етапі без додаткової очистки.

Етап 5: одержання рац-2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-4-піридин-2-ілметилциклопентан-1,3-діону

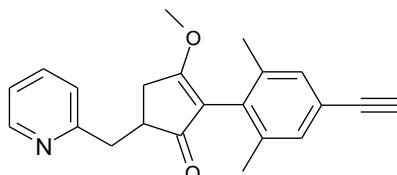


Розчин рац-2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-3-метокси-5-піридин-2-ілметилциклопент-2-енону (0,5 г, 1,45 ммоль) в ацетоні (10 мл) і 2N соляну кислоту (5 мл) нагрівали при 80 °С при мікрохвильовому випромінюванні впродовж 40 хвилин. Леткі розчинники видаляли у вакуумі, а залишок розбавляли дистильованою водою (50 мл) і екстрагували етилацетатом (3 x 50 мл). Об'єднані органічні фракції знов промивали дистильованою водою, сольовим розчином, сушили над сульфатом натрію, фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі. Неочищений продукт очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії з одержанням рац-2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-4-піридин-2-ілметилциклопентан-1,3-діону.

Приклад 3: одержання рац-2-(4-хлоретиніл-2,6-диметилфеніл)-4-(піридин-2-ілметил)циклопентан-1,3-діону



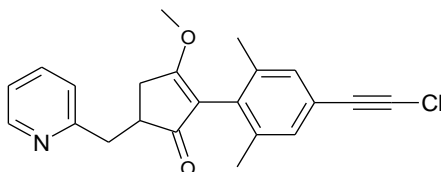
Етап 1: одержання рац-2-(4-етиніл-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-піридин-2-ілметилциклопент-2-енону



До суміші рац-2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-піридин-2-ілметилциклопент-2-енону (0,50 г, 1,29 ммоль), фториду цезію (0,39 г, 2,59 ммоль) і йодиду міді (I) (0,025 г, 0,129 ммоль) в N,N-диметилформаміді (5,0 мл) добавляли [1,1'-біс(дифенілфосфіно)ферроцен]дихлорпалладій (II) (0,053 г, 0,065 ммоль) і етинілтрибутилстаннан (1,22 г, 3,88 ммоль). Реакційну суміш нагрівали при 110 °С при

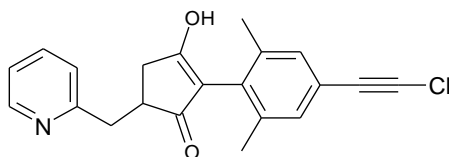
мікрохвильовому випромінюванні впродовж 60 хвилин, тоді дозволяли охолонути до кімнатної температури і гасили дистильованою водою (20 мл) і екстрагували етилацетатом. Об'єднані органічні фракції сушили над сульфатом магнію, фільтрували і фільтрат випаровували у вакуумі. Неочищений продукт очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії (0-8% метанол в дихлорметані в якості елюенту) з одержанням рац-2-(4-етиніл-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-піридин-2-ілметилциклопент-2-енону.

Етап 2: одержання рац-2-(4-хлоретиніл-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-піридин-2-ілметилциклопент-2-енону



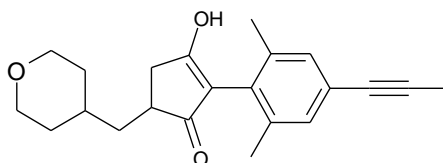
До суміші рац-2-(4-етиніл-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-піридин-2-ілметилциклопент-2-енону (0,20 г, 0,60 ммоль) і ацетату срібла (I) (0,01 г, 0,06 ммоль) в ацетоні (2,0 мл) добавляли N-хлорсукцимід (0,10 г, 0,72 ммоль) і розчин нагрівали із зворотним холодильником впродовж ночі. Реакційну суміш фільтрували, фільтрат випаровували у вакуумі і залишок очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії (0-8% метанол в дихлорметані в якості елюенту) з одержанням рац-2-(4-хлоретиніл-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-піридин-2-ілметилциклопент-2-енону.

Етап 3: одержання рац-2-(4-хлоретиніл-2,6-диметилфеніл)-4-піридин-2-ілметилциклопентан-1,3-діону

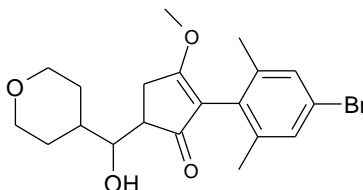


Водну 2М соляну кислоту (1,20 мл) добавляли до розчину рац-2-(4-хлоретиніл-2,6-диметилфеніл)-3-метокси-5-піридин-2-ілметилциклопент-2-енону (0,120 г, 0,33 ммоль) в ацетоні (1,20 мл) і реакційну суміш нагрівали при 60 °C впродовж 2 годин. Розчин тоді концентрували у вакуумі і неочищений продукт очищали за допомогою препаративної обернено-фазової ВЕРХ з одержанням рац-2-(4-хлоретиніл-2,6-диметилфеніл)-4-піридин-2-ілметилциклопентан-1,3-діону.

Приклад 4: одержання 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-4-(тетрагідропіран-4-іл)метил-3-ілметилциклопентан-1,3-діону



Етап 1: одержання 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-5-[гідрокси(тетрагідропіран-4-іл)метил]-3-метоксициклопент-2-енону



До розчину 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метоксициклопент-2-енону (7,5 г, 26,0 ммоль) у безводному тетрагідрофурани (70 мл) в атмосфері азоту по краплинах добавляли біс(триметилсиліл)амід літію (44,6 мл, 31,0 ммоль, 0,7М у тетрагідрофурани) при -75 °C. Після

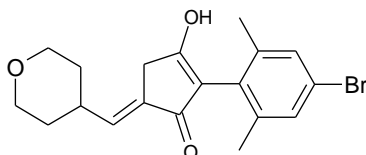
перемішування впродовж 40 хвилин при даній температурі добавляли другий розчин тетрагідропіраніл-4-карбоксальдегіду (5,90 г, 52,0 ммоль) у тетрагідрофурани (70 мл) впродовж 20 хвилин і одержаний розчин перемішували при -75 °С впродовж 2 годин. Після нагрівання до кімнатної температури суміш перемішували впродовж додаткових 2 годин, тоді гасили

5

льодяною водою (100 мл) і екстрагували етилацетатом (3 x 150 мл). Органічні фракції об'єднували, сушили над сульфатом натрію, фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі з одержанням

10

Етап 2: одержання 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-[1-(тетрагідропіран-4-іл)метиліден]циклопентан-1,3-діону



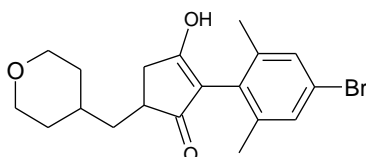
15

Розчин 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-5-[гідрокси(тетрагідропіран-4-іл)метил]-3-метоксициклопент-2-енону (16,0 г, 39,0 ммоль) в суміші ацетону (320 мл) і 2N соляної кислоти (160 мл) нагрівали при 130 °С при мікрохвильовому випромінюванні впродовж 40 хвилин. Леткі розчинники видаляли у вакуумі з подальшим додаванням дистильованої води (250 мл) і екстракцією етилацетатом (3 x 150 мл). Об'єднані органічні екстракти промивали водою, сольовим розчином, сушили над сульфатом натрію, тоді фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі. Залишок остаточно очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії з одержанням 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-[1-(тетрагідропіран-4-іл)метиліден]циклопентан-1,3-діону.

20

25

Етап 3: одержання рац-2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклопентан-1,3-діону

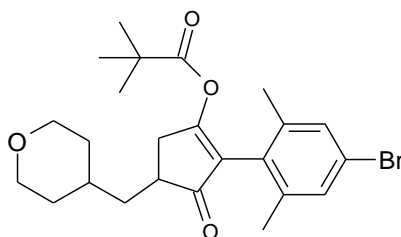


30

Розчин 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-[1-(тетрагідропіран-4-іл)метиліден]циклопентан-1,3-діону (0,10 г, 0,26 ммоль) в метанолі (100 мл) пропускають через картридж 10% вуглець-платини в атмосфері водню при 20 бар. Реакційну суміш тоді концентрували у вакуумі і неочищений продукт очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії (гексан/етилацетат в якості елюенту) з одержанням рац-2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклопентан-1,3-діону.

35

Етап 4: одержання 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-оксо-4-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклопент-1-енілового складного ефіру рац-2,2-диметилпропіонової кислоти



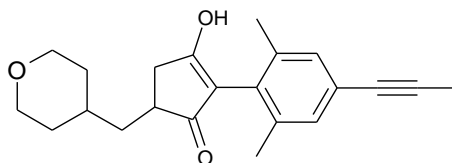
40

До розчину рац-2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклопентан-1,3-діону (1,0г, 2,6 ммоль) в дихлорметані (20 мл) добавляли триетиламін (1,09 мл, 7,8 ммоль), тоді пивалоілхлорид (1,10 мл, 7,8 ммоль) і одержаний розчин перемішували при кімнатній температурі впродовж 4 годин. Реакційну суміш розбавляли дихлорметаном (100 мл), промивали дистильованою водою (50 мл x 3) і органічні фракції об'єднували, сушили над сульфатом натрію, фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі з одержанням 2-(4-бром-

45

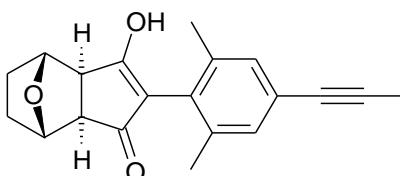
2,6-диметилфеніл)-3-оксо-4-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклопент-1-енілового складного ефіру рац-2,2-диметилпропіонової кислоти. Даний матеріал застосовували безпосередньо на наступному етапі без додаткової очистки.

Етап 5: одержання рац-2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-4-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклопентан-1,3-діону

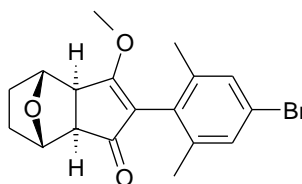


До дегазованого розчину 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-оксо-4-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклопент-1-енілового складного ефіру рац-2,2-диметилпропіонової кислоти (0,20 г, 0,43 ммоль) в толуолі (4 мл) в атмосфері азоту добавляли трибутил(1-пропіл)олово (0,39 мл, 1,29 ммоль) і тетракістрифенілфосфін палладій (0) (0,10г, 0,086 ммоль). Реакційну суміш тоді нагрівали при 130 °С при мікрохвильовому випромінюванні впродовж 45 хвилин з подальшим гашенням дистильованою водою (20 мл) і екстракцією етилацетатом (50 мл x 2). Об'єднані органічні фракції промивали водою, сольовим розчином, сушили над сульфатом натрію, фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі. Залишок тоді розчиняли в метанолі (1,0 мл) і добавляли 2N розчин гідроксиду натрію (0,5 мл) з подальшим перемішуванням при 25 °С впродовж 3 годин. Розчинник випаровували у вакуумі і неочищений продукт розбавляли дистильованою водою, підкислювали 2N соляною кислотою, тоді екстрагували етилацетатом (50 мл x 3). Об'єднані органічні фракції промивали водою, сольовим розчином, сушили над сульфатом натрію, фільтрували і фільтрат концентрували у вакуумі з одержанням рац-2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-4-(тетрагідропіран-4-ілметил)циклопентан-1,3-діону.

Приклад 5: одержання (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-10-оксатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-3,5-діону

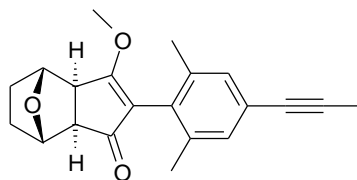


Етап 1: одержання (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-5-метоксі-10-оксатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-4-ен-3-ону



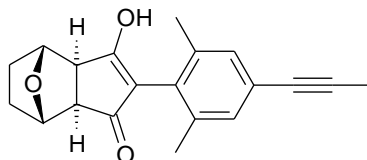
До суспензії 4-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-10-оксатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-3,5-діону (1,0 г, 2,86 ммоль) (описана в WO 2009019005) в ацетоні (50 мл) добавляли карбонат калію (0,59 г, 4,3 ммоль), а тоді йодметан (2,0 г, 0,89 мл, 14 ммоль). Суміш перемішували при кімнатній температурі впродовж 18 годин, тоді ацетон видаляли у вакуумі і залишок розділяли між водою і етилацетатом. Неочищений продукт екстрагували етилацетатом і об'єднані органічні фракції промивали дистильованою водою, тоді сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували і концентрували у вакуумі з одержанням (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-5-метоксі-10-оксатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-4-ен-3-ону.

Етап 2: одержання (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-10-оксатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-3,5-діону



До (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-5-метоксі-10-оксатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-4-ен-3-ону (0,40 г, 1,10 ммоль), фториду цезію (0,34 г, 2,20 ммоль), йодистої міді (0,04 г, 0,22 ммоль) і [1,1'-біс(дифенілфосфіно)ферроцен]дихлорпалладію (II) (0,12 г, 0,17 ммоль) в атмосфері азоту добавляли безводний диметилформамід (3,8 г, 4 мл, 51 ммоль), а тоді трибутил(проп-1-ініл)станнан (1,10 г, 1,0 мл, 3,3 ммоль). Суміш нагрівали при 120 °С при мікрохвильовому випромінюванні впродовж 60 хвилин, тоді розбавляли водою (50 мл) і етилацетатом (50 мл) і фільтрували через шар діатомової землі. Залишок промивали етилацетатом і неочищений продукт екстрагували етилацетатом (50 мл x2). Об'єднані органічні фракції промивали дистильованою водою, тоді сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію, фільтрували і концентрували у вакуумі. Неочищений продукт очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії з одержанням (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-10-оксатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-3,5-діону.

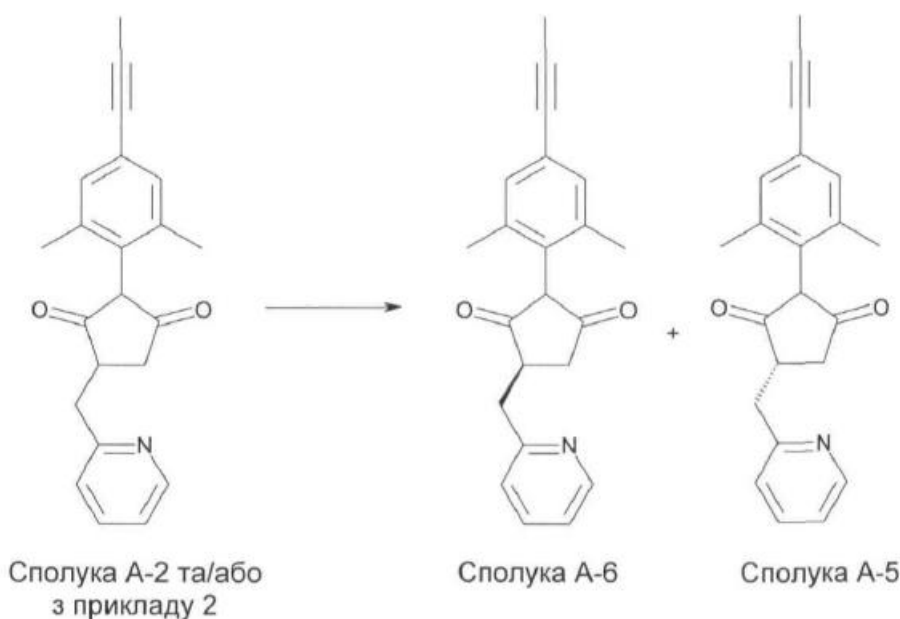
Етап 4: одержання (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-10-оксатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-3,5-діону



(1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-10-оксатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-3,5-діон (0,1

7 г, 0,52 ммоль) розчиняли в морфоліні (2,0 г, 2,0 мл, 23 ммоль) і нагрівали до 100 °С з перемішуванням впродовж 2,25 годин. Суміші дозволяли охолонути до кімнатної температури і концентрували у вакуумі. Залишок розчиняли в етилацетаті (15 мл) і промивали 2М соляною кислотою (15 мл x3), а тоді сольовим розчином (15 мл), тоді сушили над сульфатом магнію, фільтрували і концентрували у вакуумі. Неочищений продукт очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії з одержанням (1RS,2SR,6RS,7SR)-4-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-10-оксатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-3,5-діону.

Приклад 5А – розділення за допомогою хіральної ВЕРХ сполуки А-2 і/або з прикладу 2 на енантіомерні сполуки А-6 і А-5



Сполуку А-2 і/або з прикладу 2 (рацемічну) розділяли на енантіомерні сполуки А-6 і А-5 із застосуванням хіральної колонки ВЕРХ за допомогою наступних способів і при наступних умовах.

5 Хіральна колонка ВЕРХ, яку застосовували, являла собою (s,s) колонку для ВЕРХ WhelkO1 - 5 мікрон - 21 мм х 250 мм, вироблену Regis Technologies, Inc. У даній колонці хіральна нерухома фаза являє собою (S,S) 1-(3-5-динітробензамідо)-1,2,3,4-тетрагідрофенантрен.

Система розчинників для колонки, яку застосовували в якості елюенту, являла собою суміш 50:50 (по об'єму) розчинника А і розчинника В, в якій

10 розчинник А являє собою ізогексан, який містить 0,1% об./об. льодяної оцтової кислоти, а розчинник В являє собою суміш ізопропанолу (90% об./об.) і ацетонітрилу (10% об./об.), який містить 0,1% об./об. льодяної оцтової кислоти.

Інші умови були наступними:

Швидкість потоку через колонку: 21 мл/хвилину. Час запису хроматограми: 20 хвилин.

15 Завантаження (сполука, яку завантажували в колонку): 25 мг/мл сполуки в 50:50 ізопропанолу/ізогексану.

Об'єм зразку (сполуки), який впорскували на прохід = 1000 мікролітрів.

Кількість впорскувань сполуки = 17.

Кількість рацемічної сполуки А-2, яку застосовували: 420 мг.

20 За допомогою хіральної ВЕРХ в загальному 420 мг сполуки А-2 при вищевказаних умовах одержували 163 мг сполуки А-6 (100% енантіомерний надлишок (е.е.), час утримання 13,98 хвилини при вищевказаних умовах) і 158 мг сполуки А-5 (98,6% енантіомерний надлишок (е.е.), час утримання 16,03 хвилини при вищевказаних умовах).

Абревіатура: ВЕРХ = високоефективна (або високого тиску) рідинна хроматографія.

25 Примітка 1: абсолютна структура і енантіомерна конфігурація сполуки А-6, як було підтверджено, є такою, як показано в даному документі (наприклад, яка показана вище), оскільки був одержаний кристал сполуки А-6, який був проаналізований з підтвердженням даної структури і енантіомерної конфігурації, наприклад за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

30 Примітка 2: вищевказану процедуру із застосуванням хіральної ВЕРХ можна застосовувати для розділення енантіомерів інших сполук винаходу за даним винаходом. Хіральні колонки, які можуть застосовуватися, являють собою наступні:

(s,s) колонка для ВЕРХ WhelkO1 - 5 мікрон - 21 мм х 250 мм, вироблена Regis Technologies, Inc [в даній колонці хіральна нерухома фаза являє собою (S,S) 1-(3-5-динітробензамідо)-1,2,3,4-тетрагідрофенантрен];

35 Kromasil® AmyCoat™ [в якій хіральна нерухома фаза являє собою трис-(3,5-диметилфеніл)карбамоїламілозу];

Kromasil® CelluCoat™ [в якій хіральна нерухома фаза являє собою трис-(3,5-диметилфеніл)карбамоїлцеллюлозу];

40 Chiralpak® IA [в якій хіральна нерухома фаза являє собою (3,5-диметилфеніл)карбаматну похідну амілози];

Chiralpak® IB [в якій хіральна нерухома фаза являє собою трис-(3,5-диметилфеніл)карбаматну похідну целюлози];

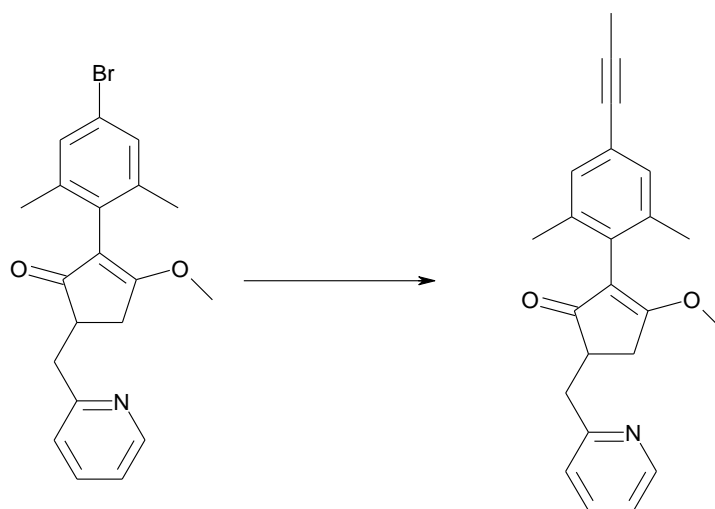
Chiralpak® IC [в якій хіральна нерухома фаза являє собою трис(3,5-дихлорфеніл)карбамат целюлози];

45 Lux® Amylose-2 [в якій хіральна нерухома фаза являє собою трис(5-хлор-2-метилфенілкарбамат) амілози] або

Lux® Cellulose-2 [в якій хіральна нерухома фаза являє собою трис(3-хлор-4-метилфенілкарбамат) целюлози].

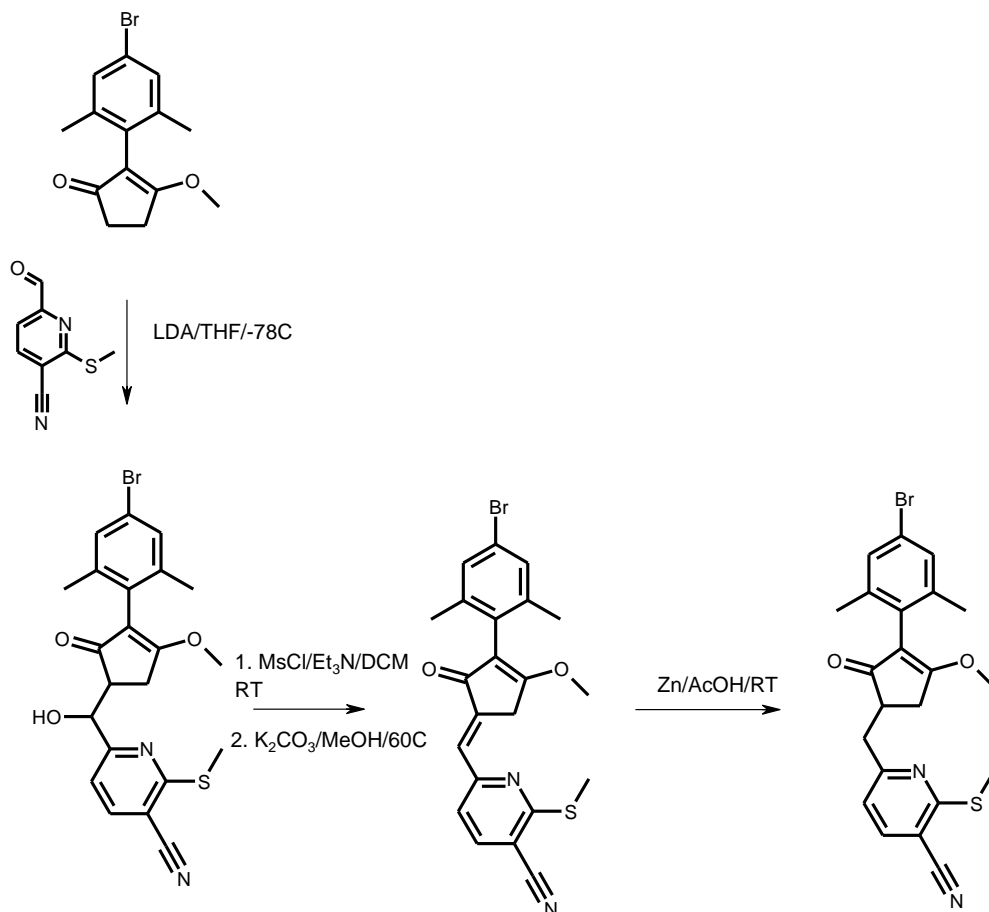
50 Приклад 6: приклад одержання сполуки формули (I), в якій G = метил, шляхом реакції конденсації з декарбоксилюванням відповідної похідної 2-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-3-метоксициклопент-2-ен-1-ону з бут-2-иновою кислотою,

синтез 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-3-метокси-5-(2-піридилметил)циклопент-2-ен-1-ону



- В колбу, заповнену 2-(4-бром-2,6-диметил-феніл)-3-метокси-5-(2-піридилметил)циклопент-2-ен-1-оном (328 мг, 0,8491 ммоль), добавляли бут-2-инову кислоту (0,9340 ммоль), дихлорид біс(трифенілфосфін)палладію (II) (0,04245 ммоль, 0,03010 г) і 1,4-біс-(дифенілфосфіно)бутан (0,08491 ммоль, 0,03621 г) і посудину продували N₂. Добавляли DMSO (3 мл), тоді тетрабутиламонію фторид (1 моль/л) в тетрагідрофурані (1,698 мл, 1,698 ммоль) і реакцію нагрівали до 110 °С в атмосфері N₂ впродовж 40 хвилин. Реакцію розбавляли EtOAc (25 мл), промивали насиченим водним хлоридом амонію (25 мл) і сольовим розчином (2 x 25 мл), а органічний шар видаляли і залишали відстоюватися впродовж ночі. Органічний шар завантажували в сухому вигляді на силікагель і очищали за допомогою флеш-хроматографії на SiO₂ із застосуванням 50-100% градієнта EtOAc в гексані з одержанням необхідної сполуки у вигляді безбарвного масла (193 мг, 66%). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ ppm 8,49 - 8,56 (m, 1H), 7,60 (td, 1H), 7,24 (d, 1H), 7,11-7,18 (m, 1H), 7,07 (d, 2H), 3,70 (s, 3H), 3,40 (dd, 1H), 3,07-3,18 (m, 1H), 2,96-3,05 (m, 1H), 2,84-2,90 (m, 2H), 2,09 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,91 (s, 3H).

Проміжна сполука 1: синтез 6-[[3-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-метоксі-2-оксоциклопент-3-ен-1-іл]метил]-2-метилсульфанілпіридин-3-карбонітрилу



Абревіатури:

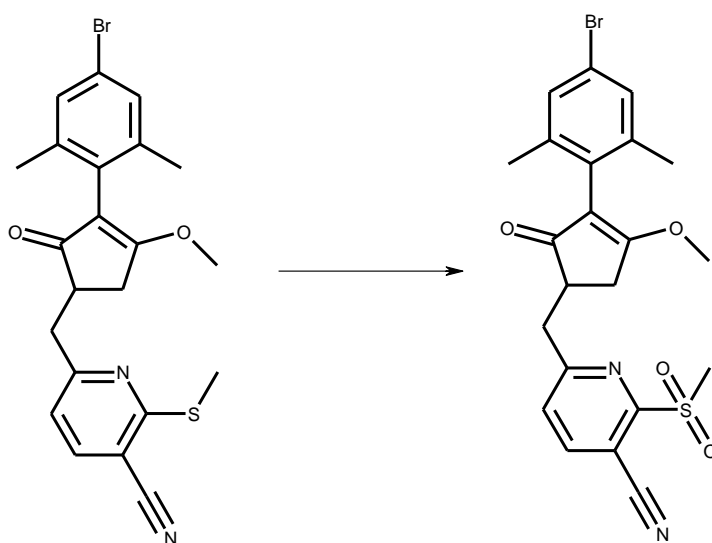
RT = кімнатна температура.

LDA = діізопропіламід літію.

THF = тетрагідрофуран.

DCM = дихлорметан.

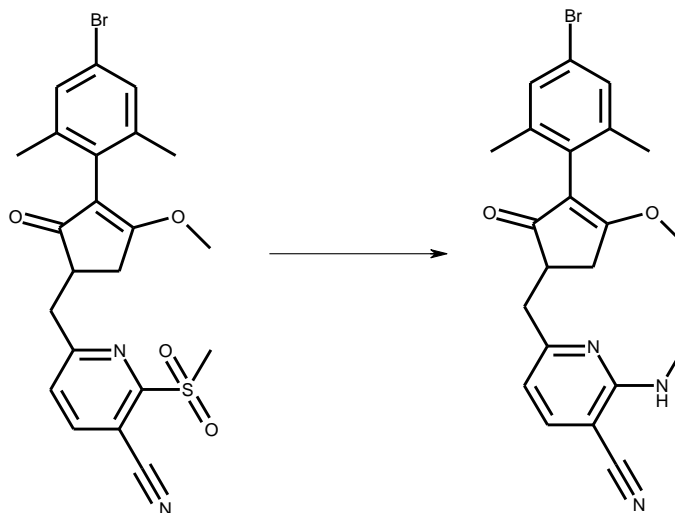
Проміжна сполука 2: синтез 6-[[3-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-метоксі-2-оксоциклопент-3-ен-1-іл]метил]-2-метилсульфонілпіридин-3-карбонітрилу



До розчину 6-[[3-(4-бром-2,6-диметил-феніл)-4-метоксі-2-оксо-циклопент-3-ен-1-іл]метил]-2-метилсульфаніл-піридин-3-карбонітрилу (3,87 ммоль, 1,77 г) в CH₂Cl₂ (15 мл) при 0 °C добавляли гідроперит (9,67 ммоль, 0,938 г) з подальшим повільним додаванням розчину

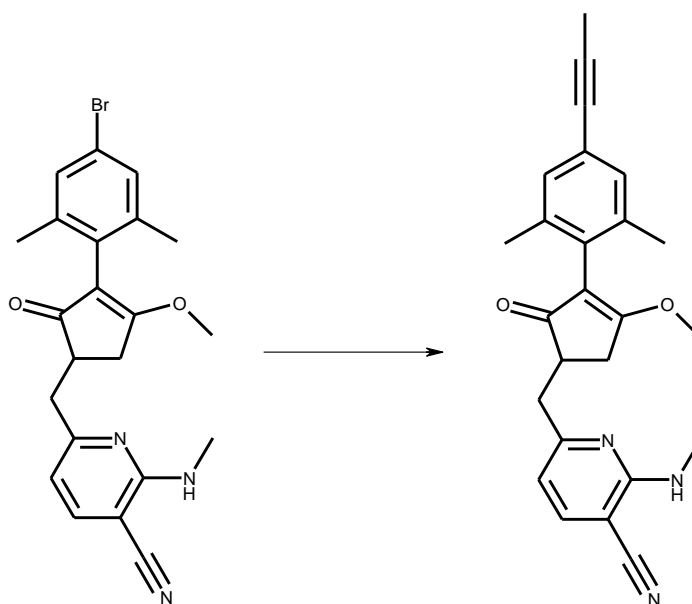
трифтороцтового ангідриду (9,67 ммоль, 2,03 г, 1,34 мл) в CH_2Cl_2 (3 мл). Реакцію перемішували при 0 °С впродовж 3,5 годин, а тоді додатково добавляли гідроперит (0,3 г) і трифтороцтовий ангідрид (0,4 мл в 2 мл CH_2Cl_2). Реакцію перемішували при 0 °С впродовж додаткових 30 хвилин, а тоді гасили 10% водним метабісульфітом натрію (20 мл) і екстрагували в CH_2Cl_2 (3 x 20 мл). Об'єднані органічні екстракти сушили над MgSO_4 , фільтрували і концентрували при зниженому тиску з одержанням оранжевої смоли. Неочищений продукт очищали за допомогою колонкової хроматографії на SiO_2 із застосуванням градієнта гексан: EtOAc з виходом необхідної сполуки (1,00 г, 53%) у вигляді жовтої піни. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) (діагностичні піки) δ ppm 8,19 (d, 1H), 7,58 (1H, d), 7,22 (s, 2H), 3,52 (s, 3 H), 3,39 (s, 3H), 2,10 (s, 3H), 2,05 (s, 3H).

Проміжна сполука 3: синтез 6-[[3-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-4-метоксі-2-оксоциклопент-3-ен-1-іл]метил]-2-(метиламіно)піридин-3-карбонітрилу



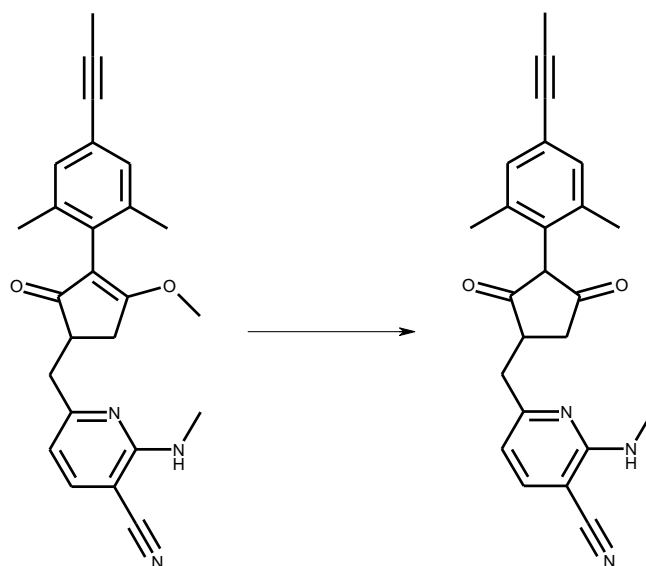
До 6-[[3-(4-бром-2,6-диметил-феніл)-4-метоксі-2-оксо-циклопент-3-ен-1-іл]метил]-2-метилсульфоніл-піридин-3-карбонітрилу (2,043 ммоль, 1 г) добавляли розчин метиламіну (5,1 мл 2М розчину в тетрагідрофурані, 10,22 ммоль). Реакцію перемішували при кімнатній температурі впродовж трьох годин, а тоді концентрували при зниженому тиску з одержанням коричневої смоли. Неочищений продукт очищали за допомогою колонкової хроматографії на SiO_2 із застосуванням градієнта гексан: EtOAc з виходом необхідної сполуки (890 мг, 99%) у вигляді оранжевої твердої речовини. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) (діагностичні піки) δ ppm 7,55 (d, 1H), 7,18 (d, 2H), 6,45 (d, 1H), 3,55 (s, 3H), 3,05 (d, 3H), 2,15 (s, 3H), 2,00 (s, 3H).

Приклад 7: синтез 6-[[3-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-4-метоксі-2-оксоциклопент-3-ен-1-іл]метил]-2-(метиламіно)піридин-3-карбонітрилу



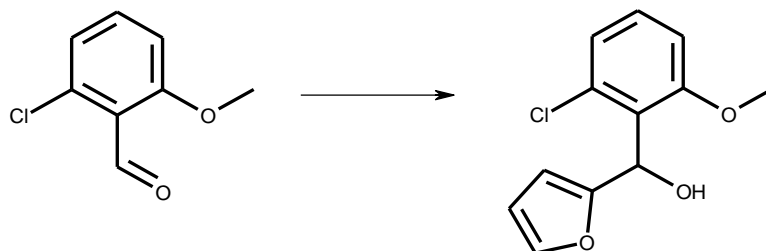
Ємність для мікрохвильового реактора заповнювали 6-[[3-(4-бром-2,6-диметил-феніл)-4-
 метоксі-2-оксо-циклопент-3-ен-1-іл]метил]-2-(метиламіно)піридин-3-карбонітрилом (150 мг, 0,34
 ммоль), фторидом цезію (CsF, 104 мг, 0,68 ммоль), йодидом міді (I) (CuI, 13 мг, 0,068 ммоль),
 5 дихлорметановим аддуктом дихлор[1,1'-біс(дифенілфосфіно)ферроцен]палладію (II) (37 мг,
 0,05 ммоль), трибутил(проп-1-ініл)станнаном (125 мг, 0,41 ммоль) і N,N-диметилформамідом
 (1,5 мл), закривали кришкою і нагрівали при 120 °C при мікрохвильовому випромінюванні
 впродовж 60 хвилин. Додавали додатковий фторид цезію (52 мг, 0,34 ммоль), йодид міді (I)
 10 (6,5 мг, 0,034 ммоль), дихлорметановий аддукт дихлор[1,1'-
 біс(дифенілфосфіно)ферроцен]палладію (II) (18,5 мг, 0,025 ммоль) і трибутил(проп-1-
 ініл)станнан (63 мг, 0,21 ммоль) і реакцію нагрівали при 120 °C при мікрохвильовому
 випромінюванні впродовж додаткових 30 хвилин. Реакції дозволяли охолонути до кімнатної
 температури, розбавляли водою (10 мл) і діетиловим ефіром (10 мл) і фільтрували через целіт.
 15 Фази фільтрату розділяли і водну фазу екстрагували додатковим діетиловим ефіром (2 x 10
 мл). Об'єднані органічні екстракти промивали сольовим розчином (10 мл), сушили над MgSO₄,
 фільтрували і випаровували до сухого стану при зниженому тиску. Неочищений продукт
 розчиняли в EtOAc, абсорбували на силікагелі і очищали за допомогою флеш-хроматографії на
 силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан з одержанням необхідного продукту (32
 20 мг, 24%) у вигляді жовтої смоли. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) 7,45 (d, 1H), 7,05 (2 x s, 2 x 1H), 6,45
 (d, 1H), 5,20 (br, 1H), 3,50 (s, 3H), 3,50-3,40 (m, 1H), 3,20-3,15 (m, 1H), 3,05 (d, 3H), 2,80-2,05 (m,
 3H), 2,15 (s, 3H), 2,05 (s, 3H), 1,95 (s, 3H).

Приклад 8: синтез 6-[[3-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-2,4-діоксоциклопентил]метил]-2-
 (метиламіно)піридин-3-карбонітрилу (сполука А-23)



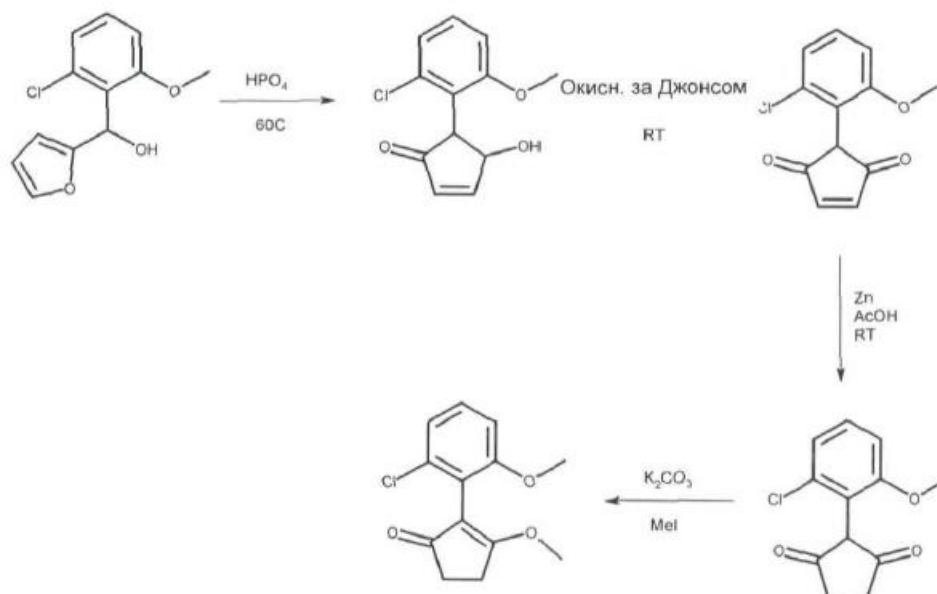
До перемішаного розчину 6-[[3-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-4-метоксі-2-оксо-циклопент-3-ен-1-іл]метил]-2-(метиламіно)піридин-3-карбонітрилу (34 мг, 0,085 ммоль) в ацетоні (1 мл) добавляли 2М водну HCl (1 мл). Реакційну суміш нагрівали при 60 °С впродовж 5 годин, тоді давали можливість охолонути до кімнатної температури. Реакцію концентрували при зниженому тиску, а тоді добавляли 2М водний розчин K₂CO₃ (2 мл) до залишку. Регулювали pH до приблизно 5,5 насиченим розчином NH₄Cl, а тоді екстрагували дихлорметаном (3 x 10 мл). Об'єднані органічні фракції сушили над MgSO₄, фільтрували і випаровували до сухого стану при зниженому тиску з одержанням необхідної сполуки (28 мг, 85%) у вигляді коричневої смоли. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) 7,71 (d, 1H), 7,09 (s, 2H), 6,63 (d, 1H), 5,60 (br, 1H), 2,96-3,36 (m, 7H), 2,37-2,45 (m, 1H), 2,13 (s, 6H), 2,02 (s, 3H).

Проміжна сполука 4: синтез (2-хлор-6-метоксифеніл)-(2-фурил)метанолу



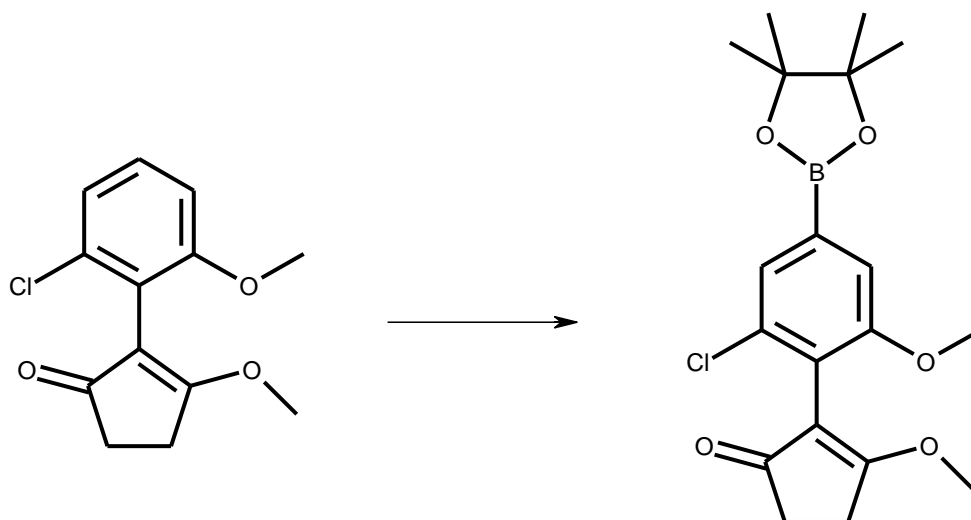
До розчину фурану (10,7 мл, 147 ммоль) у безводному тетрагідрофурані (100 мл) в атмосфері N₂ при -10 °С по краплинах добавляли н-бутиллітій (65 мл 2,5М розчину в гексанах, 162 ммоль) впродовж 35 хвилин (внутрішню температуру підтримували при менше -7 °С). Суміш перемішували при даній температурі впродовж 1 години 35 хвилин перед додаванням по краплинах розчину 2-хлор-6-метоксибензальдегіду (27,6 г, 162 ммоль) у безводному тетрагідрофурані (100 мл) впродовж 1 години 30 хвилин (внутрішня температура приблизно -5 °С). По завершенню додавання реакційну суміш нагрівали до кімнатної температури і перемішували при даній температурі впродовж 18 годин. Добавляли воду (100 мл), тоді суміш розбавляли EtOAc (100 мл). Фази розділяли і водну фазу екстрагували в EtOAc (2 x 100 мл). Об'єднані органічні екстракти промивали сольовим розчином (50 мл), сушили над MgSO₄ і концентрували до жовтого масла. Неочищений продукт абсорбували в силікагелі і очищали за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан з одержанням необхідного продукту (33,9 г, 97%) у вигляді жовтої твердої речовини. ¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃) δ ppm 7,37 (d, 1H), 7,25-7,21 (m, 1H), 7,05 (dd, 1H), 6,89 (d, 1H), 6,34-6,29 (m, 2H), 6,06 (dt, 1H), 4,38 (d, 1H), 3,87 (s, 3H).

Проміжна сполука 5: схема для синтезу 2-(2-хлор-6-метоксифеніл)-3-метоксициклопент-2-ен-1-ону



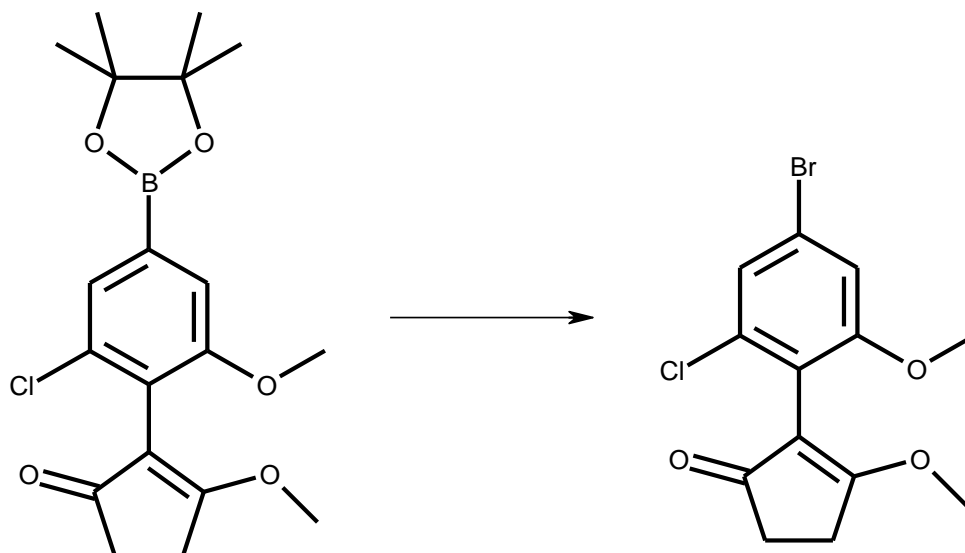
“Окисн. за Джонсом” = Окиснення за Джонсом. RT = кімнатна температура.

Проміжна сполука 6: синтез 2-[2-хлор-6-метокси-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)феніл]-3-метоксициклопент-2-ен-1-ону



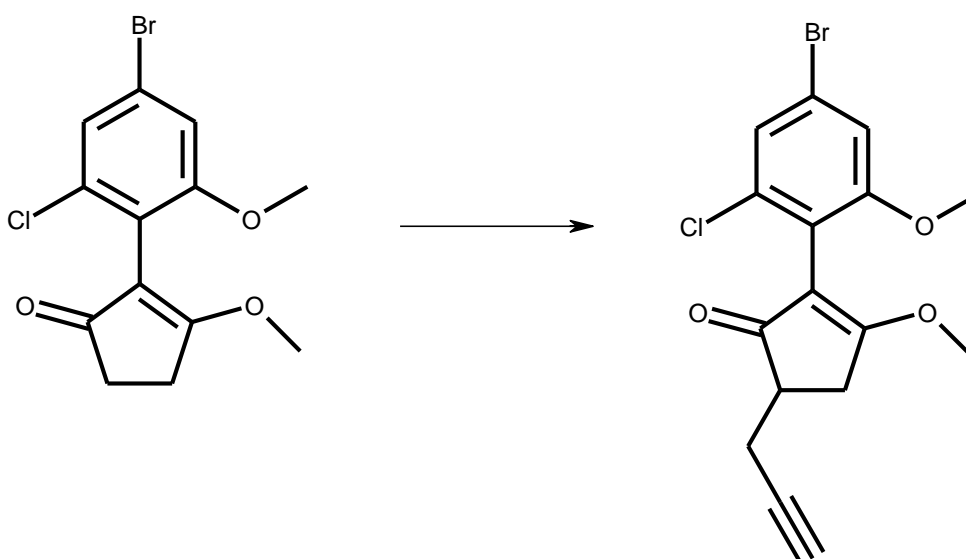
2-(2-хлор-6-метоксифеніл)-3-метоксициклопент-2-ен-1-он (2,87 г, 11,4 ммоль), 4,4,5,5-тетраметил-2-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)-1,3,2-діоксаборолан (3,46 г, 13,6 ммоль), ди-μ-метоксобіс(1,5-циклооктадієн)діїридій (I) (0,339 г, 0,511 ммоль) і 4-трет-бутил-2-(4-трет-бутил-2-піридил)піридин (0,280 г, 1,02 ммоль) добавляли у двогорлу колбу і викачували/продували азотом (x3). Метил-трет-бутиловий ефір (12 мл) добавляли в колбу і одержаний розчин нагрівали до 80 °C впродовж 5 годин, тоді залишали при кімнатній температурі впродовж ночі. Суміш концентрували до невеликого об'єму, а тоді розчиняли в дихлорметані і абсорбували в силікагелі. Неочищений матеріал очищали за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан з одержанням необхідної сполуки у вигляді суміші атропоізомерів, яка розділяється, з ідентичними спектральними даними (3,60 г, 67%). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ ppm 7,50 (s, 1H), 7,21 (s, 1H), 3,83 (s, 3H), 3,74 (s, 3H), 2,78-2,76 (m, 2H), 2,63-2,60 (m, 2H), 1,34 (s, 12H).

Проміжна сполука 7: синтез 2-(4-бром-2-хлор-6-метоксифеніл)-3-метоксициклопент-2-ен-1-ону



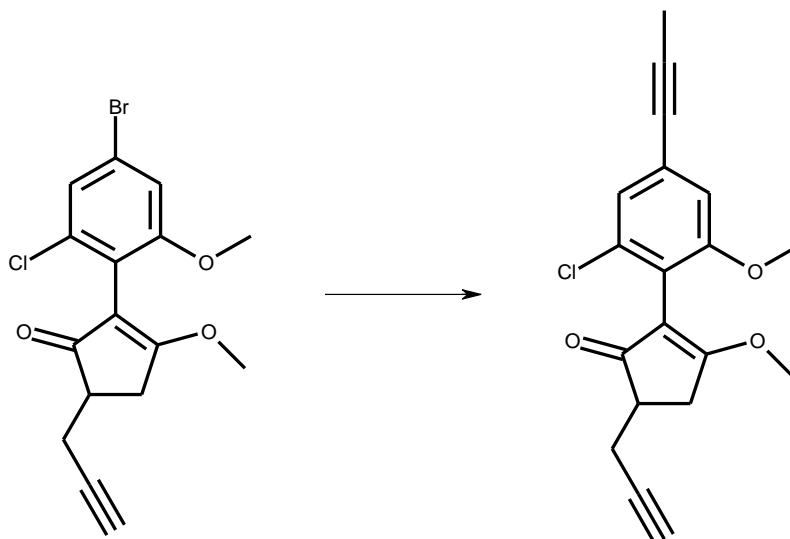
- До перемішаного розчину 2-[2-хлор-6-метокси-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)феніл]-3-метоксициклопент-2-ен-1-ону (2,381 г, 6,288 ммоль) в метанолі (60 мл) добавляли розчин диброміду міді (2,809 г, 12,58 ммоль) у воді (60 мл). Реакцію нагрівали із зворотним холодильником впродовж 3 годин в атмосфері азоту. Реакції дозволяли охолонути до кімнатної температури і добавляли дихлорметан (100 мл), а тоді воду (20 мл). Суміш перемішували при кімнатній температурі впродовж 3 годин, а тоді залишали при кімнатній температурі впродовж ночі. Реакційну суміш екстрагували дихлорметаном (2 x 50 мл) і об'єднані органічні екстракти промивали сольовим розчином (30 мл), сушили над MgSO_4 і випаровували до сухого стану при зниженому тиску. Залишок розчиняли в ацетоні (78,5 мл) K_2CO_3 (1,02 г, 7,42 ммоль), тоді добавляли йодметан (1,54 мл, 24,7 ммоль). Суміш перемішували при кімнатній температурі впродовж 18 годин, тоді залишали при кімнатній температурі впродовж 24 годин. Реакцію випаровували до сухого стану при зниженому тиску і залишок розділяли між водою (50 мл) і EtOAc (50 мл). Фази розділяли і водний шар екстрагували EtOAc (2 x 40 мл). Об'єднані органічні фази промивали сольовим розчином (30 мл), сушили над MgSO_4 , фільтрували і випаровували до сухого стану при зниженому тиску з одержанням коричневої смоли. Неочищений продукт розчиняли в дихлорметані і абсорбували в силікагелі, а також очищали за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта MeOH /дихлорметан з одержанням необхідного продукту (1,27 г,) у вигляді коричневої твердої речовини. ^1H ЯМР (400МГц, CDCl_3) δ ppm 7,22 (s, 1H), 6,95 (s, 1H), 3,80 (s, 3H), 3,78 (s, 3H), 2,80-2,78 (m, 2H), 2,63-2,61 (m, 2H).

Проміжна сполука 8: синтез 2-(4-бром-2-хлор-6-метоксифеніл)-3-метокси-5-проп-2-ініл-циклопент-2-ен-1-ону



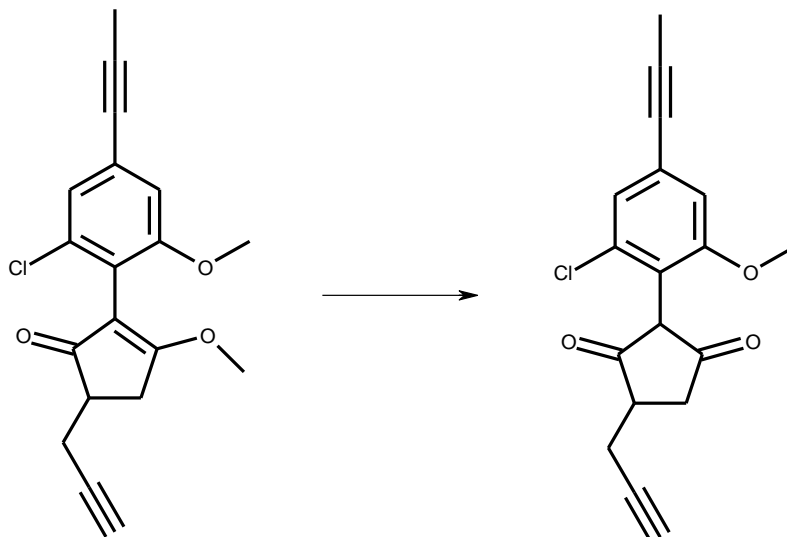
До перемішаного розчину 2-(4-бром-2-хлор-6-метоксифеніл)-3-метоксициклопент-2-ен-1-ону (0,500 г, 1,51 ммоль) у безводному тетрагідрофурани (10 мл) в атмосфері азоту при -78 °С по краплинах добавляли KHMDS (гексаметилдисилазид калію) (1,81 мл 1,0М розчин в тетрагідрофурани, 1,81 ммоль) і реакцію залишали перемішуватися при даній температурі впродовж 55 хвилин. Пропаргілбромід (80 ваг. % в толуолі, 0,202 мл, 1,81 ммоль) розбавляли у безводному тетрагідрофурани (2,5 мл) в атмосфері азоту і тоді по краплинах добавляли в реакційну суміш. Реакцію перемішували при -78 °С впродовж 30 хвилин і тоді дозволяли нагрітися до кімнатної температури впродовж 18 годин. Реакцію гасили шляхом додавання насиченого водного розчину хлориду амонію (10 мл), тоді EtOAc (10 мл). Добавляли воду (1 мл), а тоді розділяли фази і водний шар екстрагували додатковим EtOAc (2 x 10 мл). Об'єднані органічні екстракти промивали сольовим розчином (10 мл), сушили над MgSO₄, фільтрували і випаровували до сухого стану при зниженому тиску з одержанням оранжевої смоли. Неочищений продукт розчиняли в дихлорметані, абсорбували в силікагелі і очищали за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта дихлорметан/MeOH з одержанням необхідного продукту (254 мг, 46%) у вигляді жовтої смоли. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ ppm 7,23 (s, 1H), 6,95 (s, 1H), 3,78 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 3,14-3,10 (m, 1H), 2,79-2,51 (m, 4H), 2,00 (s, 1H).

Приклад 9: синтез 2-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-інілфеніл)-3-метокси-5-проп-2-ініл-циклопент-2-ен-1-ону



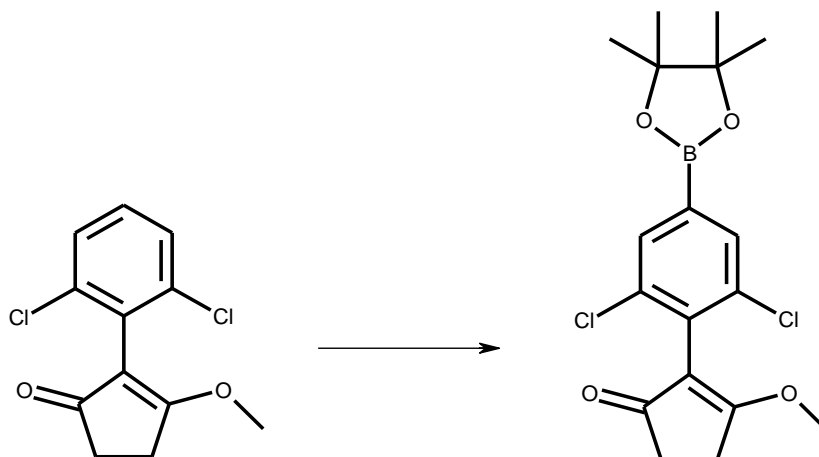
Ємність для мікрохвильового реактора заповнювали 2-(4-бром-2-хлор-6-метоксифеніл)-3-метокси-5-проп-2-ініл-циклопент-2-ен-1-оном (0,147 г, 0,398 ммоль), бут-2-иновою кислотою (0,0368 г, 0,437 ммоль), дихлорбіс(трифенілфосфін)палладієм (II) (0,0141 г, 0,0199 ммоль) і 1,4-біс-(дифенілфосфіно)бутаном (0,0170 г, 0,0398 ммоль), закривали кришкою і добавляли диметилсульфоксид (2 мл) за допомогою шприца, тоді тетрабутиламонію фторид (1 моль/л) в тетрагідрофурани (0,795 мл, 0,795 ммоль), а тоді розчин нагрівали при мікрохвильовому випромінюванні при 110 °С впродовж 40 хвилин. Реакцію охолоджували до кімнатної температури, вливали у воду (20 мл) і розбавляли EtOAc (10 мл). Фази розділяли і водну фазу екстрагували в етилацетаті (2 x 10 мл). Об'єднані органічні екстракти промивали сольовим розчином (10 мл), сушили над MgSO₄, фільтрували і випаровували до сухого стану при зниженому тиску з одержанням жовтої смоли, 230 мг. Залишок розчиняли в дихлорметані, абсорбували в силікагелі і очищали за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан з одержанням необхідної сполуки у вигляді жовтої смоли (42 мг, 32%) у вигляді суміші атропоізомерів, яку розділяють, з ідентичними спектральними даними. ¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃) δ ppm 7,09 (s, 1H), 6,82 (s, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,64 (s, 3H), 3,11-3,09 (m, 1H), 2,74-2,51 (m, 4H), 2,05 (s, 3H), 1,99 (s, 1H).

Приклад 10: синтез 2-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-інілфеніл)-4-проп-2-ініл-циклопентан-1,3-діону (сполука А-31)



Розчин 2-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-інілфеніл)-3-метокси-5-проп-2-ініл-циклопент-2-ен-1-ону (0,042 г, 0,1277 ммоль) в ацетоні (1,5 мл) і 2М водної НСl (0,5 мл) нагрівали при мікрохвильовому випромінюванні при 100 °С впродовж 30 хвилин. Реакційній суміші дозволяли охолонути до кімнатної температури і тоді розбавляли дихлорметаном (5 мл) і водою (5 мл), а тоді розділяли шляхом елюювання через картридж для фазового розділення, промивки з великою кількістю дихлорметану. Органічний фільтрат випаровували до сухого стану при зниженому тиску з одержанням жовтої твердої речовини. Неочищений продукт розчиняли в дихлорметані і абсорбували на силікагелі, а тоді очищали за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан з одержанням необхідного продукту у вигляді суміші атропоізомерів. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ ppm 7,13 (s, 1H), 6,85 (s, 1H), 3,79 (s, 3H), 2,99-2,56 (m, 5H), 2,06 (s, 3H), 2,00 (s, 1H).

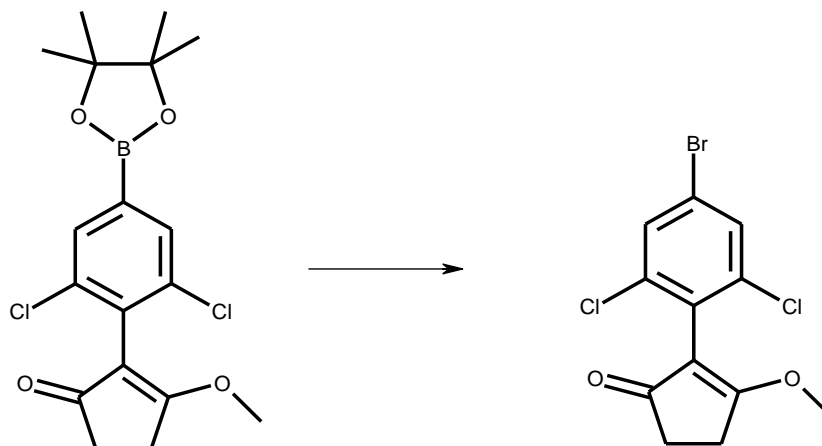
Проміжна сполука 9: синтез 2-[2,6-дихлор-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)феніл]-3-метоксициклопент-2-ен-1-ону



Посудину для мікрохвильового реактора заповнювали 4-трет-бутил-2-(4-трет-бутил-2-піридил)піридином (32 мг, 0,117 ммоль), 4,4,5,5-тетраметил-2-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)-1,3,2-діоксабороланом (3,53 г, 13,6 ммоль) і ди-μ-метоксібіс(1,5-циклооктадієн)діїридєм (I) (77 мг, 0,117 ммоль). Для посудини три рази повторювали цикл продувки азотом/відкачки і добавляли метил-трет-бутиловий ефір (10 мл). Дану червону/коричневу реакційну суміш тоді добавляли у другу ємність для мікрохвильового реактора, яка містить 2-(2,6-дихлорфеніл)-3-метоксициклопент-2-ен-1-он (1,00 г, 3,89 ммоль) в метил-трет-бутиловому ефірі (5 мл). Ємність закривали кришкою і нагрівали при 80 °С впродовж 1 години при мікрохвильовому випромінюванні. Реакційну суміш охолоджували, абсорбували в силікагелі і очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан з одержанням необхідного продукту у вигляді білої твердої речовини

(1,67 г, забрудненої побічними продуктами-пінаколом). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ ppm 7,65 (s, 2H), 3,75 (s, 3H), 2,82-2,78 (m, 2H), 2,65-2,60 (m, 2H), 1,25 (s, 12H).

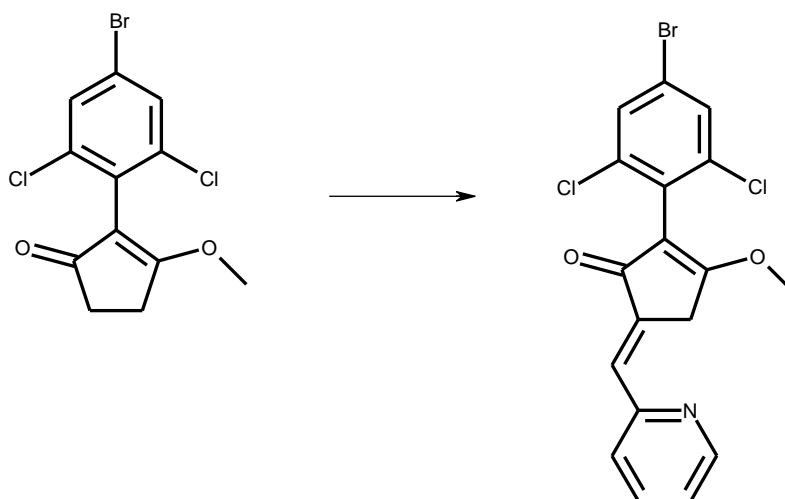
Проміжна сполука 10: синтез 2-(4-бром-2,6-дихлорфеніл)-3-метоксициклопент-2-ен-1-ону



5

До перемішаного розчину 2-[2,6-дихлор-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)феніл]-3-метоксициклопент-2-ен-1-ону (1,49 г, 3,89 ммоль) в MeOH (39 мл) добавляли CuBr_2 (2,61 г, 11,7 ммоль) у воді (39 мл). Реакцію нагрівали при 85 °C впродовж 2 годин. MeOH видаляли при зниженому тиску і залишок екстрагували EtOAc (30 мл). Органічну фазу промивали насиченим водним розчином NH_4Cl (2 x 20 мл). Об'єднані осад, одержані при промивці водою, екстрагували EtOAc (2 x 20 мл). Об'єднані органічні фракції сушили над MgSO_4 , фільтрували і випаровували до сухого стану при зниженому тиску. Залишок розчиняли в ацетоні (30 мл) і K_2CO_3 (650 мг, 4,67 ммоль) і добавляли MeI (0,266 мл, 4,28 ммоль). Реакцію перемішували при кімнатній температурі впродовж 4 годин, тоді розбавляли H_2O (50 мл) і екстрагували CH_2Cl_2 (3 x 30 мл). Об'єднані органічні екстракти сушили над MgSO_4 , фільтрували і випаровували до сухого стану при зниженому тиску з одержанням необхідного продукту (0,96 г, 73%) у вигляді блідо-жовтої твердої речовини. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ ppm 7,52 (s, 2H), 3,85 (s, 3H), 2,85-2,80 (2H, m), 2,65-2,60 (2H, m).

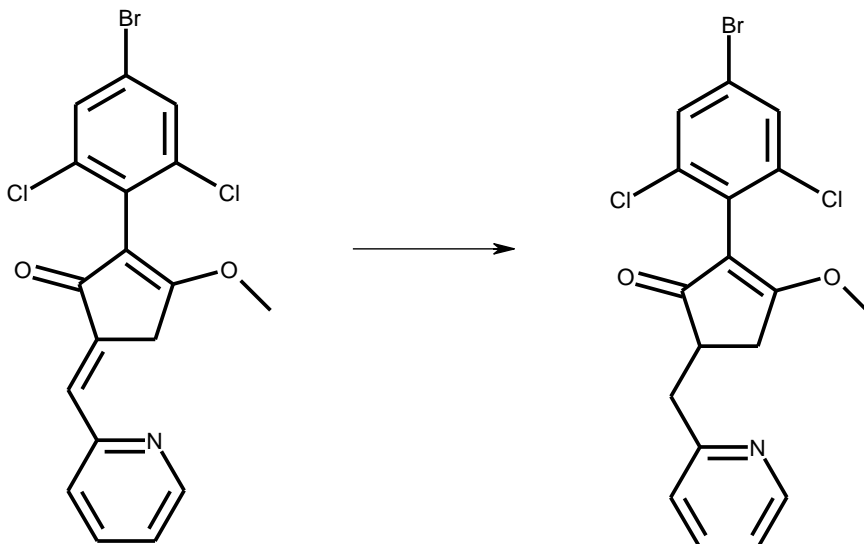
Проміжна сполука 11: синтез (5E)-2-(4-бром-2,6-дихлорфеніл)-3-метокси-5-(2-піридилметилен)циклопент-2-ен-1-ону



До перемішаного розчину 2-(4-бром-2,6-дихлорфеніл)-3-метоксициклопент-2-ен-1-ону (0,86 г, 2,56 ммоль) у безводному тетрагідрофурани (17 мл) при 0 °C в атмосфері азоту по краплинах добавляли гексаметилдисилазид калію (2,81 мл 1,0М розчину в тетрагідрофурани, 2,81 ммоль) впродовж 10 хвилин з подальшим додаванням по краплинах розчину піридин-2-карбальдегіду (0,268 мл, 2,81 ммоль) в тетрагідрофурани (1 мл) впродовж 5 хвилин. Реакцію перемішували при 0 °C впродовж 10 хвилин і тоді дозволяли нагрітися до кімнатної температури впродовж 1,5 години. Реакцію гасили насиченим водним NH_4Cl (25 мл) і екстрагували EtOAc (3 x 25 мл).

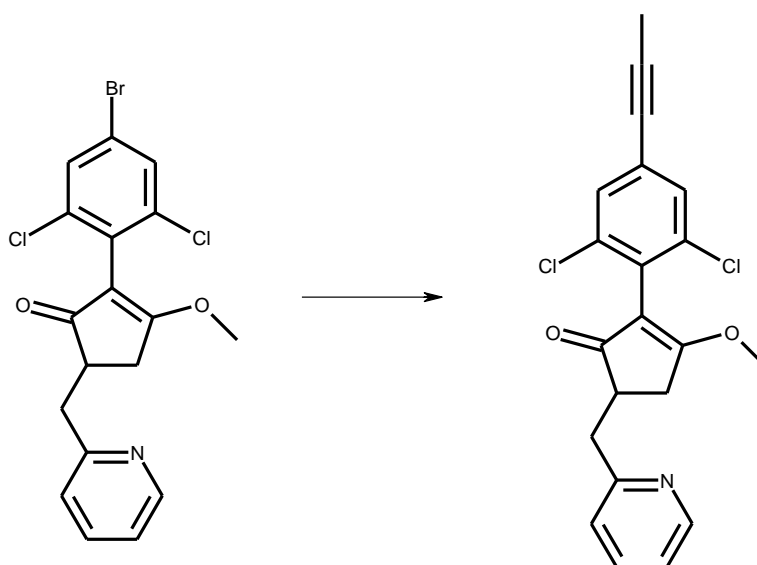
Об'єднані органічні екстракти промивали сольовим розчином (15 мл), сушили над MgSO_4 , фільтрували і випаровували до сухого стану при зниженому тиску. Неочищений продукт очищали за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc /ізогексан з одержанням необхідного продукту (250 мг, 20%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ ppm 8,70 (d, 1H), 7,70 (dd, 1H), 7,55 (s, 2H), 7,45 (d, 1H), 7,40 (s, 1H), 7,25-7,20 (m, 1H), 4,05 (s, 2H), 3,95 (s, 3H).

Проміжна сполука 12: синтез 2-(4-бром-2,6-дихлорфеніл)-3-метокси-5-(2-піридилметил)циклопент-2-ен-1-ону



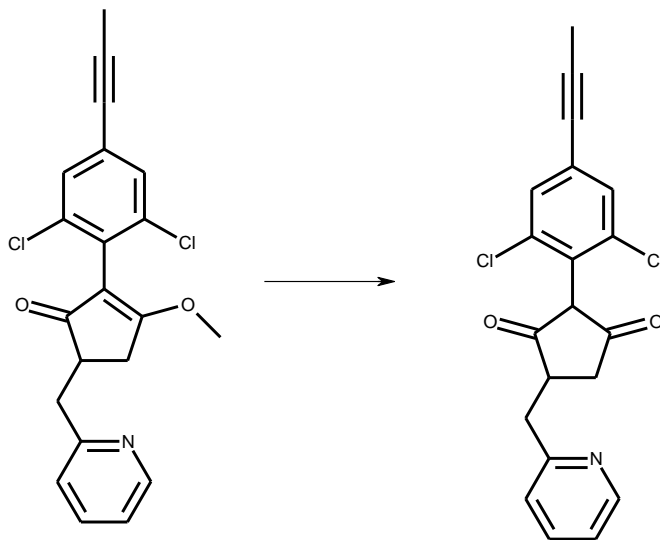
До перемішаного розчину (5E)-2-(4-бром-2,6-дихлорфеніл)-3-метокси-5-(2-піридилметил)циклопент-2-ен-1-ону (235 мг, 0,55 ммоль) в льодяній AcOH (2,4 мл) при 0°C порціями добавляли цинковий пил (126 мг, 1,94 ммоль) впродовж 10 хвилин. Реакцію перемішували при кімнатній температурі впродовж 2 годин, а тоді розбавляли EtOAc (25 мл), фільтрували через целіт і промивали за допомогою додаткового EtOAc (2 x 20 мл). Фільтрат випаровували до сухого стану при зниженому тиску і тоді азеотропно кип'ятили з толуолом, а тоді MeOH з одержанням необхідного продукту (235 мг, 99%) у вигляді коричневої смоли. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ ppm 8,52 (d, 1H), 7,60 (dd, 1H), 7,45 (2 x s, 2 x 1H), 7,25 (d, 1H), 7,15 (dd, 1H), 3,80 (s, 3H), 3,45-3,35 (1H, m), 3,20-3,10 (m, 1H), 3,00-2,90 (1H, m), 2,90-2,85 (m, 2H).

Приклад 11: синтез 2-(2,6-дихлор-4-проп-1-інілфеніл)-3-метокси-5-(2-піридилметил)циклопент-2-ен-1-ону



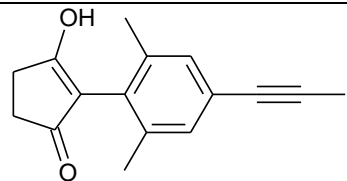
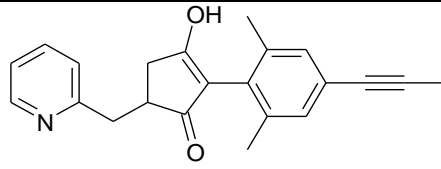
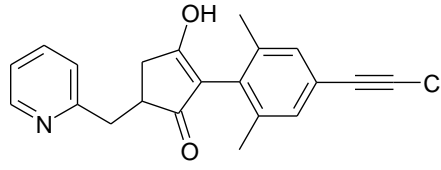
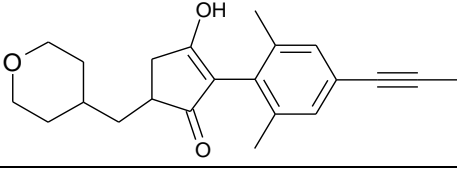
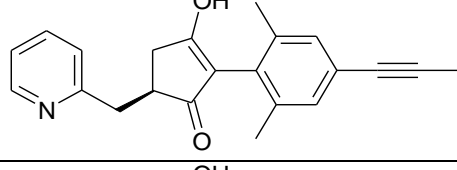
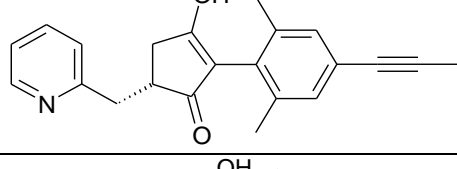
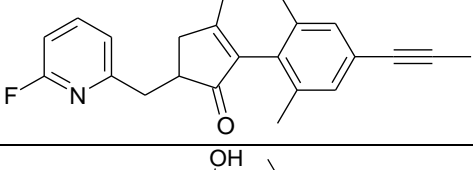
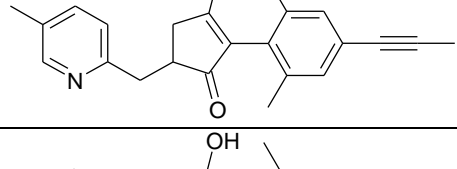
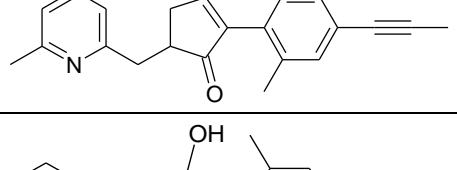
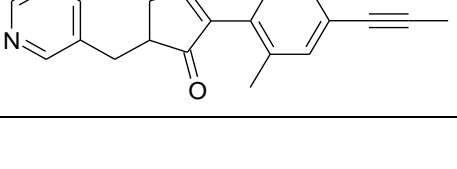
Ємність для мікрохвильового реактора заповнювали 2-(4-бром-2,6-дихлорфеніл)-3-метокси-5-(2-піридилметил)циклопент-2-ен-1-оном (90 мг, 0,21 ммоль), фторидом цезію (CsF, 64 мг, 0,42 ммоль), йодидом міді (I) (CuI, 8 мг, 0,042 ммоль), дихлорметановим аддуктом дихлор[1,1'-біс(дифенілфосфіно)ферроцен]палладію (II) (23 мг, 0,032 ммоль), трибутил(проп-1-ініл)станнаном (83 мг, 0,25 ммоль) і N,N-диметилформамідом (0,9 мл), закривали кришкою і нагрівали при 120 °С при мікрохвильовому випромінюванні впродовж 30 хвилин. Додавали додатковий фторид цезію (32 мг, 0,21 ммоль), йодид міді (I) (4 мг, 0,021 ммоль), дихлорметановий аддукт дихлор[1,1'-біс(дифенілфосфіно)ферроцен]палладію (II) (12 мг, 0,016 ммоль) і трибутил(проп-1-ініл)станнан (42 мг, 0,13 ммоль) і реакцію нагрівали при 120 °С при мікрохвильовому випромінюванні впродовж додаткових 30 хвилин. Реакції дозволяли охолонути до кімнатної температури, розбавляли водою (10 мл) і Et₂O (10 мл) і фільтрували через целіт. Фази фільтрату розділяли і водну фазу екстрагували додатковим Et₂O (2 x 10 мл). Об'єднані органічні екстракти промивали сольовим розчином (10 мл), сушили над MgSO₄, фільтрували і випаровували до сухого стану при зниженому тиску. Неочищений продукт розчиняли в EtOAc, абсорбували на силікагелі і очищали за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан з одержанням необхідного продукту (26 мг, 32%). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ ppm 8,50 (d, 1H), 7,60 (dd, 1H), 7,30 (2 x s, 2 x 1H), 7,25 (d, 1H), 7,15 (dd, 1H), 3,75 (s, 3H), 3,40-3,35 (m, 1H), 3,20-3,10 (m, 1H), 3,00-2,90 (m, 1H), 2,85-2,80 (m, 2H), 2,05 (s, 3H).

Приклад 12: синтез 2-(2,6-дихлор-4-проп-1-інілфеніл)-4-(2-піридилметил)циклопентан-1,3-діону (сполука А-32)

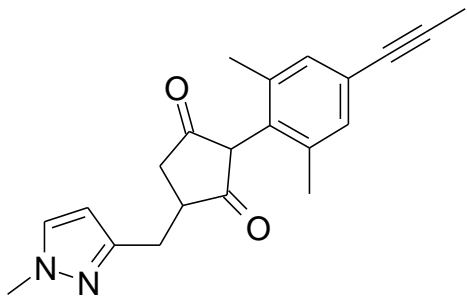
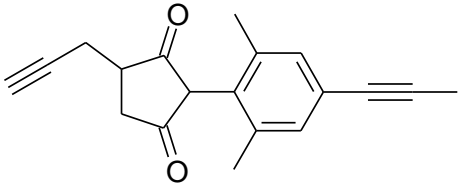
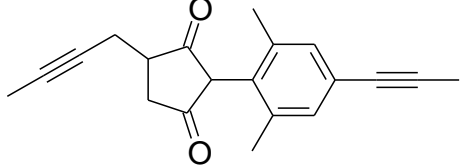
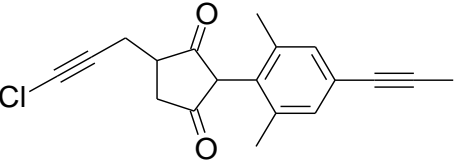
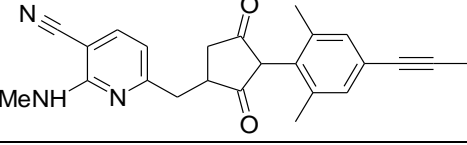
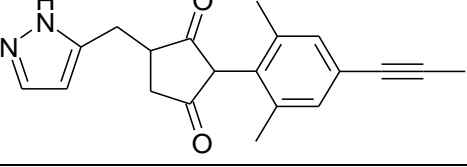
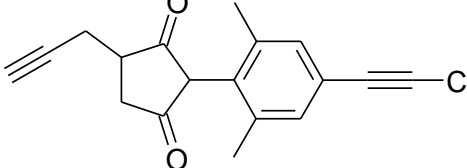
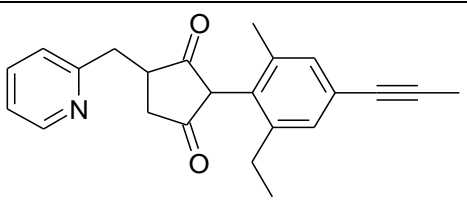
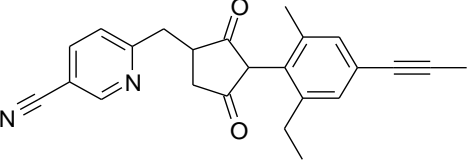


Суміш 2-(2,6-дихлор-4-проп-1-інілфеніл)-3-метокси-5-(2-піридилметил)циклопент-2-ен-1-ону (41 мг, 0,106 ммоль) і морфоліну (1 мл) нагрівали при 100 °С впродовж 4 годин. Реакцію охолоджували до кімнатної температури і випаровували до сухого стану при зниженому тиску. Залишок розділяли між EtOAc (10 мл) і насиченим водним NH₄Cl (10 мл). Органічну фазу промивали додатковим насиченим водним NH₄Cl (5 мл), сольовим розчином (5 мл), сушили над MgSO₄, фільтрували і випаровували до сухого стану при зниженому тиску. Неочищений продукт очищали на FractionLynx з одержанням необхідного продукту (14 мг, 36%). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ ppm 8,50 (d, 1H), 7,85 (dd, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,35-7,30 (m, 3H), 6,10 (br, 1H), 3,40-3,25 (m, 3H), 3,05 (dd, 1H), 2,40 (dd, 1H), 2,05 (s, 3H).

Додаткові сполуки в таблиці Т1 нижче (наприклад, сполуки А-1 - А-34) отримували (або ймовірно можуть отримати) за допомогою способу(способів), подібного до одного або декількох з препаративних способів, описаних вище, із застосуванням відповідних вихідних матеріалів.

Номер сполуки	Структура	¹ H ЯМР (CDCl ₃ , якщо не вказано) або інші фізичні дані
A-1		δ (дельта) (MeOD): 7,05 (s, 2H), 2,68 (s, 4H), 2,06 (s, 6H), 2,00 (s, 3H).
A-2		δ (дельта) 8,41 (d, 1H), 7,78 (m, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,29 (t, 1H), 7,04 (d, 2H), 3,26 (m, 3H), 2,97 (dd, 1H), 2,4 (d, 1H), 2,12 (s, 3H), 2,11 (s, 3H), 1,93 (s, 3H).
A-3		δ (дельта) (MeOD): 8,70-8,75 (br. d, 1H), 8,38-8,44 (dt, 1H), 7,93-7,98 (d, 1H), 7,80-7,86 (t, 1H), 7,15-7,18 (s, 2H), 3,30-3,51 (m, 3H), 2,98-3,06 (dd, 1H), 2,56-2,63 (dd, 1H), 2,10-2,11 (s, 3H), 2,11-2,12 (s, 3H).
A-4		δ (дельта) (MeOD): 7,23 (s, 1H), 7,1 (s, 1H), 3,96 (t, 2H), 3,4-3,5 (m, 2H), 2,92-2,8 (m, 2H), 2,4 (d, 1H), 2,07 (s, 3H), 2,05 (s, 3H), 2,0 (s, 3H), 1,90-1,65 (m, 4H), 1,40-1,30 (m, 3H).
A-5		δ (дельта) 8,41 (d, 1H), 7,78 (m, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,29 (t, 1H), 7,04 (d, 2H), 3,26 (m, 3H), 2,97 (dd, 1H), 2,4 (d, 1H), 2,12 (s, 3H), 2,11 (s, 3H), 1,93 (s, 3H).
A-6		δ (дельта) 8,41 (d, 1H), 7,78 (m, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,29 (t, 1H), 7,04 (d, 2H), 3,26 (m, 3H), 2,97 (dd, 1H), 2,4 (d, 1H), 2,12 (s, 3H), 2,11 (s, 3H), 1,93 (s, 3H).
A-7		δ (дельта) 7,88-7,83 (m, 1H), 7,2 (d, 1H), 7,08 (d, 2H), 6,91 (d, 1H), 3,3-3,25 (m, 3H), 3,01-2,92 (m, 1H), 2,4 (d, 1H), 2,12 (s, 3H), 2,09 (s, 3H), 2,01 (s, 3H).
A-8		δ (дельта) 8,28 (s, 1H), 7,63 (d, 1H), 7,29 (d, 1H), 7,1 (d, 2H), 3,3-3,24 (m, 3H), 3,01 (dd, 1H), 2,41 (d, 1H), 2,37 (s, 3H), 2,15 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 2,02 (s, 3H).
A-9		δ (дельта) 7,64 (t, 1H), 7,15-7,2 (m, 2H), 7,03 (d, 2H), 3,25-3,4 (m, 3H), 3,0 (dd, 1H), 2,6 (s, 3H), 2,4 (d, 1H), 2,15 (s, 3H), 2,14 (s, 3H), 2,02 (s, 3H).
A-10		δ (дельта) 7,9-7,94 (m, 2H), 7,65 (d, 1H), 7,23-7,27 (m, 1H), 6,89 (s, 1H), 6,85 (s, 1H), 5,35 (br s, 1H), 3,1-3,2 (m, 2H), 3,0 (d, 1H), 2,7 (dd, 1H), 2,2 (d, 1H), 2,07 (s, 3H), 2,03 (s, 3H), 1,98 (s, 3H).

Номер сполуки	Структура	¹ H ЯМР (CDCl ₃ , якщо не вказано) або інші фізичні дані
A-11		δ (дельта) 8,35 (d, 1H), 7,54-7,59 (m, 1H), 7,39-7,42 (m, 1H), 7,1 (d, 2H), 3,27-3,4 (m, 3H), 3,02 (dd, 1H), 2,4 (d, 1H), 2,14 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 2,02 (s, 3H).
A-12		δ (дельта) 7,86 (t, 1H), 7,66 (d, 1H), 7,5 (d, 1H), 7,06 (d, 2H), 3,2-3,4 (m, 3H), 2,9 (dd, 1H), 2,42 (d, 1H), 2,13 (s, 3H), 2,06 (s, 3H), 2,05 (s, 3H).
A-13		δ (дельта) 13,5 (br. s, 1H), 9,01 (d, 1H), 8,33 (dd, 1H), 7,5 (d, 1H), 7,08 (d, 2H), 3,34 (s, 3H), 3,01 (dd, 1H), 2,63 (s, 3H), 2,41 (d, 1H), 2,16 (s, 3H), 2,13 (s, 3H), 2,02 (s, 3H).
A-14		δ (дельта) 13,5 (br. s, 1H), 8,75 (s, 1H), 8,04 (s, 1H), 7,45-7,65 (m, 1H), 7,05 (d, 2H), 3,35 (s, 3H), 3,0 (dd, 1H), 2,4 (d, 1H), 2,15 (s, 3H), 2,05 (s, 3H), 2,05 (s, 3H).
A-15		δ (дельта) 8,22 (d, 1H), 7,7 (d, 1H), 7,2-7,23 (m, 1H), 7,06 (s, 2H), 3,36 (d, 1H), 3,02 (s, 2H), 2,68 (dd, 1H), 2,5 (d, 1H), 2,11 (s, 3H), 2,06 (s, 3H), 2,05 (s, 3H), 1,86 (s, 3H).
A-16		δ (дельта) (d-DMSO) : 7,14 (s, 2H), 2,69 (s, 4H), 2,08 (s, 6H).
A-17		δ (дельта) (d-DMSO) : 7,13 (s, 2H), 4,59 (dd, 2H), 2,86 (s, 2H), 2,07 (s, 6H), 1,82-1,80 (m, 2H), 1,68-1,65 (m, 2H).
A-18		δ (дельта) (d-DMSO) : 7,04 (s, 2H), 4,60-4,58 (m, 2H), 2,85 (s, 2H), 2,04 (s, 6H), 2,00 (s, 3H), 1,83-1,80 (m, 2H), 1,68-1,65 (m, 2H).

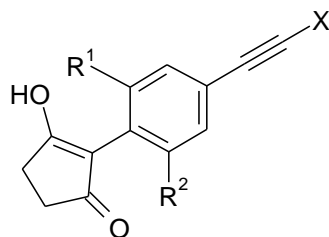
Номер сполуки	Структура	¹ H ЯМР (CDCl ₃ , якщо не вказано) або інші фізичні дані
A-19		δ (дельта) (MeOD) 7,46 (d, 1H), 7,02 (d, 2H), 6,11 (d, 1H), 3,82 (s, 3H), 3,03-3,16 (m, 2H), 2,70-2,94 (m, 2H), 2,44-2,57 (m, 1H), 2,05 (s, 3H), 1,99 (s, 3H), 1,91 (s, 3H).
A-20		δ (дельта) (d ₆ -DMSO) 6,99 (s, 2H), 2,83-2,64 (br.m, 3H), 2,58-2,48 (br.m, 2H), 2,43-2,32 (br.m, 1H), 1,99 (s, 6H), 1,98 (s, 3H).
A-21		δ (дельта) (MeOD) 7,03 (s, 2H), 2,91-2,77 (m, 2H), 2,70-2,49 (m, 3H), 2,11 (s, 3H), 2,06 (s, 3H), 1,99 (s, 3H), 1,70 (s, 3H).
A-22		δ (дельта) (MeOD) 7,04 (s, 2H), 2,95-2,82 (m, 2H), 2,76-2,51 (m, 3H), 2,11 (s, 3H), 2,05 (s, 3H), 1,99 (s, 3H).
A-23		δ (дельта) 7,71 (d, 1H), 7,09 (s, 2H), 6,63 (d, 1H), 5,60 (br, 1H), 2,96-3,36 (m, 7H), 2,37-2,45 (m, 1H), 2,13 (s, 6H), 2,02 (s, 3H).
A-24		δ (дельта) 7,26 (s, 1 H), 7,12 (d, 2 H), 6,18 (d, 1 H), 3,35 (br s, 1 H), 3,21 (d, 1 H), 2,87-3,05 (m, 2 H), 2,38 (dd, 1 H), 2,13 (s, 3 H), 2,09 (s, 3 H), 2,04 (s, 3 H).
A-25		δ (дельта) (MeOD) 7,13 (s, 2H), 2,98-2,81 (m, 2H), 2,73-2,67 (m, 3H), 2,31 (s, 1H), 2,12 (s, 3H), 2,07 (s, 3H).
A-26		δ (дельта) (MeOD) 8,53 (d, 1 H), 7,82-8,01 (m, 1 H), 7,46-7,60 (m, 1 H), 7,35-7,44 (m, 1 H), 6,98-7,28 (m, 2 H), 3,29-3,36 (m, 2 H), 3,11-3,23 (m, 1 H), 2,80-2,90 (m, 1 H), 2,48 (dt, 1 H), 2,30-2,44 (m, 2 H), 2,06 (s, 1,5 H), 1,99-2,02 (m, 4,5 H), 0,99-1,11 (m, 3 H).
A-27		δ (дельта) 8,70 (s, 1H), 7,99 (d, 1H), 7,43 (d, 1H), 6,90-7,10 (2H, m), 3,29 (3H, br), 2,90-3,00 (1H, m), 2,25-2,40 (3H, m), 1,85 (6H, m), 0,90-1,10 (3H, m).

Номер сполуки	Структура	¹ H ЯМР (CDCl ₃ , якщо не вказано) або інші фізичні дані
A-28		δ (дельта) (MeOD) 7,65 (d, 2H), 7,47 (d, 2H), 7,02 (d, 2H), 3,29-3,23 (m, 1H), 3,18-3,09 (m, 1H), 2,97-2,87 (m, 1H), 2,80-2,70 (m, 1H), 2,40 (d, 1H), 2,04 (s, 3H), 1,99 (s, 3H), 1,89 (s, 3H).
A-29		δ (дельта) (MeOD) 7,72 (d, 1H), 7,61 (t, 1H), 7,53 (d, 1H), 7,41 (t, 1H), 7,03 (s, 2H), 3,50-3,42 (m, 1H), 3,24-3,14 (m, 1H), 3,05-2,96 (m, 1H), 2,81-2,72 (m, 1H), 2,48-2,38 (m, 1H), 2,05 (s, 3H), 2,00 (s, 6H).
A-30		δ (дельта) (MeOD) 7,51 (d, 1H), 7,40-7,27 (m, 2H), 7,26-7,19 (m, 1H), 7,07 (s, 2H), 3,78 (s, 1H), 3,52-3,43 (m, 1H), 3,27-3,16 (m, 1H), 3,00-2,91 (m, 1H), 2,71-2,61 (m, 1H), 2,60-2,49 (m, 1H), 2,09 (s, 3H), 2,01 (2 x s, 6H).
A-31		δ (дельта) 7,13 (br. s, 1H), 6,85 (br. s, 1H), 3,79 (d, 3H), 2,99-2,83 (m, 2H), 2,76-2,50 (m, 3H), 2,06 (s, 3H), 2,01-1,98 (m, 1H).
A-32		δ (дельта) 8,50 (d, 1H), 7,85 (dd, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,35-7,30 (m, 3H), 6,10 (br, 1H), 3,40-3,25 (m, 3H), 3,05 (dd, 1H), 2,40 (dd, 1H), 2,05 (s, 3H).
A-33		
A-34		

Варто відзначити, що деякі сполуки за даним винаходом знаходяться у вигляді суміші ізомерів, включно з атропізомерами, вказаними вище, за умов які застосовують для одержання даних ¹H ЯМР. Там, де це має місце, характеристичні дані викладали для всіх ізомерів, які наявні при температурі навколишнього середовища у вказаному розчиннику. Якщо не вказано інше, спектри протонного ЯМР записували при температурі навколишнього середовища. Сполуки, які охарактеризували за допомогою HPLC-MS, аналізували із застосуванням одного з двох способів, описаних нижче.

Сполуки з наступних таблиць 1-22 являють собою приклади даного винаходу. Такі сполуки необов'язково отримували способом, аналогічним способу, при якому отримували одну або декілька із сполук A-1 - A-34.

Таблиця 1 охоплює 26 сполук наступної формули,



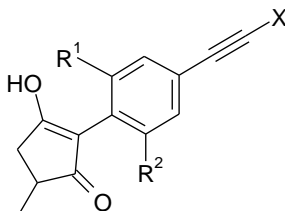
де X, R¹ і R² визначені в таблиці 1.

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	Метоксі	Метил
1.05	Метил	Етиніл	Метил
1.06	Метил	Етил	Метил
1.07	Метил	Вініл	Метил
1.08	Хлор	Водень	Метил
1.09	Хлор	Хлор	Метил
1.10	Хлор	Метоксі	Метил
1.11	Хлор	Етиніл	Метил
1.12	Хлор	Етил	Метил
1.13	Хлор	Вініл	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
1.21	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

5

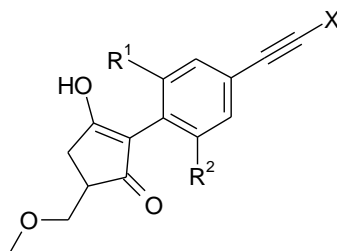
Таблиця 2 охоплює 26 сполук наступної формули,



10

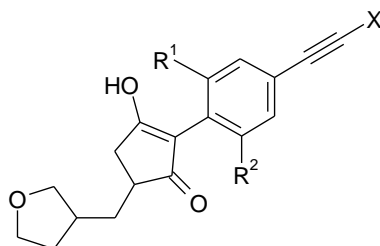
де X, R¹ і R² визначені в таблиці 1.

Таблиця 3 охоплює 26 сполук наступної формули,



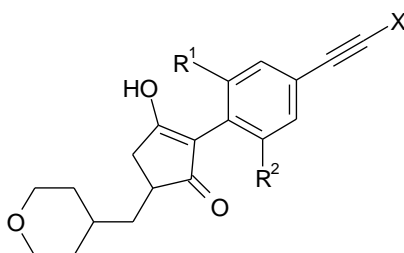
де X , R^1 і R^2 визначені в таблиці 1.
Таблиця 4 охоплює 26 сполук наступної формули,

5



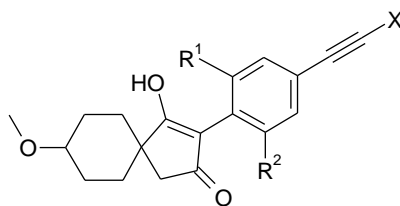
де X , R^1 і R^2 визначені в таблиці 1.
Таблиця 5 охоплює 26 сполук наступної формули,

10



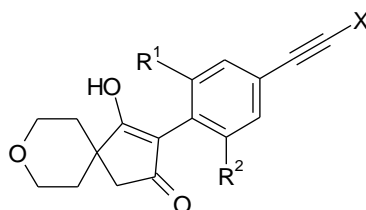
де X , R^1 і R^2 визначені в таблиці 1.
Таблиця 6 охоплює 26 сполук наступної формули,

15



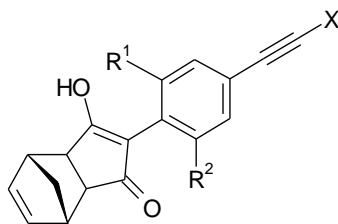
де X , R^1 і R^2 визначені в таблиці 1.
Таблиця 7 охоплює 26 сполук наступної формули,

20



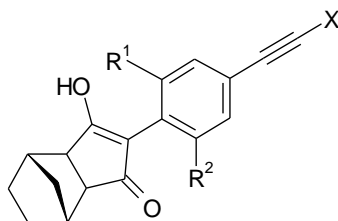
де X , R^1 і R^2 визначені в таблиці 1.
Таблиця 8 охоплює 26 сполук наступної формули,

25



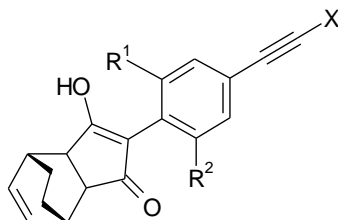
де X , R^1 і R^2 визначені в таблиці 1.
Таблиця 9 охоплює 26 сполук наступної формули,

5



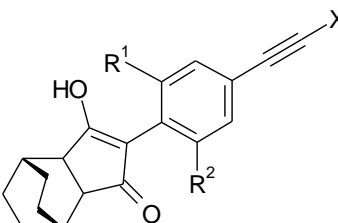
де X , R^1 і R^2 визначені в таблиці 1.
Таблиця 10 охоплює 26 сполук наступної формули,

10



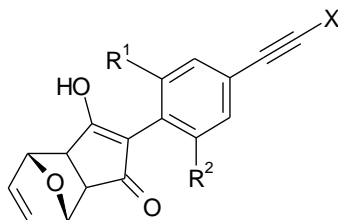
де X , R^1 і R^2 визначені в таблиці 1.
Таблиця 11 охоплює 26 сполук наступної формули,

15



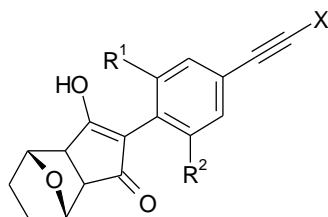
де X , R^1 і R^2 визначені в таблиці 1.
Таблиця 12 охоплює 26 сполук наступної формули,

20



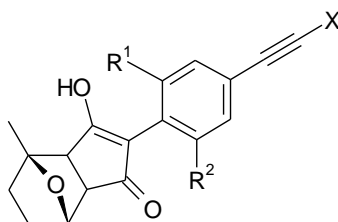
де X , R^1 і R^2 визначені в таблиці 1.
Таблиця 13 охоплює 26 сполук наступної формули,

25



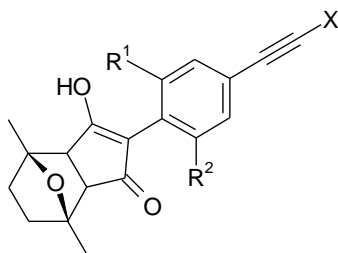
де X, R¹ і R² визначені в таблиці 1.
Таблиця 14 охоплює 26 сполук наступної формули,

5



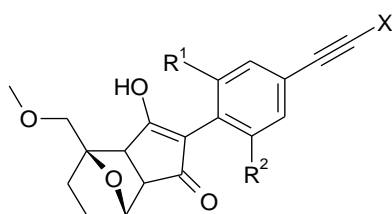
де X, R¹ і R² визначені в таблиці 1.
Таблиця 15 охоплює 26 сполук наступної формули,

10



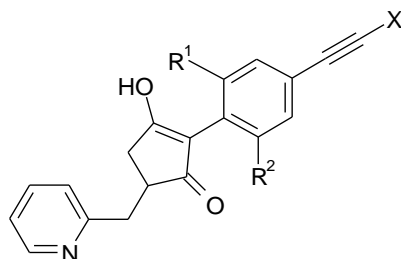
де X, R¹ і R² визначені в таблиці 1.
Таблиця 16 охоплює 26 сполук наступної формули,

15



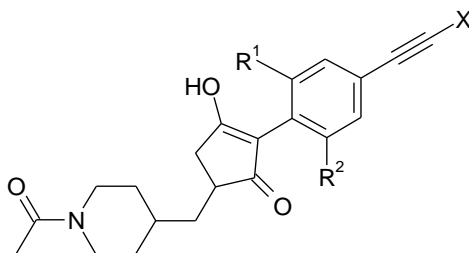
де X, R¹ і R² визначені в таблиці 1.
Таблиця 17 охоплює 26 сполук наступної формули,

20



де X, R¹ і R² визначені в таблиці 1.
Таблиця 18 охоплює 26 сполук наступної формули,

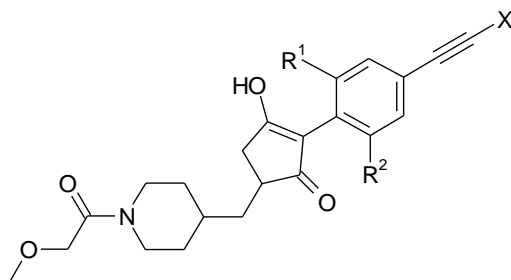
25



де X, R¹ і R² визначені в таблиці 1.

Таблиця 19 охоплює 26 сполук наступної формули,

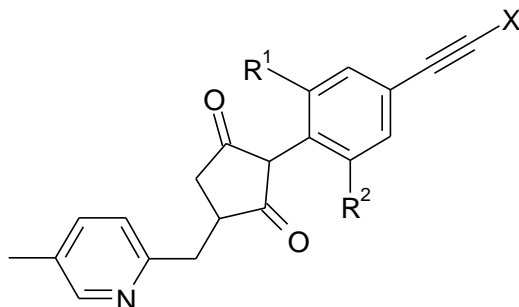
5



де X, R¹ і R² визначені в таблиці 1.

Таблиця 20 охоплює 26 сполук наступної формули,

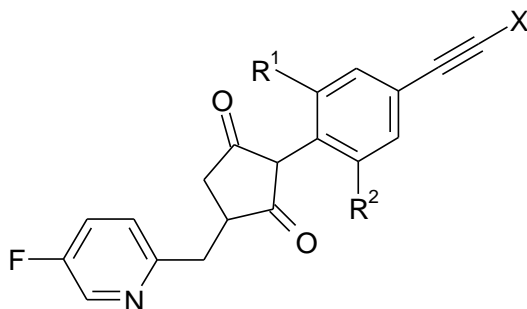
10



де X, R¹ і R² визначені в таблиці 1.

Таблиця 21 охоплює 26 сполук наступної формули,

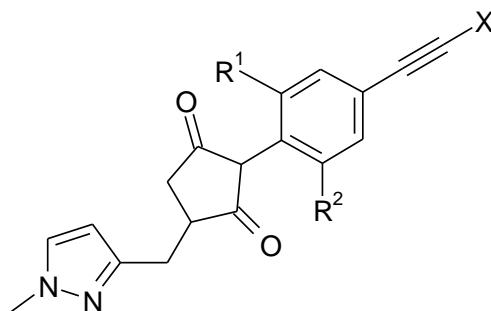
15



де X, R¹ і R² визначені в таблиці 1.

Таблиця 22 охоплює 26 сполук наступної формули,

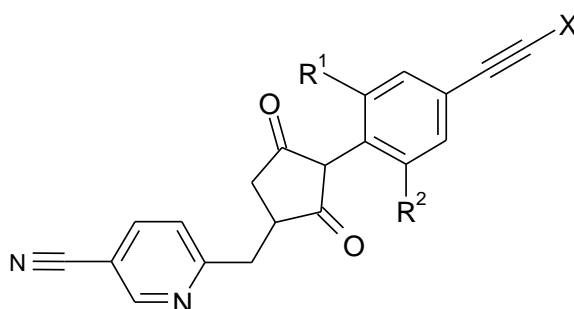
20



де X, R¹ і R² визначені в таблиці 1.

Таблиця 23 охоплює 26 сполук наступної формули,

5



де X, R¹ і R² визначені в таблиці 1.

10 Приклад одержання сполук, в яких G є відмінним від водню, із сполук, у яких G являє собою водень:

одержання [2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-3-оксо-4-(2-піридилметил)циклопентен-1-іл] ізопропілсульфанілформіату (сполука Р-9)

15 До розчину 2-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-4-(2-піридилметил)циклопентан-1,3-діону (0,100 г, 0,302 ммоль) в дихлорметані (3,02 мл) добавляли N-етил-N-ізопропіл-пропан-2-амін (1,51 ммоль, 0,265 мл). Реакційну суміш тоді охолоджували в морозильній камері впродовж 30 хвилин перед додаванням S-ізопропіл хлортіоформіату (0,075 мл, 0,603 ммоль), а тоді реакційну суміш перемішували впродовж ночі при кімнатній температурі. Реакційну суміш тоді промивали водою, сушили і відновлювали у вакуумі. Неочищений продукт тоді очищали за допомогою колонкової хроматографії з елюванням ацетонітрилом і дихлорметаном з одержанням необхідного продукту (23 мг, 18%). Продукт характеризували за допомогою ВЕРХ, як вказано нижче.

Спосіб ВЕРХ (високоєфективної рідинної хроматографії)

25 Сполуки аналізували із застосуванням системи ВЕРХ від Waters Fraction Lynx, яка включає дозатор/збірник 2767 з градієнтним насосом 2525, CFO, фотодіодну матрицю 2996, ELSD 2420, і Micromass ZQ2000, який обладнаний колонкою Waters XBridge dC18 (довжина колонки 50 мм, внутрішній діаметр колонки 4,6 мм, розмір частинок 3,5 мікрон). Аналізи проводили із застосуванням часу запису хроматограми шість хвилин згідно наступної таблиці градієнта:

Час (хвилини)	Розчинник А (%)	Розчинник В (%)	Потік (мл/хв.)
0,00	95,0	5,0	2,5
5,34	0,0	100	2,5
5,69	0,0	100	2,5
5,70	95,0	5,0	2,5
6,00	95,0	5,0	2,5

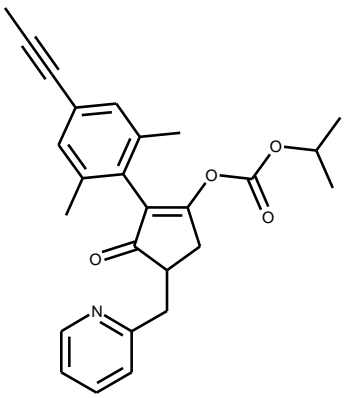
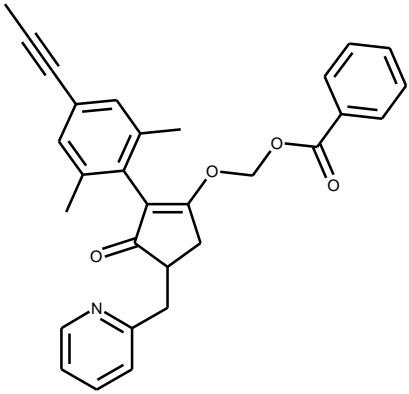
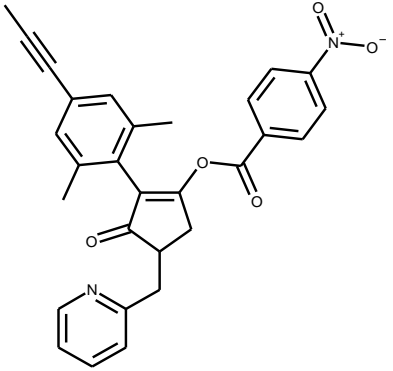
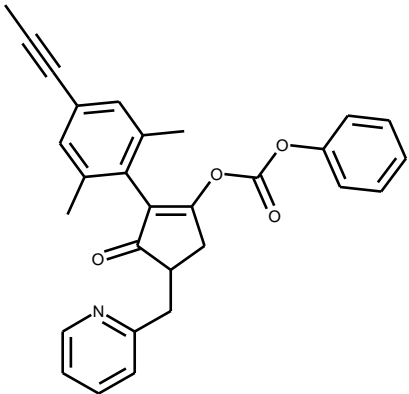
30 Розчинник А = вода з 10 мМ ацетатом амонію; Розчинник В = ацетонітрил.

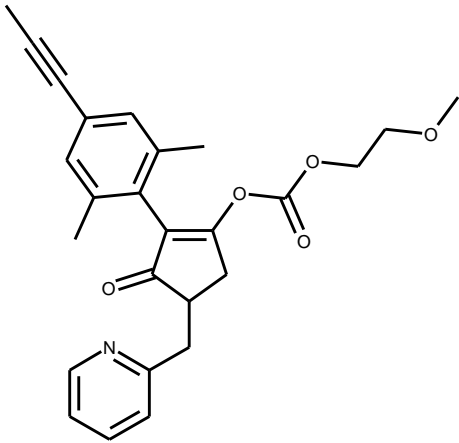
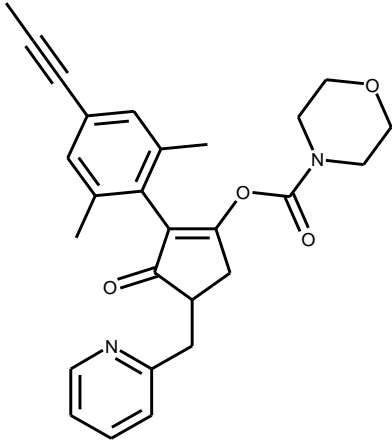
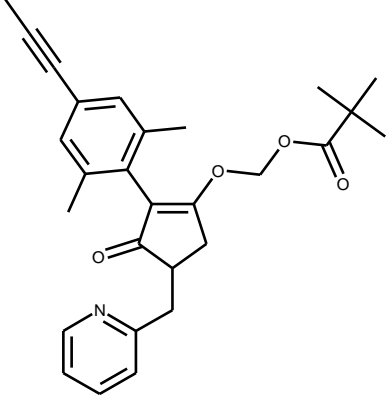
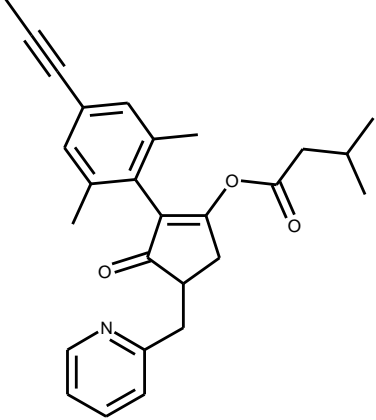
Характеристичні значення, одержані для кожної сполуки, являли собою час утримання (записаний у хвилинах) і молекулярний іон, як правило, катіон M+H⁺.

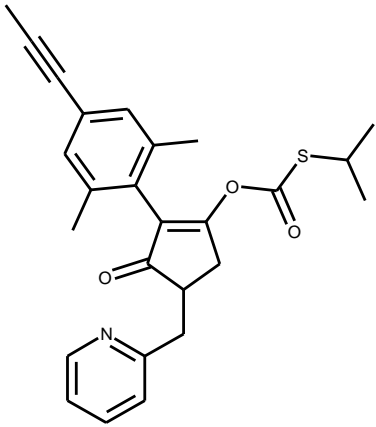
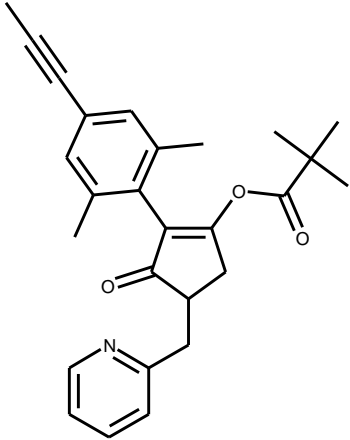
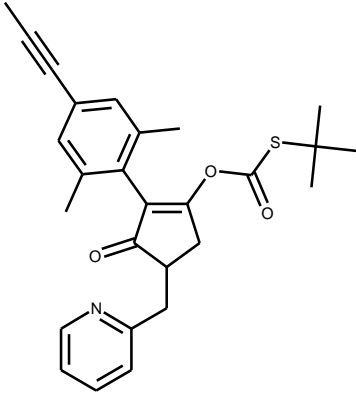
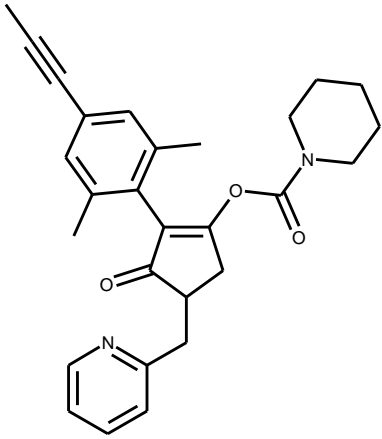
35 Наступні сполуки Р-1 - Р-23 являють собою додаткові приклади даного винаходу. Більшість або всі з таких по суті отримували із застосуванням вищевказаного способу одержання, але з варіюванням галоген-вмісної речовини, яка бере участь у реакції (наприклад, хлор-вмісна

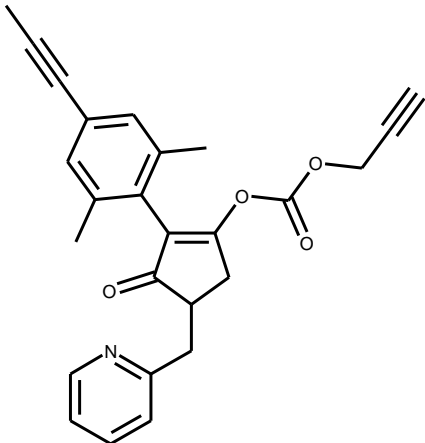
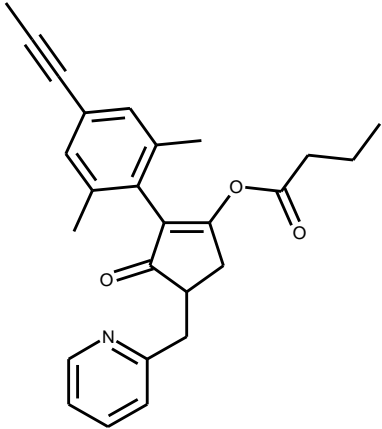
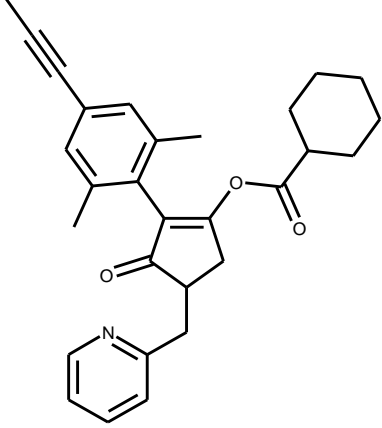
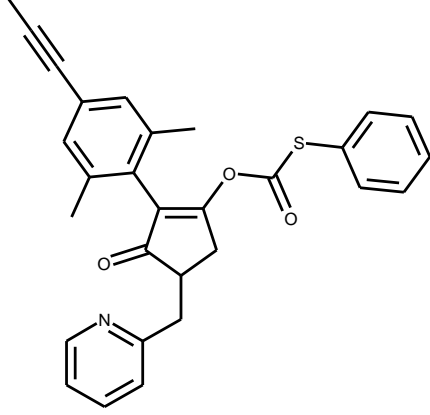
речовина, яка бере участь у реакції, зазвичай являє собою хлорангідрид кислоти), оскільки структура "G"-групи (групи, приєднаної до кисню) в структурах продукту нижче варіюється. Приведені MH^+ і час утримання, як виміряно по суті із застосуванням вищевказаного способу ВЕРХ.

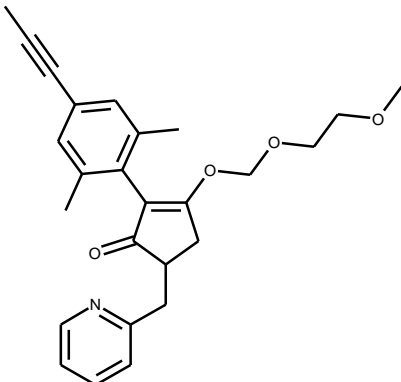
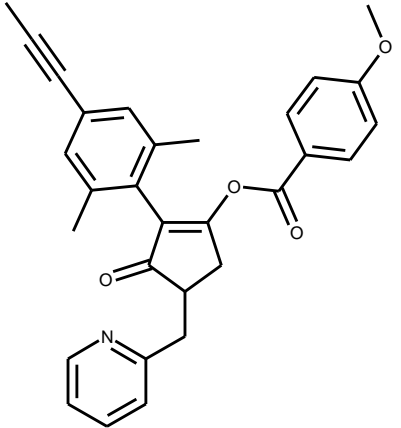
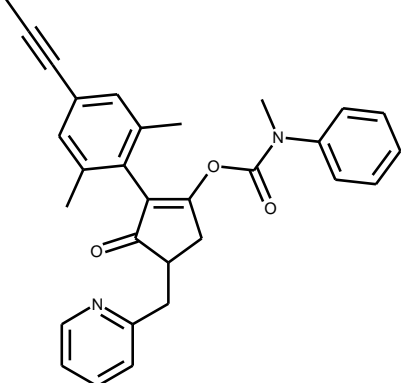
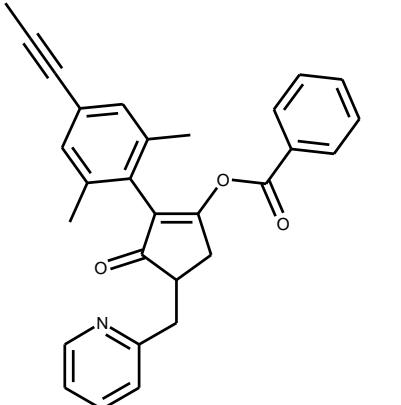
5

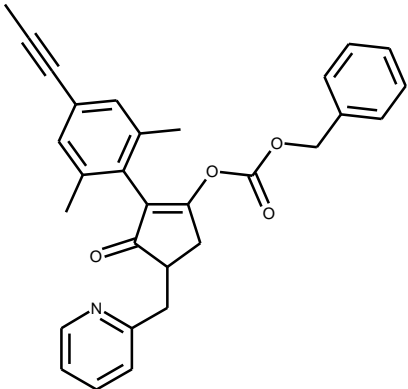
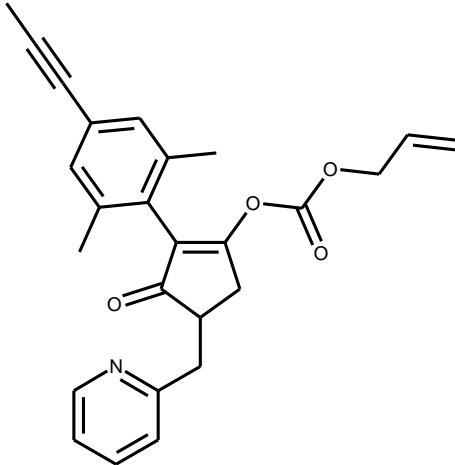
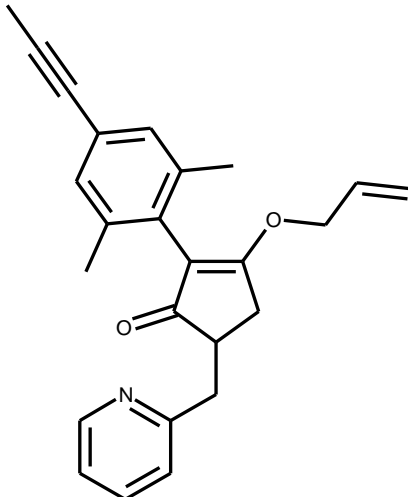
Номер сполуки	Структура	MH^+	Час утримання (хв.)
P-1		418	4,48
P-2		466	4,51
P-3		481	4,66
P-4		452	4,66

Номер сполуки	Структура	MH+	Час утримання (хв.)
P-5		434	4,12
P-6		445	3,91
P-7		446	4,53
P-8		416	4,8

Номер сполуки	Структура	MH+	Час утримання (хв.)
P-9		434	4,92
P-10		416	4,87
P-11		448	5,13
P-12		444	4,49

Номер сполуки	Структура	MH+	Час утримання (хв.)
P-13		414	4,22
P-14		402	4,57
P-15		442	5,2
P-16		468	5,02

Номер сполуки	Структура	MH+	Час утримання (хв.)
P-17		420	3,84
P-18		466	4,71
P-19		465	4,52
P-20		436	4,76

Номер сполуки	Структура	MH+	Час утримання (хв.)
P-21		466	4,72
P-22		416	4,38
P-23		372	4,09

БІОЛОГІЧНІ ПРИКЛАДИ

Біологічний приклад 1 - скринінг щодо гербіцидної активності в теплиці

- Насіння сортів тестових видів висівали в стандартний ґрунт у горшках. Після культивування
- 5 впродовж одного дня (до появи сходів) або через 8 днів культивування (після появи сходів) в контрольованих умовах у теплиці (при 24/16 °С, день/ніч; 14 годин світла; 65% вологість) рослини обприскували водним розчином для обприскування, одержаним із складу з "технічним" (тобто нескладеним) активним інгредієнтом у розчині ацетон/вода (50:50), який містить 0,5% Tween 20 (поліоксіетилен сорбітан монолаурат, CAS RN 9005-64-5). Тестові рослини тоді
- 10 вирощували в теплиці при контрольованих умовах в теплиці (при 24/16 °С, день/ніч; 14 годин світла; 65% вологість) і поливали двічі в день. Через 13 днів до і після появи сходів в тесті проводили візуальну оцінку і визначали оціночний показник відносної фітотоксичності для кожного гербіцидного застосування щодо кожного виду рослини/бур'яну (при 100% = повне

пошкодження щодо рослини; 0% = відсутність пошкодження щодо рослини).

Тести до- і післясходового застосування гербіциду із застосуванням двох різних селекцій бур'янів наступні.

Біологічний приклад 1: досходова гербіцидна активність

- 5 Тестові рослини: *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Solanum nigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE) і *Ipomoea hederacea* (IPOHE). ALOMY, SETFA і ECHCG являють собою злакові однодольні бур'яни. SOLNI, AMARE і IPOHE являють собою дводольні (листяні) бур'яни.

Номер сполуки	Норма внесення (г/га)	SOLNI	AMARE	SEFTA	ALOMY	ECHCG	IPOHE
A-1	250	0	0	80	100	100	0
A-3	250	90	90	100	90	100	70
A-16	250	10	40	90	50	100	0
A-17	250	80	100	100	80	100	80
A-18	250	80	100	100	100	100	80

10

Тестові рослини: *Lolium perenne* (LOLPE), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) і *Avena fatua* (AVEFA). Всі чотири з них являють собою злакові однодольні бур'яни.

Номер сполуки	Норма внесення (г/га)	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-2	250	100	100	100	70
A-4	250	100	100	100	70
A-8	250	100	100	100	100
A-9	250	100	100	100	100
A-10	250	100	80	100	90
A-11	250	100	90	100	70
A-12	250	90	90	100	80
A-13	250	80	80	100	80
A-14	250	90	90	90	50
A-15	250	100	90	100	70
A-19	250	100	100	100	100
A-20	250	100	100	100	90
A-21	250	100	100	100	60
A-22	250	90	90	100	80
A-23	250	80	80	100	80
A-24	250	100	100	100	80
A-25	250	100	90	100	70
A-26	250	100	100	100	100
A-27	250	100	90	100	90
A-28	250	90	70	100	70
A-29	250	50	50	80	100

15

Біологічний приклад 1: післясходова гербіцидна активність

Тестові рослини: *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Solanum nigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE) і *Ipomoea hederacea* (IPOHE). ALOMY, SETFA і ECHCG являють собою злакові однодольні бур'яни. SOLNI, AMARE і IPOHE являють собою дводольні (листяні) бур'яни.

20

Номер сполуки	Норма внесення (г/га)	SOLNI	AMARE	SEFTA	ALOMY	ECHCG	IPOHE
A-1	250	10	0	70	90	100	30
A-3	250	70	60	100	90	100	30
A-16	250	20	10	70	50	100	10
A-17	250	70	10	90	80	100	70
A-18	250	80	30	100	100	100	80

Тестові рослини: *Lolium perenne* (LOLPE), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) і *Avena fatua* (AVEFA). Всі чотири з них являють собою злакові однодольні бур'яни.

5

Номер сполуки	Норма внесення (г/га)	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
A-2	250	100	100	100	100
A-4	250	100	90	100	100
A-5	250	80	80	90	90
A-6	250	100	100	100	100
A-7	250	100	100	100	90
A-8	250	100	100	100	100
A-9	250	100	90	100	100
A-10	250	100	90	100	90
A-11	250	100	100	100	90
A-12	250	90	90	100	100
A-13	250	80	70	100	80
A-14	250	100	100	100	90
A-15	250	100	90	100	100
A-19	250	100	100	100	100
A-20	250	100	100	100	90
A-21	250	100	100	100	80
A-22	250	80	60	100	0
A-23	250	90	100	100	90
A-24	250	100	100	100	100
A-25	250	100	90	100	100
A-26	250	100	100	100	100
A-27	250	90	70	100	100
A-28	250	90	90	100	80
A-29	250	100	100	100	80

Біологічний приклад 2 – порівняльні гербіцидні дані

10 Порівняльні гербіцидні дані приводили для деяких ілюстративних сполук з 4-(проп-1-ініл)-2,6-диметилфеніловими або 4-(хлоретиніл)-2,6-диметилфеніловими кінцевими групами, які порівнюють з відповідними порівняльними сполуками з 4-етиніл-2,6-диметилфеніловими кінцевими групами, як вказано нижче.

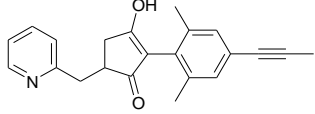
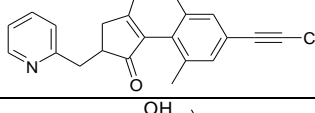
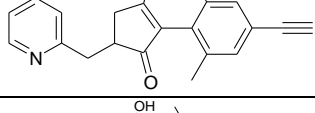
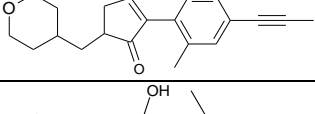
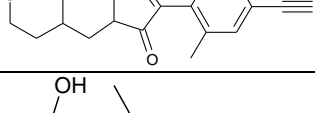
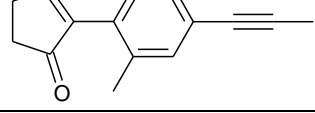
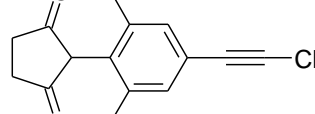
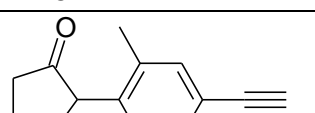
За винятком випадків, коли вказано інше, скринінг у теплиці щодо гербіцидної активності по суті аналогічний такому, який представлено в біологічному прикладі 1 вище. Аббревіатури бур'янів визначені в біологічному прикладі 1.

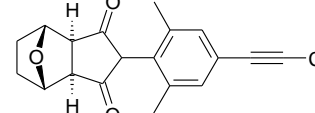
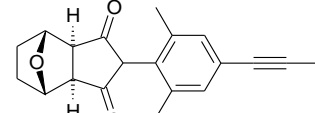
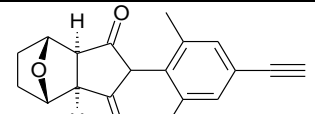
15 3 результатів нижче видно, що такі ілюстративні сполуки з 4-(проп-1-ініл)-2,6-диметилфеніловими або 4-(хлоретиніл)-2,6-диметилфеніловими кінцевими групами, результати для яких приведені нижче в біологічному прикладі 2, являють собою, як правило, більш сильні гербіциди при післясходовому застосуванні проти видів злакових однодольних бур'янів, які тестують, і при умовах, які тестують, порівняно з відповідними порівняльними сполуками з 4-етиніл-2,6-диметилфеніловими кінцевими групами, які тестують при аналогічних умовах.

20

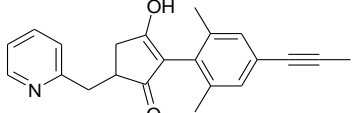
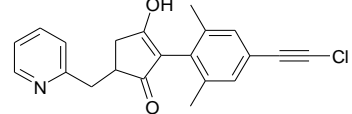
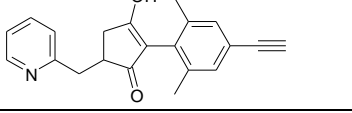
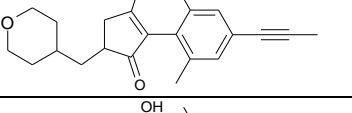
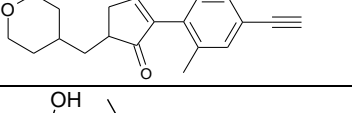
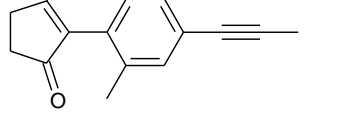
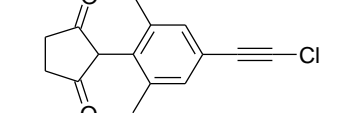
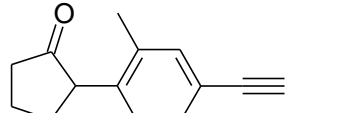
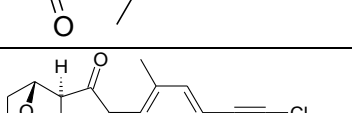
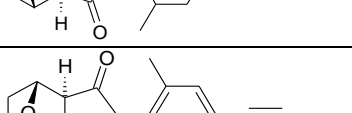
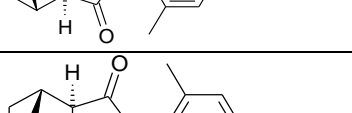
Біологічний приклад 2: післясходова гербіцидна активність (порівняльні дані)

Таблиця В2(А) - післясходові гербіцидні активності (відносна фітотоксичність) при нормі внесення 62,5 г/га являють собою наступні:

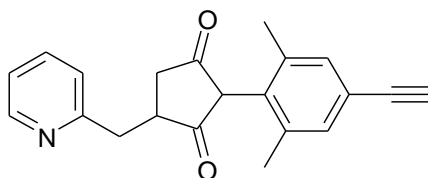
№ сполуки	Структура	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA	SETFA
A-2		100	100	100	90	не тестували
A-3		не тестували	90	100	не тестували	90
Порівняльний приклад X-1		100	100	80	90	не тестували
A-4		100	90	100	100	не тестували
Порівняльний приклад X-2		90	90	90	90	не тестували
A-1		не тестували	80	100	не тестували	60
A-16		не тестували	10	90	не тестували	80
Порівняльний приклад X-3		не тестували	0	20	не тестували	0

№ сполуки	Структура	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA	SETFA
A-17		не тестували	70	100	не тестували	80
A-18		не тестували	100	100	не тестували	90
Порівняльний приклад X-4		не тестували	80	80	не тестували	40

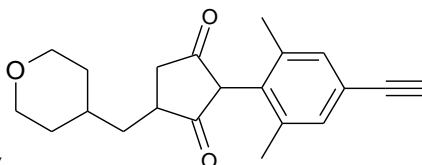
5 Таблиця B2(B) - післясходові гербіцидні активності (відносна фітотоксичність) при нормі внесення 15,625 г/га являють собою наступні:

№ сполуки	Структура	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA	SETFA
A-2		100	90	100	80	не тестували
A-3		не тестували	90	100	не тестували	80
Порівняльний приклад X-1		60	60	70	50	не тестували
A-4		100	70	100	100	не тестували
Порівняльний приклад X-2		80	60	70	90	не тестували
A-1		не тестували	20	70	не тестували	40
A-16		не тестували	10	70	не тестували	0
Порівняльний приклад X-3		не тестували	0	0	не тестували	0
A-17		не тестували	60	100	не тестували	80
A-18		не тестували	90	100	не тестували	70
Порівняльний приклад X-4		не тестували	30	80	не тестували	40

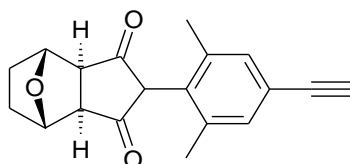
Примітка до порівняльних прикладів X-1, X-2 і X-4.



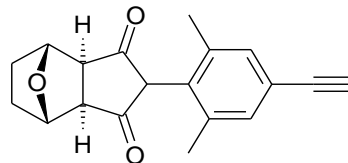
Порівняльний приклад X-1 () розкритий як сполука T65 на сторінці 83 в патентному документі WO 2010/069834 A1 (Syngenta Participations AG і Syngenta Limited), сполуки з якого, як стверджують, мають гербіцидні властивості.



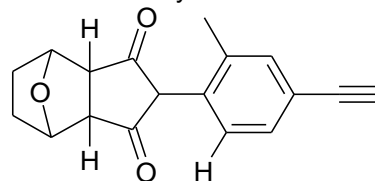
Порівняльний приклад X-2 () розкритий в таблиці 19, на сторінках 126-127 в патентному документі WO 2010/000773 A1 з посиланням на визначення замісника сполуки 1.042 в таблиці 1, на сторінках 113-114 в патентному документі WO 2010/000773 A1. В патентному документі WO 2010/000773 A1 (Syngenta Limited) розкриті сполуки 5-(гетероцикліалкіл)-3-гідрокси-2-фенілциклопент-2-енону і їх деякі похідні в якості гербіцидів.



Порівняльний приклад X-4 () охоплюється, але конкретно не розкритий в патентному документі WO 2009/019005 A2 (Syngenta Limited), сполуки з якого, як стверджують, мають гербіцидні властивості. [Таким чином, додатковий аспект даного винаходу



передбачає сполуку з наступною структурою: , або її агрохімічно прийнятну сіль.] В патентному документі WO 2009/019005 A2 розкриті наступні сполуки в таблиці 35, на сторінці 139 з посиланням на визначення замісника сполуки 1.001 в таблиці 1, на



сторінці 110 в патентному документі WO 2009/019005 A2:

Біологічний приклад 3 - скринінг щодо гербіцидної активності в теплиці

Спосіб тестування. Насіння сортів тестових видів висівали у стандартний ґрунт у горшках. Після культивування впродовж одного дня (до появи сходів) або через 12 днів культивування (після появи сходів) в контрольованих умовах у теплиці (види для теплого клімату при 24/18 °C, види для холодного клімату при 20/16 °C, обидва при день/ніч; 16 годин світла; 65% вологість) рослини обприскували водним розчином для обприскування, одержаним із складу з "технічним" (тобто нескладеним) активним інгредієнтом, розчиненим в ацетоні з IF50 при співвідношенні 1:20 "технічного" активного інгредієнта до IF50. IF50 містить приблизно 10,56 ваг. % Emulsogen EL™ (етоксилат касторової олії, реєстраційний номер по CAS 61791-12-6), приблизно 42,22 ваг. % N-метилпіролідону і приблизно 42,22 ваг. % DPG-моноетилового ефіру (моноетилового ефіру дипропіленгліколю). Допоміжний засіб X-77 (суміш алкілурилполіоксіетиленгліколів і вільних жирних кислот в ізопропанолі, реєстраційний номер по CAS 11097-66-8) добавляли у водний розчин для обприскування з утворенням 0,2% об./об. розчину, перед розпиленням на рослини.

Тестові рослини тоді вирощували в теплиці при контрольованих умовах в теплиці (при 24/18 °C або 20/16 °C, день/ніч; 16 годин світла; 65% вологість) і поливали двічі в день. Через 15 днів після застосування гербіциду (15 DAA) (для післясходового) і через 20 DAA (для досходового) в тесті проводили візуальну оцінку і визначали оціночний показник відносної

фітотоксичності для кожного гербіцидного застосування щодо кожного виду рослини/бур'яну (при 100% = повне пошкодження щодо рослини; 0% = відсутність пошкодження щодо рослини).

В тому числі тестували наступні види рослин.

Латинська назва виду	Звичайна назва українською	Код видів рослин BAYER
Види для холодного клімату:		
<i>Triticum aestivum</i>	пшениця	TRZAW
<i>Alopecurus myosuroides</i>	лисохвіст	ALOMY
<i>Avena fatua</i>	вівсюг звичайний	AVEFA
<i>Lolium perenne</i>	пажитниця багаторічна	LOLPE
Види для теплого клімату:		
<i>Echinochloa crus galli</i>	плоскуха звичайна	ECHCG

5

Біологічний приклад 3: післясходова гербіцидна активність

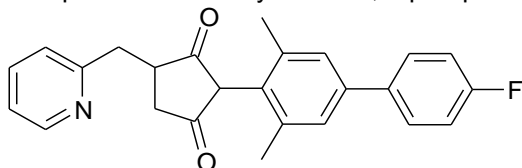
Післясходові гербіцидні активності, одержані щодо деяких злакових бур'янів і щодо пшениці (TRZAW), для деяких сполук винаходу за даним винаходом (які містять проп-1-інільні групи в 4-положенні фенільного кільця) і для деяких порівняльних прикладів (які не містять проп-1-інільних груп в 4-положенні фенільного кільця) наступні. Вони дають приблизне уявлення про рівень вибірковості щодо пшениці для даних тестових сполук, коли гербіцидний антидот, такий як клоквінтосет-мексил, не застосовували:

10

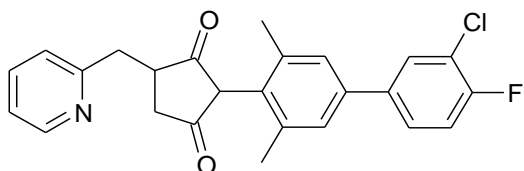
Номер сполуки	Норма внесення (г/га)	TRZAW	ALOMY	AVEFA	LOLPE	ECHCG
A-2	30	30	90	70	90	100
A-4	30	80	100	80	100	100
A-7	30	40	70	40	80	80
A-8	30	40	80	70	90	70
A-9	30	20	70	30	50	70
A-11	30	40	90	70	80	100
A-14	30	20	70	0	70	90
A-19	30	70	100	90	80	100
A-19	15	20	80	40	30	70
A-18	8	40	70	30	80	80
сполука T71 з WO 2010/069834	30	80	100	100	90	100
сполука 1 в таблиці 22 з WO 2010/069834	30	70	100	90	70	90
сполука 27 в таблиці 17 з WO 2010/069834	30	50	70	30	10	100
A-1	125	40	70	0	50	80
A-7	60	50	80	50	90	100
A-9	60	30	80	30	100	100
A-10	60	50	80	50	40	80
A-11	60	50	100	100	100	100
A-14	60	40	90	60	80	90
A-15	60	30	50	80	40	80

15

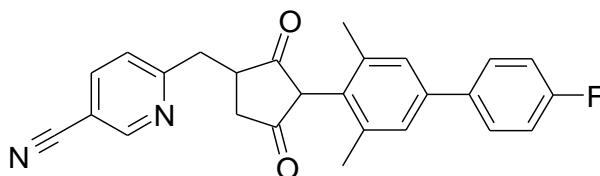
Примітки: Сполука T71, розкрита в WO 2010/069834 (Syngenta), являє собою



Сполука 1 в таблиці 22, розкрита в WO 2010/069834, являє собою



Сполука 27 в таблиці 17, розкрита в WO 2010/069834, являє собою:



5

Біологічний приклад 4: післясходова гербіцидна активність і дані фітотоксичності щодо зернової сільськогосподарської культури при 30 і 60 г/га для різних сполук з або без 50 г/га антидоту клоквінтосет-мексилу

Біологічний приклад 4А (попередньо складені сполуки)

10 Насіння сортів тестових видів висівали в стандартний ґрунт у горшках. Після культивування впродовж 14 днів при контрольованих умовах у теплиці (при 22/16 °С, день/ніч; 16 годин світла; 65% вологість) рослини обприскували тестовими сполуками. Тестові рослини тоді вирощували при контрольованих умовах у теплиці (при 22/16 °С, день/ніч; 16 годин світла; 65% вологість) і поливали двічі в день. Через 14 днів у тесті візуально оцінювали (100% = повне пошкодження щодо рослини; 0% = відсутність пошкодження щодо рослини). Дані післясходові гербіцидні активності (фітотоксичність) щодо деяких злакових однодольних бур'янів і зернових сільськогосподарських культур у теплиці отримували через 14 днів після застосування гербіциду (14 DAA), в тому числі для післясходових норм внесення 30 або 60 г/га тестового гербіциду, з або без 50 г/га антидоту клоквінтосет-мексил, який застосовують по суті в той же час, що і гербіцид.

20 Проводили візуальну оцінку гербіцидної активності (фітотоксичності) і визначали оціночний показник відносної фітотоксичності для кожного гербіцидного застосування щодо кожного виду рослини (при 100% = повне пошкодження щодо рослини; 0% = відсутність пошкодження щодо рослини). Для кожного експерименту проводили дві повторності і вказували дані середньої гербіцидної активності (фітотоксичності).

25 В біологічному прикладі 4А застосовували попередньо складені сполуки, як правило сполуки, попередньо складені у вигляді концентратів (ЕС), які емульгують, де ЕС містять гербіцидну сполуку, яку тестують, розчинену в одному або декількох органічних розчинниках, і де ЕС також містять один або декілька сурфактантів або емульгаторів. У способі тестування ЕС, які містять гербіцид (додатково склад клоквінтосет-мексилу, якщо такий також присутній), як правило, розбавляли водою з утворенням емульсії і одержану емульсію розпиляли на сходи бур'янів і/або рослини сільськогосподарських культур.

30 Для випробовування сполук А-5 і А-6, кожен з таких сполук окремо складали в концентрат, що емульгує, який містить 10% ваг/ваг гербіцидної сполуки, 9% ваг/ваг етоксилату касторової олії (емульгатор, присутній у вигляді EmulsogenTM EL360), 6% ваг/ваг додецилбензолсульфонату кальцію (лінійний) (емульгатор, присутній у вигляді NansaTM EVM 63B), 3% ваг/ваг тристирилфенолетоксилату з 16 моль етоксильовання на моль молекули (емульгатор, присутній у вигляді SoprophorTM BSU), 10% ваг/ваг бензилбензоату (в якості розчинника), 20% ваг/ваг 1-метил-2-піролідону (в якості розчинника), а решту складає N-октил-2-піролідон (в якості розчинника). Розчинники і сурфактанти/емульгатори спочатку змішували разом з утворенням "порожнього" ЕС, а тоді добавляли гербіцидну сполуку і розчиняли в даному розчиннику і суміші емульгатора з одержанням концентрату, що емульгує, для одержання складу ЕС/композиції, який містить приблизно 100 г/л активної гербіцидної сполуки.

45 В тестах сполук А-5 і А-6 клоквінтосет-мексил попередньо складали у вигляді складу/композиції, який містить 10% ваг/ваг клоквінтосет-мексилу, 6% ваг/ваг EmulsogenTM EL360 (в якості емульгатора), 4% ваг/ваг NansaTM EVM 63B (в якості змочувального засобу), 1% ваг/ваг DrapexTM 39 (епоксидованої соєвої олії), 20% ваг/ваг 1-метил-2-піролідону (в якості розчинника), а решту складала SolvessoTM 200ND (суміш важких ароматичних вуглеводнів в якості розчинника).

50 Вибір результатів у відповідності зі способом біологічного прикладу 4А для сполук А-5 і А-6

(які являють собою два енантіомери однієї сполуки) наступний. Для кожного експерименту проводили дві повторності; при цьому вказували дані середньої гербіцидної активності (фітотоксичності).

- 5 Біологічний приклад 4А: післясходова гербіцидна активність (% фітотоксичності) щодо злакових однодольних бур'янів на 14 день після застосування

Сполука	Норма внесення (г/га)	норма внесення клоквінтосет-мексилу (г/га)	AVEFA	LOLMU	SETVI	POAAN	ALOMY
A-5	60	0	83	95	98	18	93
A-5	60	50	68	99	95	5	98
A-5	30	0	58	93	80	0	58
A-5	30	50	23	68	85	13	63
A-6	60	0	100	100	100	94	100
A-6	60	50	99	100	100	85	100
A-6	30	0	98	100	100	65	100
A-6	30	50	90	100	100	48	100

- 10 Тестові рослини: *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium multiflorum* (LOLMU), *Setaria viridis* (SETVI), *Poa annua* (POAAN), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY). Всі п'ять з них являють собою злакові однодольні бур'яни.

Біологічний приклад 4А: післясходова фітотоксичність (%) щодо зернових сільськогосподарських культур на 14 день після застосування

Сполука	Норма внесення (г/га)	норма внесення клоквінтосет-мексилу (г/га)	озима пшениця "Hereward"	яра пшениця "Teal"	ярий ячмінь "Harrington"	озимий ячмінь "Suzuka"
A-5	60	0	53	80	88	65
A-5	60	50	0	0	18	0
A-5	30	0	40	43	73	33
A-5	30	50	0	0	3	0
A-6	60	0	80	94	98	98
A-6	60	50	20	45	48	25
A-6	30	0	65	78	95	93
A-6	30	50	15	25	13	10

- 15 Біологічний приклад 4В (не складені попередньо сполуки)

Насіння сортів тестових видів висівали в стандартний ґрунт у горшках. Після культивування впродовж 14 днів при контрольованих умовах у теплиці (при 22/16 °С, день/ніч; 16 годин світла; 65 % вологість) рослини обприскували водним розчином для обприскування, одержаним із складу з технічним активним інгредієнтом, розчиненим в ацетоні з IF50, який містить

- 20 10,56 ваг. % Emulsogen™ EL (етоксилату касторової олії, реєстраційний номер по CAS 61791-12-6),

42,22 ваг. % N-метил піролідону,

42,22 ваг. % моноетилового ефіру дипропіленгліколю

- 25 при співвідношенні 1:20 (технічний активний інгредієнт: IF50). Допоміжний засіб Adigor™ (допоміжний засіб, який містить в тому числі метильовану рапсову олію, наприклад, доступну від Syngenta) добавляли з утворенням 0,5% об./об. розчину. Тестові рослини тоді вирощували при контрольованих умовах в теплиці (при 22/16 °С, день/ніч; 16 годин світла; 65% вологість) і поливали двічі в день. Через 14 днів у тесті оцінювали (100% = повне пошкодження щодо рослини; 0% = відсутність пошкодження щодо рослини).

- 30 Дані післясходові гербіцидні активності (фітотоксичність) щодо деяких злакових однодольних бур'янів і зернових сільськогосподарських культур в теплиці отримували через 14 днів після застосування гербіциду (14 DAA), для (а) післясходової норми внесення 60 г/га тестового гербіциду з або без 50 г/га антидоту клоквінтосет-мексилу, який застосовують по суті в той же час, що й гербіцид, а також (б) для післясходової норми внесення 30 г/га тестового

гербициду з 50 г/га антидоту клоквінтосет-мексилу, який застосовують по суті в той же час, що й гербицид. Проводили візуальну оцінку гербицидної активності (фітотоксичності) і визначали оціночний показник відносної фітотоксичності для кожного гербицидного застосування щодо кожного виду рослини (при 100% = повне пошкодження щодо рослини; 0% = відсутність пошкодження щодо рослини). Для кожного експерименту проводили дві повторності і вказували дані середньої гербицидної активності (фітотоксичності).

Видно, що біологічний приклад 4В здійснювали за допомогою протоколу, який трохи відрізняється, для біологічного прикладу 4А тим, що в ньому застосовували "технічну" (тобто не складену, не складену попередньо) гербицидну сполуку.

Вибір результатів, одержаних в біологічному прикладі 4В для сполук А-8, А-11, А-14, А-19 і А-26, наступний:

Біологічний приклад 4В: післясходова гербицидна активність (% фітотоксичності) щодо злакових однодольних бур'янів на 14 день після застосування

Сполука	Норма внесення (г/га)	норма внесення клоквінтосет-мексилу (г/га)	AVEFA	LOLMU	SETVI	POAAN	ALOMY
A-8	60	0	97	92	75	80	94
A-8	60	50	95	94	75	75	94
A-8	30	50	45	68	55	65	63
A-11	60	0	93	95	98	75	85
A-11	60	50	88	88	97	75	85
A-11	30	50	50	68	89	70	73
A-14	60	0	83	100	100	85	97
A-14	60	50	80	97	100	85	97
A-14	30	50	38	88	99	83	78
A-19	60	0	99	100	100	92	100
A-19	60	50	99	100	100	92	100
A-19	30	50	90	100	100	80	100
A-19	15	50	88	98	99	75	99
A-26	60	0	100	100	100	73	100
A-26	60	50	100	100	100	70	100
A-26	30	50	100	100	100	33	100
A-26	15	50	99	100	95	13	99
A-26	7,5	50	83	90	68	0	97

Тестові рослини: *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium multiflorum* (LOLMU), *Setaria viridis* (SETVI), *Poa annua* (POAAN), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY). Всі п'ять з них являють собою злакові однодольні бур'яни.

Біологічний приклад 4В: післясходова фітотоксичність (%) щодо зернових сільськогосподарських культур на 14 день після застосування

Сполука	Норма внесення (г/га)	норма внесення кловінтосет- мексилу (г/га)	озима пшениця “Hereward”	яра пшениця “Teal”	ярий ячмінь “Harrington”	озимий ячмінь “Suzuka”
A-8	60	0	63	73	85	73
A-8	60	50	45	25	75	60
A-8	30	50	13	0	18	9
A-11	60	0	55	38	58	68
A-11	60	50	8	15	13	33
A-11	30	50	3	8	8	8
A-14	60	0	80	83	95	97
A-14	60	50	78	65	95	93
A-14	30	50	30	13	70	45
A-19	60	0	89	90	98	97
A-19	60	50	75	83	94	95
A-19	30	50	65	73	38	55
A-19	15	50	58	23	3	3
A-26	60	0	99	100	100	100
A-26	60	50	98	97	100	100
A-26	30	50	90	93	99	100
A-26	15	50	80	78	80	53
A-26	7,5	50	30	23	10	4

Біологічний приклад 5 - аналітичні дані стійкості в ґрунті

Біологічний приклад 5А - спосіб визначення стійкості в ґрунті “DT50”

- 5 ґрунт з поля просівали до 2 мм. Приблизно 900 г ґрунту обробляли розчином кожної хімічної речовини, розчиненої у воді/метанолі (9:1 об./об.) для всіх речовин, з одержанням кінцевої концентрації в ґрунті приблизно 0,4 мг сполуки для кожної обробки. Обробки здійснювали крапельним шляхом із застосуванням шприца. Кожен оброблений ґрунт ретельно перемішували і відбирали 150 г ґрунту з ціллю забезпечення зразків 0 DAT у трьох
- 10 повторностях. ґрунт, що залишився, зберігали в пластикових баках, в яких передбачені вентиляційні отвори в кришці, при 20 °C в кімнаті з контрольованим середовищем. Вміст вологи оброблених зразків вимірювали через регулярні проміжки часу і підтримували на початкових рівнях (див. таблицю нижче) шляхом додавання води. З блоків відбирали проби шляхом видалення 50 г ґрунту з інтервалом до 56 DAT і зразки зберігали при -20 °C поки не знадобиться
- 15 для аналізу.
- 20 20 г зразки для кожного моменту часу екстрагували шляхом струшування з ацетонітрилом/1М гідроксидом амонію (80:20 об./об.) для всіх речовин з подальшим центрифугуванням.
- Після екстракції зразки розбавляли водою в 10 разів для всіх розчинів і аналізували за допомогою LC-MS/MS. Кінетика деградації і передбачуваний період напіврозкладу ($T_{1/2}$) сполуки у визначеному ґрунті тоді можна розрахувати із застосуванням простих формул першого порядку.
- Абревіатури: DAT = дні після початку обробки або тесту.
LC-MS = рідинна хроматографія/мас-спектрометрія. MS = мас-спектрометрія.
- 25 Характеристичні дані для 5 типів ґрунту, які можна застосовувати у способі вище, наступні.
Таблиця 5.1: характеристики ґрунту

Ґрунт	Класифікація ґрунту	pH		% OM	CEC мг-екв./100 г	Аналіз розміру частинок			Вміст вологи, який застосовується в дослідженні (%)
		H ₂ O	0,01 M CaCl ₂			% піску	% мулу	% глини	
18 Acres	опіщаний муловий суглинок	6,3	5,8	5,6	20,3	49	24	27	приблизно 30
Gartenacker	суглинистий ґрунт	7,2	6,9	5,0	10,9	43	44	13	приблизно 36
Marsillargues	пилувато-муловатий суглинок	8,1	7,5	2,0	9,7	5	54	41	приблизно 22
Krone	пилувато-муловатий суглинок	7,2	5,9	1,7	18,4	20	65	15	приблизно 34
Pappelacker	супіщаний ґрунт	7,3	6,9	3,5	6,2	77	15	8	приблизно 30
East Anglia 1	суглинистий ґрунт	8,0	7,4	2,3	5,7	71	16	13	приблизно 30

Абревіатури і примітки для таблиці 5.1: OM = органічна речовина (% в ґрунті).

CEC = катіонообмінна ємність для ґрунту.

5 Аналізи розміру частинок (відсоткове співвідношення піску, мулу та глини) є приблизними.

Ґрунт на основі опіщаненого мулового суглинку 18 Acres беруть з родовища в Об'єднаному Королівстві (UK) недалеко від Syngenta Limited, Міжнародного дослідницького центру Жалоттс Хілл, Бракнелл, Беркшир RG42 6EY, Об'єднане Королівство (родовище для збору ґрунту знаходиться в Hawthorn Lane, GPS-координати X = 51,454442, Y = -0,720644). Суглинний ґрунт Gartenacker з Ле Барж, Вале, Швейцарія (GPS-координати X = 46,331300, Y = 6,924100). ґрунт на основі пилувато-мулового суглинку Marsillargues з Марзійарг, Еро, Франція (GPS-координати X = 43,606356, Y = 4,142253). ґрунт на основі пилувато-мулового суглинку Krone з Мелін, Ааргау, Швейцарія (GPS-координати X = 47,555283, Y = 7,854136). Супіщаний ґрунт Pappelacker з Ле Барж, Вале, Швейцарія (GPS-координати X = 46,331300, Y = 6,924100). ґрунт East Anglia 1 з Мелтон-Констебл, Норфолк, Об'єднане Королівство (GPS-координати X = 52,869000, Y = 1,097000). GPS = глобальна система позиціонування.

Біологічний приклад 5B - спосіб визначення стійкості в ґрунті "RASP"

Ґрунт з поля (типу "18 Acres", як описано в біологічному прикладі 5A і таблиці 5.1 вище) просівали до 2 мм. Просіяний ґрунт змочували дистильованою водою, ретельно перемішували, поки він не досягне "польової вологості". "Польова вологості" визначається на дотик як точка, при якій ґрунт є мокрим на дотик, але не "комкується". Зазвичай застосовують вміст вологи в ґрунті, який становить приблизно 25%.

Для кожної сполуки 6 x 50 мл, яку тестували, застосовували поліпропіленові центрифугальні пробірки, що містять 10 г \pm 0,5 г ґрунту при польовій вологості. Кришка кожної пробірки має 2 мм отвір для забезпечення циркуляції повітря впродовж інкубаційного періоду.

4 x 10 мікролітрів розчинів для обробки на основі сполук, що підлягають тестуванню, наносили на поверхню ґрунту в групах з 6 пробірок. Краплини 4 x 10 мікролітрів також розподіляли в контрольних ємностях для обробки та розбавляли їх до 1 мл ацетонітрилом; при необхідності в даній точці можна отримати додаткові зразки для розробки способу ВЕРХ.

Дві з пробірок, які містять оброблений ґрунт, закривали кришкою і зразу заморожували в якості зразків T0 (день нуль). Чотири зразки, що залишились, закривали кришками, що містять 2 мм отвори, просвердлені в кришці, і інкубували в шафі з контрольованим середовищем для точного часового інтервалу при 20 °C, 80% відносної вологості.

Як після однотижневого, так і чотиритижневого культивування дві пробірки з кожної обробки виймали з шафи, міняли кришки на кришки без вентиляційних отворів і пробірки заморожували.

Коли зразки готові для аналізу, зразок в нульовий момент часу, 1-тижневий і 4-тижневий зразок для кожної сполуки виймали з морозильної камери і дозволяли відтанути. Зразу після відтаювання до зразків додавали 40 мл екстрактного розчину.

Зразки екстрагували із застосуванням суміші, такої як розчин 80:20 (об./об.) ацетонітрилу/1М гідроксиду амонію.

Після додавання екстракційного розчину пробірки закривали пробкою і струшували на планшетному шейкері впродовж 1 години. Після струшування пробірки центрифугували при 3000 об./хв. впродовж 5 хвилин.

Всі зразки з тесту аналізували за допомогою UPLC-MS. Наприклад зразки, як правило, пропускали у градієнті розчинника ацетонітрил/0,2% оцтова кислота і сканували від 150 до 750 аму (атомних одиниць маси) як при електророзпиленні з позитивним, так і негативним режимами.

Для кожної сполуки вибирали молекулярний іон, який призводить до найкращої чутливості, і встановлювали спосіб одноіонного моніторингу. Зразки для розробки способу повторно аналізували із застосуванням вибраних способів іонного моніторингу для перевірки, що досягнута прийнятна чутливість.

Кінетику деградації і передбачуваний період напіврозкладу ($T_{1/2}$) сполуки в ґрунті потім можна розрахувати із застосуванням простих формул першого порядку.

Абревіатури: UPLC = ультра-високоєфективна рідинна хроматографія. MS = мас-спектрометрія. ВЕРХ = високоефективна рідинна хроматографія.

Результати стійкості в ґрунті в біологічних прикладах 5A (тест DT50) і 5B (тест RASP)

Передбачуваний приблизний період напіврозкладу ($T_{1/2}$) або періоди напіврозкладу тестової сполуки(сполук) у відповідному ґрунті (ґрунтах), по суті виміряні із застосуванням двох вищевказаних способів, виявилися наступними. "NT" означає, що сполуки не тестували у зазначених тестових способах:

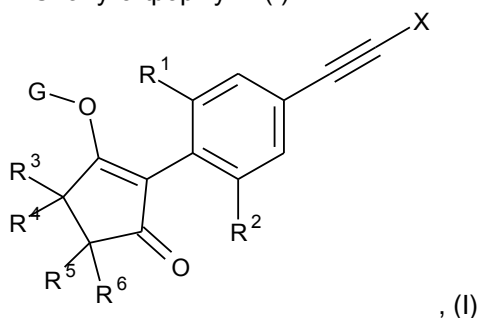
Номер сполуки	Структура	Тест RASP: передбачуваний $T_{1/2}$ у ґрунті (за винятком випадків, коли вказано інше)	Тест DT50: передбачуваний $T_{1/2}$ у ґрунті і застосований тип ґрунту
A-6		NT	4 дні (Krone) 8 днів (18 Acres) 6 днів (East Anglia 1) 5 днів (Gartenacker) 4 дні (Pappelacker)
A-8		NT	7 днів (18 Acres) 3 дні (Gartenacker) 6 днів (Marsillargues)
A-14		передбачуваний $T_{1/2}$ у ґрунті <1 тижня	<1 дня (18 Acres) 1 день (Gartenacker) 1 день (Marsillargues)
A-19		% сполуки, що залишився на тиждень 0, 1 і 4 = 80, 79 і 80%, відповідно.	NT
A-20		передбачуваний $T_{1/2}$ у ґрунті = приблизно 4 тижні	NT

Номер сполуки	Структура	Тест RASP: передбачуваний T _{1/2} у ґрунті (за винятком випадків, коли вказано інше)	Тест DT50: передбачуваний T _{1/2} у ґрунті і застосований тип ґрунту
A-23		передбачуваний T _{1/2} у ґрунті = приблизно 2 тижні	NT
A-26		передбачуваний T _{1/2} у ґрунті = приблизно 4 тижні	NT
A-27		вимірювали передбачуваний T _{1/2} у ґрунті	NT

5 Наведені вище результати являють собою попередні показники того, що сполуки А-6, А-8, А-14, А-20, А-23 і А-26, очевидно, мають досить низьке значення періоду напіврозкладу в ґрунті, тобто досить низьку стійкість у ґрунті, яка може призвести до деяких екологічних переваг і/або нормативних переваг, таких як те, що сполука не залишається занадто довго в навколишньому середовищі після розпилення в полі, і/або може знизити можливість просочування у ґрунтові води і/або негативного впливу на ґрунтові води.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Сполука формули (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, метокси, етокси або фторметокси;

R³, R⁴ і R⁵, незалежно один від одного, являють собою водень, C₁-C₅алкіл, C₂-C₄алкеніл, C₂-C₄алкініл, C₁-C₂фторалкіл або C₁-C₃алкокси-C₁-C₃алкіл; і

20 R⁶ являє собою водень; C₁-C₅алкіл; C₂-C₄алкеніл; C₂-C₄алкініл; R^{6AA}-C=C-CH₂-; C₁-C₂фторалкіл; C₁-C₃алкокси-C₁-C₃алкіл; C₁-C₃алкілтію-C₁-C₃алкіл; C₁-C₃алкілсульфініл-C₁-C₃алкіл; C₁-C₃алкілсульфоніл-C₁-C₃алкіл; C₃-C₄циклоалкіл або незаміщений 4-, 5- або 6-членний моноциклічний гетероциклі, який містить один гетероатом в кільці, незалежно вибраний з кисню, сірки і азоту, і приєднаний по атому вуглецю в кільці в гетероциклі;

- або R^6 являє собою $Q-(CH_2)_m-CH(R^7)-$, де m дорівнює 0 або 1, і R^7 являє собою водень, або R^7 і R^5 разом являють собою зв'язок, а Q являє собою необов'язково заміщений гетероциклі, визначений нижче;
- або R^6 являє собою $Het-CH(R^8)-$, де R^8 являє собою водень, або R^8 і R^5 разом являють собою зв'язок, а Het являє собою необов'язково заміщений гетероарил, визначений нижче;
- R^6 являє собою C_3 - C_6 циклоалкіл- C_1 - C_2 алкіл- або являє собою C_4 - C_6 циклоалкіл- C_1 - C_2 алкіл-, заміщений при атомі вуглецю в циклоалкільному кільці, який не є атомом вуглецю в кільці, приєднаним до фрагмента $-C_1$ - C_2 алкіл-, і не зв'язаний безпосередньо з атомом вуглецю в кільці, приєднаним до фрагмента $-C_1$ - C_2 алкіл-, одним або двома замісниками в кільці, які незалежно являють собою $=N-O-R^{10}$, оксо ($=O$), C_1 - C_4 алкокси, C_1 - C_2 галогеналкокси, 2-(C_1 - C_3 алкоксі)етокси, C_3 - C_5 циклоалкілокси, (C_3 - C_5 циклоалкіл)метокси, C_2 - C_3 алкеніл- CH_2 -окси, C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 фторалкіл; або бензилокси, в якому фенільне кільце необов'язково заміщене одним або двома замісниками, які незалежно являють собою метил, метокси, C_1 фторалкокси, фтор або хлор;
- або R^6 являє собою бензил, необов'язково заміщений по його фенільному кільцю одним або двома замісниками, які незалежно являють собою ціано, $-C\equiv C-R^{6A}$, $-C(R^{6B})=C(R^{6C})(R^{6CC})$, $-C(O)-R^{6D}$, $-S(O)_2-R^{6E}$, $-N(R^{6F})(R^{6G})$, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_2 фторалкокси, циклопропілокси, $CH_2=CH-CH_2-O-$, $HC=C-CH_2-O-$, галоген, C_1 - C_2 алкіл або C_1 фторалкіл;
- або разом взяті R^3 і R^4 являють собою $-(CH_2)_{n1}-$ або $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$, а R^5 і R^6 визначені в даному документі, або разом взяті R^5 і R^6 являють собою $-(CH_2)_{n1}-$ або $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}-$, а R^3 і R^4 визначені в даному документі;
- або разом взяті R^4 і R^6 являють собою $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$, $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$ або $-CH(R^{19})-C(R^{20})(R^{21})-CH(R^{22})-$;
- де Q являє собою 4-7-членний моноциклічний або 8-11-членний конденсований біциклічний гетероциклі, який містить один або два гетероатоми в кільці, незалежно вибрані з кисню, сірки і азоту; і де гетероциклі Q необов'язково заміщений по 1 або 2 атомах вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою C_1 - C_3 алкіл, C_1 - C_2 фторалкіл або оксо ($=O$), і/або необов'язково заміщений одним замісником з C_1 - C_4 алкілу, C_1 - C_2 фторалкілу, C_1 - C_4 алкокси, C_1 - C_2 фторалкокси, $R^9-C(O)-$ або C_1 - C_2 алкіл- $S(O)_2-$ по атому азоту в кільці, якщо присутній, і/або необов'язково заміщений одним або двома оксозамісниками ($=O$) по атому сірки в кільці, якщо присутній;
- де Het являє собою гетероарил, приєднаний по атому вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений по 1, 2 або 3 атомах вуглецю в кільці, при цьому замісники 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- $C(O)-$, $-C(O)-N(R^{6H})(R^{6J})$, $-S(O)_2-R^{6E}$, $-N(R^{6F})(R^{6G})$, гідрокси (у тому числі будь-який оксо-таутомер), C_2 - C_3 алкеніл, $-C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2})$, C_2 - C_3 алкініл, $-C\equiv C-R^{6AA}$, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_2 фторалкокси, циклопропілокси, $CH_2=CH-CH_2-O-$, $HC=C-CH_2-O-$, галоген, ціано або нітро; за умови, що будь-який, крім фтору, галоген, алкокси, фторалкокси, циклопропілокси, $CH_2=CH-CH_2-O-$ або $HC\equiv C-CH_2-O-$ не є заміщеним при будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо зв'язаному з атомом азоту в кільці гетероарилу;
- і/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, яке містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, гетероарил необов'язково заміщений по атому азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=N$ в кільці, одним замісником з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_2 фторалкілу, C_1 - C_3 алкіл- $C(O)-$, C_1 - C_2 фторалкіл- $C(O)-$ або C_1 - C_2 алкіл- $S(O)_2-$;
- де R^{6A} являє собою водень, метил, C_1 фторалкіл, фтор, хлор або бром;
- R^{6AA} являє собою C_1 фторалкіл, фтор, хлор або бром;
- R^{6B} , R^{6C} і R^{6CC} незалежно являють собою водень, метил, C_1 фторалкіл, фтор або хлор; за умови, що R^{6B} , R^{6C} і R^{6CC} загалом містять не більше одного атома вуглецю, і R^{6B} , R^{6C} і R^{6CC} загалом містять не більше одного атома хлору; і R^{6BB} , R^{6C1} і R^{6C2} незалежно являють собою водень, метил, C_1 фторалкіл, фтор або хлор; за умови, що R^{6BB} , R^{6C1} і R^{6C2} загалом містять не більше одного атома вуглецю, і R^{6BB} , R^{6C1} і R^{6C2} загалом містять не більше одного атома хлору; і за умови, що $-C(R^{6BB})=C(R^{6C1})(R^{6C2})$ не є C_2 - C_3 алкенілом; і R^{6D} і R^{6E} являють собою C_1 - C_3 алкіл, C_1 фторалкіл або $-N(R^{6H})(R^{6J})$;
- R^{6F} являє собою $-C(O)-C_1$ - C_2 алкіл, $-C(O)-C_1$ фторалкіл, $-S(O)_2-C_1$ - C_2 алкіл, $-S(O)_2-C_1$ фторалкіл, C_1 - C_2 алкіл або C_1 фторалкіл;
- R^{6G} і R^{6J} незалежно являють собою водень, метил або C_1 фторалкіл; і R^{6H} являє собою водень, C_1 - C_2 алкіл (наприклад, метил) або C_1 фторалкіл;

- і де R^9 являє собою C_1 - C_4 алкіл, C_2 - C_4 алкеніл, приєднаний по атому вуглецю, який бере участь в утворенні подвійного зв'язку $C=C$, C_1 - C_2 фторалкіл, C_1 - C_2 алкоксиметил-, C_1 - C_3 алкокси, циклопропіл, фураніл, морфолін-4-іл, ізоксазол-3-іл, 5-метилізоксазол-3-іл, піразол-5-іл, 3-метилпіразол-5-іл, 1-метилпіразол-5-іл, 1,3-диметилпіразол-5-іл; або феніл, або феніл,
- 5 заміщений 1 або 2 замісниками, які незалежно являють собою метил, етил, C_1 фторалкіл, метокси, C_1 фторалкокси, фтор або хлор;
- де R^{10} і R^{23} незалежно являють собою водень, C_1 - C_4 алкіл, C_1 - C_2 фторалкіл, 2-(C_1 - C_3 алкокси)етил, C_3 - C_5 циклоалкіл або (C_3 - C_5 циклоалкіл)метил;
- де X^1 являє собою O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(C_1 - C_3 алкіл), N(C_1 - C_3 алкокси), C(H)(C_1 - C_2 алкіл), C(C_1 - C_2 алкіл)₂, C(H)(C_1 - C_3 алкокси) або C(Me)(C_1 - C_2 алкокси); і
- 10 n_1 дорівнює 2, 3, 4 або 5; і
- n_2 і n_3 незалежно дорівнюють 1, 2 або 3, за умови, що n_2+n_3 дорівнює 2, 3 або 4;
- де
- обидва з R^{11} і R^{18} являють собою водень, або R^{11} і R^{18} взяті разом і утворюють місток -O- або -
- 15 C_1 - C_2 алкілен-; і
- R^{12} і R^{17} незалежно являють собою водень, C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл;
- R^{13} , R^{14} і R^{15} незалежно являють собою водень, C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл, за умови, що один, два або всі з R^{13} , R^{14} і R^{15} являють собою водень; і
- R^{16} являє собою водень; C_1 - C_3 алкіл; C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл; феніл, необов'язково заміщений 1,
- 20 2 або 3 із, незалежно, метилу, C_1 фторалкілу, метокси, C_1 фторалкокси, метилтіо, фтору, хлору, ціано або нітро; або піридиніл, приєднаний по атому вуглецю в кільці і необов'язково заміщений по 1, 2 або 3 атомах вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою метил, C_1 фторалкіл, метокси, C_1 фторалкокси, гідрокси (у тому числі будь-який оксо-таутомер), фтор, хлор, ціано або нітро, за умови, що будь-який з хлору, метокси або C_1 фторалкокси не є
- 25 заміщеним при будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо зв'язаному з атомом азоту в кільці піридинілу;
- і де
- R^{19} і R^{22} незалежно являють собою водень, C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл; і
- R^{20} і R^{21} незалежно являють собою водень, C_1 - C_3 алкіл або C_1 - C_2 алкокси- C_1 - C_2 алкіл;
- 30 або разом взяті R^{20} і R^{21} являють собою оксо (=O), =N-O- R^{23} або =CH₂;
- або R^{20} і R^{21} , разом з атомом вуглецю, до якого вони приєднані, утворюють 5-, 6- або 7-членний насичений гетероцикліл, де гетероцикліл містить два гетероатоми в кільці, які незалежно являють собою кисень або сірку і які не зв'язані безпосередньо один з одним, і де гетероцикліл необов'язково заміщений по 1, 2 або 3 атомах вуглецю в кільці замісниками, які незалежно
- 35 являють собою C_1 - C_2 алкіл;
- і де
- G являє собою водень; прийнятний з точки зору сільського господарства метал або прийнятну з точки зору сільського господарства сульфонієву або амонієву групу; або
- G являє собою C_1 - C_8 алкіл, C_2 - C_8 фторалкіл, феніл- C_1 - C_8 алкіл (де феніл необов'язково
- 40 заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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_3 алкілу (де гетероарил необов'язково заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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_2 - C_7 алкеніл-CH₂-, C_2 - C_7 алкеніл-CH(Me)-, C_2 - C_7 алкеніл-CMe₂-, C_2 - C_4 фторалкеніл-CH₂-, C_2 - C_7 алкініл-CH₂-, -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 або -CH₂-X^f-R^h;
- 45 де X^a, X^b, X^c, X^d, X^e і X^f незалежно один від одного являють собою кисень або сірку; і де
- R^a являє собою H, C_1 - C_{21} алкіл, C_2 - C_{21} алкеніл, C_2 - C_{18} 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,
- 50 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 алкіліденаміноксі(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 заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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 заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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),
- 60 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), C₂-C₅фторалкенілу, C₃-C₈циклоалкілу; феніл або феніл, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; або гетероарил, або гетероарил, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро;

5 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 алкіліденаміноокси(C_1 - C_5)алкіл, C_1 - C_5 алкілкарбоніл(C_1 -
10 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 заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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 -
15 C_3 алкілсульфінілу, C_1 - C_3 алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарил- C_1 - C_5 алкіл (де гетероарил необов'язково заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 -
20 C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, галогену, ціано або нітро;

кожен з R^c і R^d 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_6)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_6)алкіл (де феніл необов'язково заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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 заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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_2 - C_5 фторалкеніл, C_3 - C_8 циклоалкіл; феніл або феніл, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, галогену, ціано або нітро; гетероарил або гетероарил, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, галогену, ціано або нітро; гетероариламіно або гетероариламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, галогену, ціано або нітро; дигетероариламіно або дигетероариламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, галогену, ціано або нітро; феніламіно або феніламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 фторалкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 фторалкокси, галогену, ціано або нітро; дифеніламіно або дифеніламіно, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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 C_3 - C_7 циклоалкіламіно, ди(C_3 - C_7 циклоалкіл)аміно або C_3 - C_7 циклоалкокси;

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

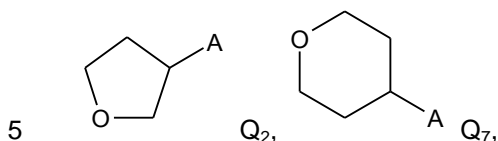
R^e являє собою C₁-C₁₀алкіл, C₂-C₁₀алкеніл, C₂-C₁₀алкініл, C₁-C₁₀фторалкіл, C₁-C₁₀ціаноалкіл, C₁-C₁₀нітроалкіл, C₁-C₁₀аміноалкіл, C₁-C₅алкіламіно(C₁-C₅)алкіл, C₂-C₈діалкіламіно(C₁-C₅)алкіл, C₃-C₇циклоалкіл(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкокси(C₁-C₅)алкіл, C₃-C₅алкенілокси(C₁-C₅)алкіл, C₃-C₅алкінілокси(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкілтїо(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкілсульфініл(C₁-C₅)алкіл, C₁-C₅алкілсульфоніл(C₁-C₅)алкіл, C₂-C₈алкіліденаміноксі(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-C₆)алкіл, N-(C₁-C₅)алкілкарбоніл-N-(C₁-C₅)алкіламіно(C₁-C₅)алкіл, C₃-C₆триалкілсиліл(C₁-C₅)алкіл, феніл(C₁-C₅)алкіл (де феніл необов'язково заміщений 1, 2 або 3 із незалежно, C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, C₁-C₃алкілтїо, C₁-

[illegible]

- незалежно, C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, C₁-C₃алкілтіо, C₁-C₃алкілсульфінілу, C₁-C₃алкілсульфонілу, галогену, ціано або нітро), гетероарилоксі(C₁-C₅)алкіл (де гетероарил необов'язково заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, 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, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, галогену або нітро; гетероарил або гетероарил, заміщений 1, 2 або 3 із, незалежно, C₁-C₃алкілу, C₁-C₃фторалкілу, C₁-C₃алкокси, C₁-C₃фторалкокси, галогену, ціано або нітро; або феніл-C(O)-, або C₁-C₆алкіл-C(O)-;
- 10 де "гетероарил" стосується ароматичної кільцевої системи, яка містить щонайменше один гетероатом в кільці і складається або з одного кільця, або з двох конденсованих кілець; і де сполука формули (I) необов'язково представлена у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.
2. Сполука за п. 1, де R⁶ не є R^{6AA}-C=CH₂- і не є необов'язково заміщеним бензилом;
- 15 де Нет являє собою гетероарил, приєднаний по атому вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений по 1, 2 або 3 атомах вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою C₁-C₃алкіл, C₁-C₂фторалкіл, C₁-C₃алкіл-C(O)-, C₁-C₂фторалкіл-C(O)-, гідрокси (у тому числі будь-який оксо-таутомер), C₂-C₃алкеніл, C₂-C₃алкініл, C₁-C₃алкокси, C₁-C₂фторалкокси, галоген, ціано або нітро; за умови, що будь-який, крім фтору, галоген, алкокси, фторалкокси не є заміщеним при будь-якому атомі вуглецю в кільці, безпосередньо зв'язаному з атомом азоту в кільці гетероарилу;
- 20 і/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, яке містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку C=N в кільці, гетероарил необов'язково заміщений по атому азоту в кільці, який 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-;
- 25 і де R^h не є феніл-C(O)- або C₁-C₆алкіл-C(O)-.
3. Сполука за п. 1 або п. 2, де G являє собою водень; прийнятний з точки зору сільського господарства метал або прийнятну з точки зору сільського господарства сульфонієву або амонієву 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 і R^b визначені в п. 1.
4. Сполука за п. 1, п. 2 або п. 3, де, якщо G являє собою -C(X^a)-R^a або -C(X^b)-X^c-R^b, то X^a, X^b і X^c являють собою кисень, R^a являє собою C₁-C₁₀алкіл, C₂-C₆алкеніл, C₂-C₆алкініл, C₃-C₆циклоалкіл або C₁-C₄алкокси-C₁-C₄алкіл; і R^b являє собою C₁-C₁₀алкіл, C₂-C₅алкеніл-CH₂-, C₂-C₄алкеніл-CH(Me)-, C₂-C₅алкініл-CH₂-, C₂-C₄алкініл-CH(Me)-, C₃-C₆циклоалкіл або C₁-C₄алкокси-C₁-C₄алкіл.
- 35 5. Сполука за п. 1, п. 2, п. 3 або п. 4, де X являє собою метил.
6. Сполука за будь-яким із пп. 1-5, де R¹ являє собою метил.
7. Сполука за п. 1, п. 2, п. 3 або п. 4, де X являє собою метил, і R¹ являє собою метил.
8. Сполука за будь-яким із пп. 1-7, де R² являє собою водень, метил, етил, етиніл, хлор, метокси або фторметокси.
- 40 9. Сполука за будь-яким із пп. 1-7, де R² являє собою метил.
10. Сполука за будь-яким із попередніх пунктів, де R³, R⁴ і R⁵ являють собою водень; або R³ і R⁵ являють собою водень, а разом взяті R⁴ і R⁶ являють собою -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-, -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)- або -CH(R¹⁹)-C(R²⁰)(R²¹)-CH(R²²)-.
- 45 11. Сполука за будь-яким із попередніх пунктів, де R⁶ являє собою Q-CH(R⁷)-, в якому R⁷ являє собою водень; або R⁶ являє собою Het-CH(R⁸)-, в якому R⁸ являє собою водень; або разом взяті R⁴ і R⁶ являють собою -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)(R¹⁴)-C(R¹⁵)(R¹⁶)-C(R¹⁷)(R¹⁸)- або -C(R¹¹)(R¹²)-C(R¹³)=C(R¹⁵)-C(R¹⁷)(R¹⁸)-.
- 50 12. Сполука за будь-яким із попередніх пунктів, де R⁶ являє собою Q-CH(R⁷)- або Het-CH(R⁸)-; і R⁷ і R⁸ являють собою водень.
13. Сполука за будь-яким із попередніх пунктів, де Q являє собою 4-, 5- або 6-членний моноциклічний гетероцикліл і містить один гетероатом в кільці, вибраний з кисню, сірки і азоту;
- 55 і де гетероцикліл Q необов'язково заміщений одним замісником з R⁹-C(O)- або C₁-C₂алкіл-S(O)₂- по атому азоту в кільці, якщо присутній, і/або необов'язково заміщений одним або двома оксозамісниками (=O) по атому сірки в кільці, якщо присутній; і де
- 60 Q приєднаний по атому вуглецю в кільці до фрагмента -(CH₂)_m-CH(R⁷)- або -CH(R⁷)-; і

при цьому в Q один гетероатом в кільці не є безпосередньо зв'язаним з атомом в кільці, який являє собою положення приєднання до і фрагмента $-(CH_2)_m-CH(R^7)-$ або $-CH(R^7)-$.

14. Сполука за будь-яким із попередніх пунктів, де Q являє собою одну з підформул Q₂ або Q₇:



де A являє собою положення приєднання до фрагмента $-(CH_2)_m-CH(R^7)-$ або $-CH(R^7)-$.

15. Сполука за будь-яким із попередніх пунктів, де

10 Нет являє собою моноциклічний гетероарил, приєднаний по атому вуглецю в кільці, який необов'язково заміщений по 1 або 2 атомах вуглецю в кільці, при цьому замісники незалежно являють собою C₁-C₂алкіл, C₁фторалкіл, C₂-C₂алкіл-C(O)-, C₁фторалкіл-C(O)-, гідрокси (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;

15 і/або у випадку 5-членного гетероарильного кільця, яке містить атом азоту в кільці, що не бере участь в утворенні подвійного зв'язку C=N в кільці, гетероарил необов'язково заміщений по атому азоту в кільці, який 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)-.

20 16. Сполука за будь-яким із попередніх пунктів, де Нет являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний по атому вуглецю в кільці, який являє собою піридиніл, піразоліл, імідазоліл, піразиніл, піримідиніл, піридазиніл, триазоліл, тетразол-5-іл, оксазоліл, тіазоліл, ізоксазоліл, ізотіазоліл або оксадіазоліл; необов'язково представлена у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

25 17. Сполука за будь-яким із пп. 1-15, де Нет являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний по атому вуглецю в кільці, який являє собою піридин-2-іл, піридин-2-іл, піразол-3-іл, піразол-5-іл, імідазол-2-іл, піразиніл, піримідиніл або піридазин-3-іл; необов'язково представлена у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

30 18. Сполука за будь-яким із пп. 1-15, де Нет являє собою необов'язково заміщений моноциклічний гетероарил, приєднаний по атому вуглецю в кільці, який являє собою піридин-2-іл або піразол-3-іл; необов'язково представлена у вигляді її агрохімічно прийнятної солі.

35 19. Сполука за будь-яким із попередніх пунктів, де в Нет будь-який атом вуглецю в кільці, який безпосередньо зв'язаний з атомом в кільці, який являє собою точку приєднання до фрагмента $-CH(R^8)-$, є незаміщеним.

20. Сполука за будь-яким із попередніх пунктів, де

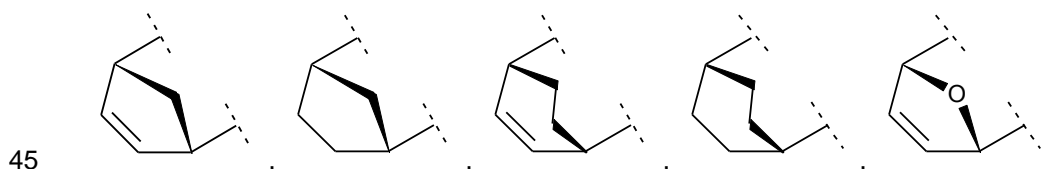
R¹⁰ і R²³ незалежно являють собою водень, C₁-C₂алкіл або C₁фторалкіл;

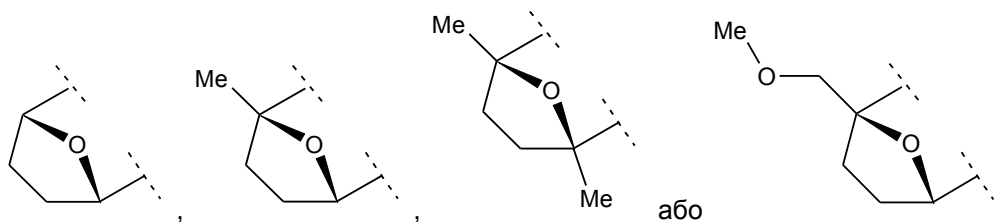
X¹ являє собою O, NH, NMe, N(OMe), C(H)(C₁-C₃алкокси) або C(Me)(C₁-C₂алкокси);

n1 дорівнює 4 або 5; і

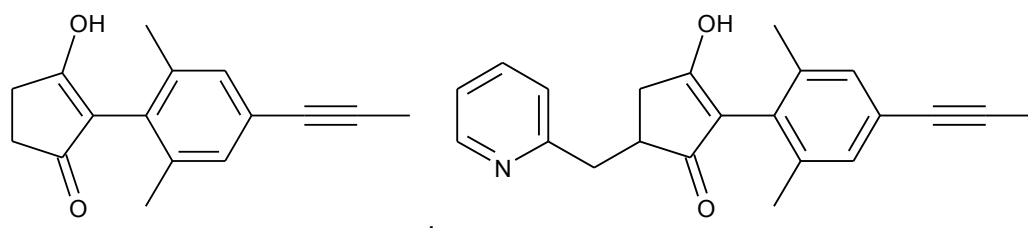
40 n2 і n3 незалежно дорівнюють 1 або 2, за умови, що n2+n3 дорівнює 3 або 4.

21. Сполука за будь-яким із попередніх пунктів, де, якщо разом взяті R⁴ і R⁶ являють собою $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})(R^{14})-C(R^{15})(R^{16})-C(R^{17})(R^{18})-$ або $-C(R^{11})(R^{12})-C(R^{13})=C(R^{15})-C(R^{17})(R^{18})-$, то разом взяті R⁴ і R⁶ являють собою

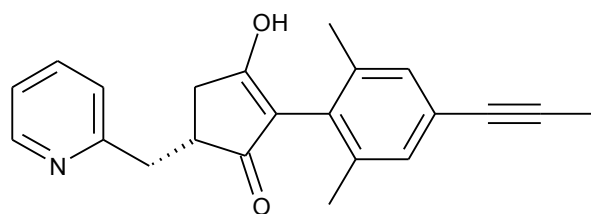
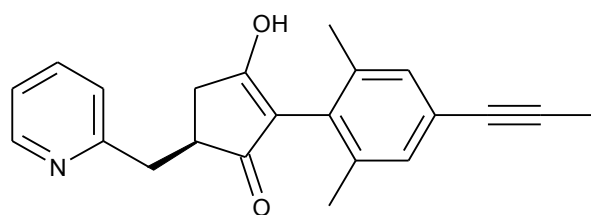
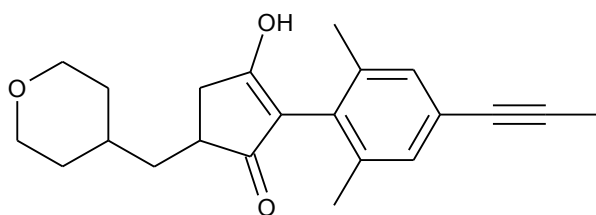
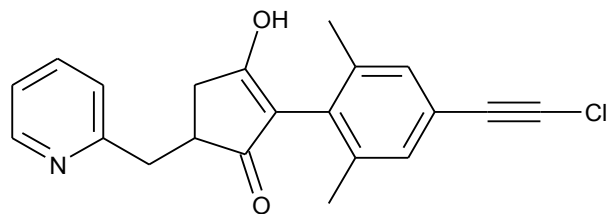




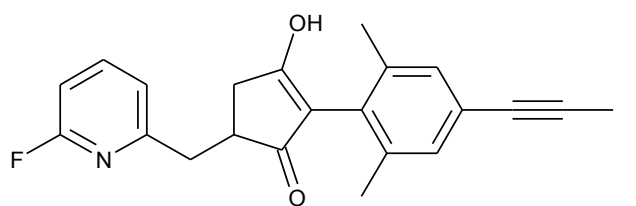
22. Сполука за будь-яким із попередніх пунктів, яка являє собою сполуку А-1, А-2, А-3, А-4, А-5, А-6, А-7, А-8, А-9, А-10, А-11, А-12, А-13, А-14, А-15, А-16, А-17, А-18, А-19, А-20, А-21, А-22, А-23, А-24, А-25, А-26, А-27, А-28, А-29, А-30, А-31, А-32, А-33, А-34, Р-1, Р-2, Р-3, Р-4, Р-5, Р-6, Р-7, Р-8, Р-9, Р-10, Р-11, Р-12, Р-13, Р-14, Р-15, Р-16, Р-17, Р-18, Р-19, Р-20, Р-21, Р-22 або Р-23, як проілюстровано нижче, необов'язково представлена у вигляді її агрохімічно прийнятної солі:



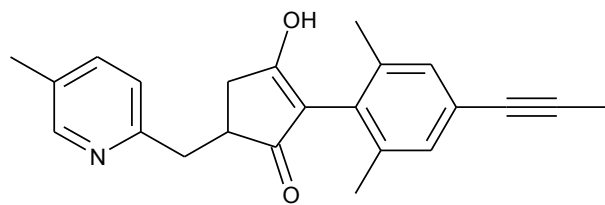
10



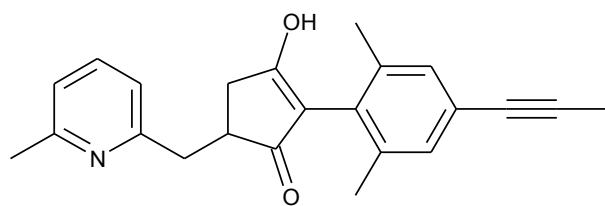
15



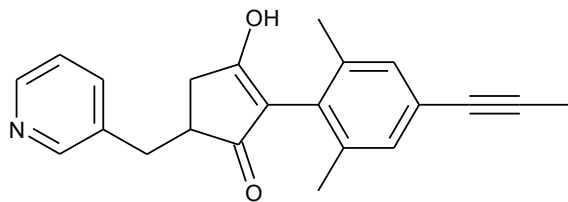
,



,

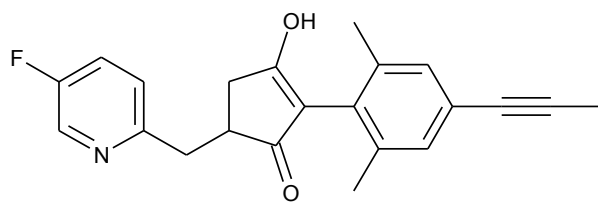


,

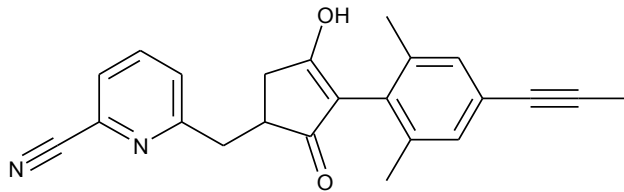


5

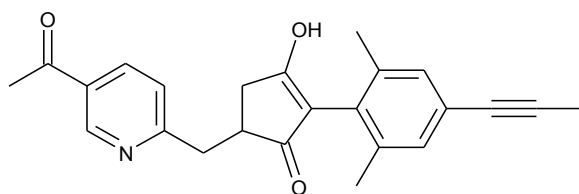
,



,

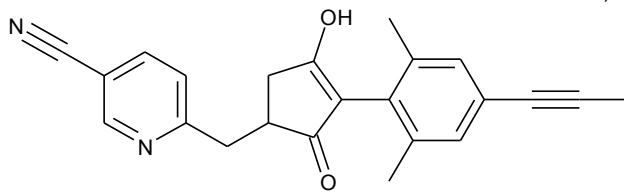


,

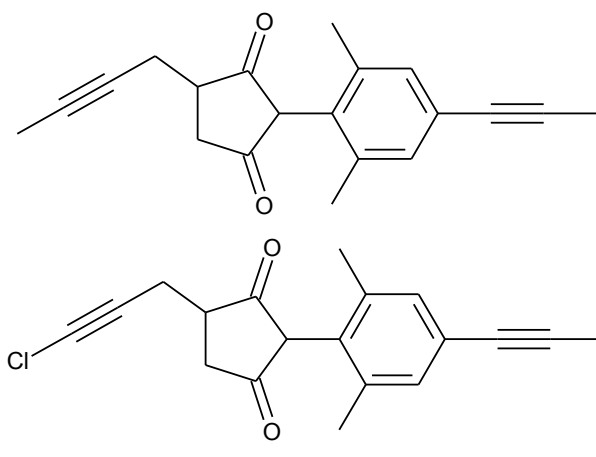
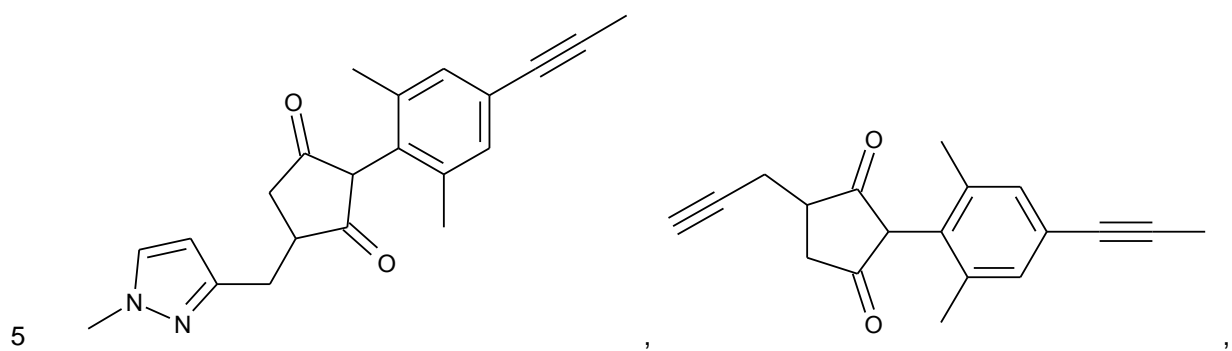
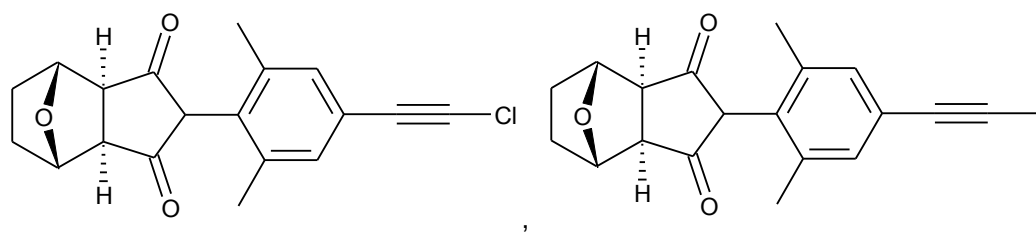
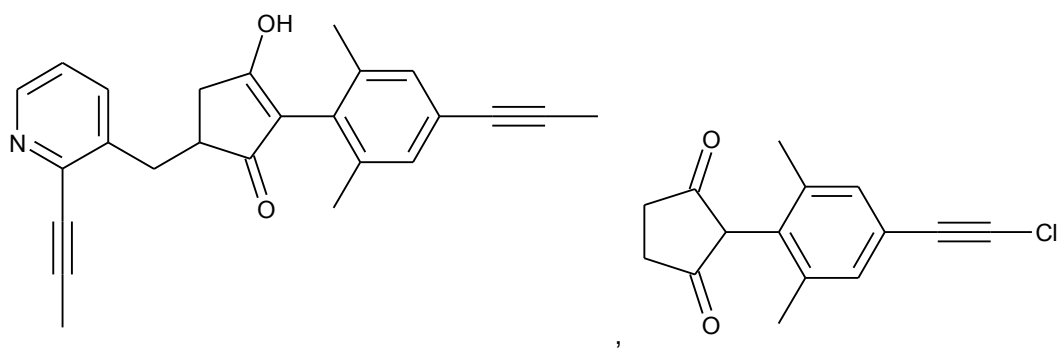


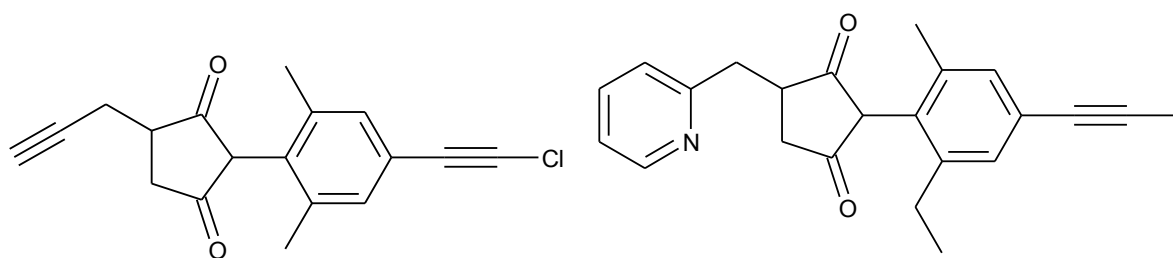
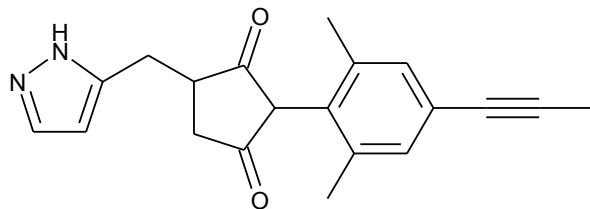
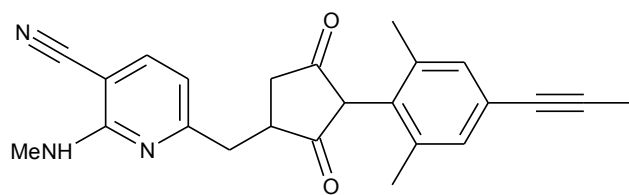
10

,

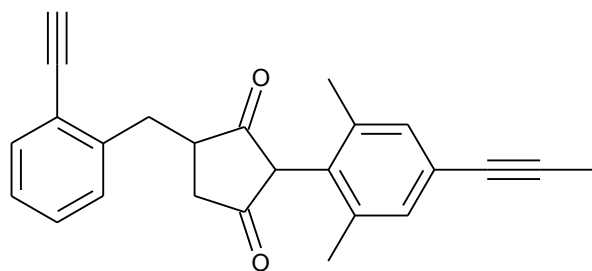
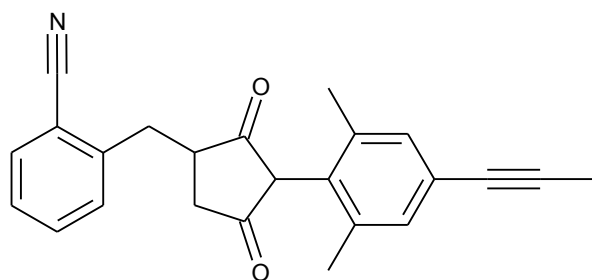
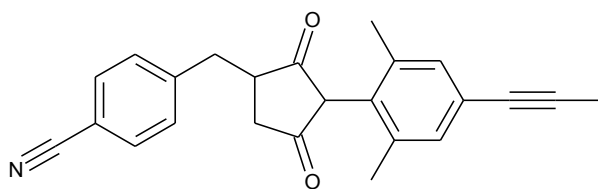
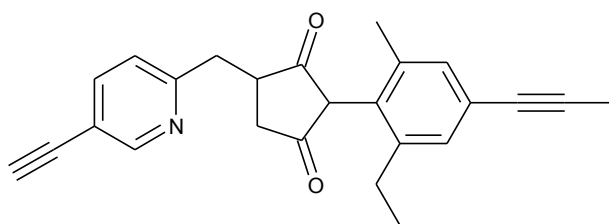


,

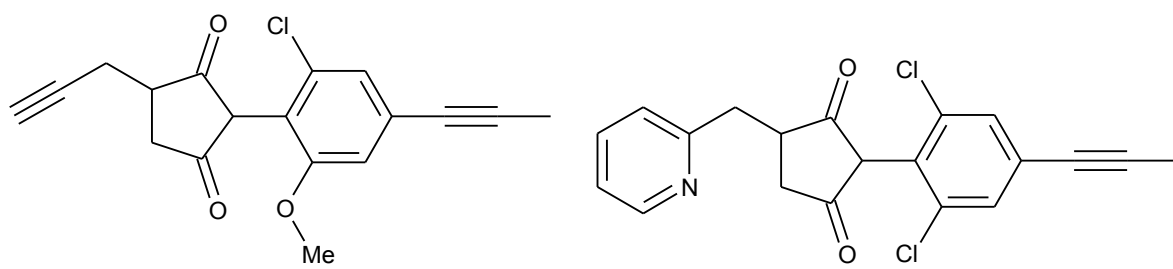




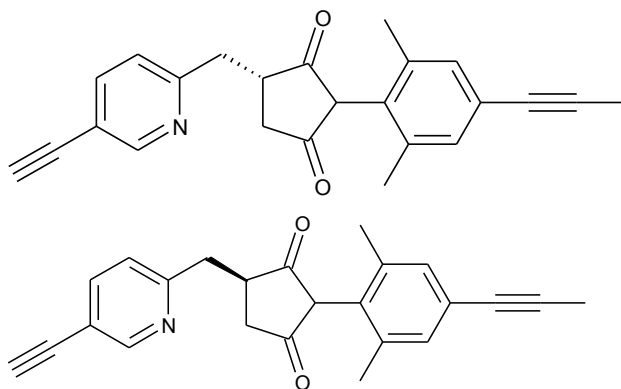
5



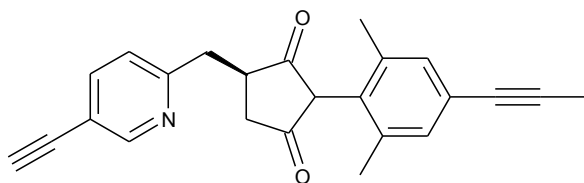
10



,

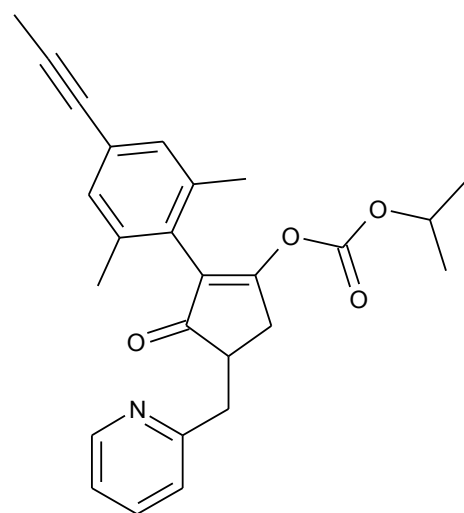


,

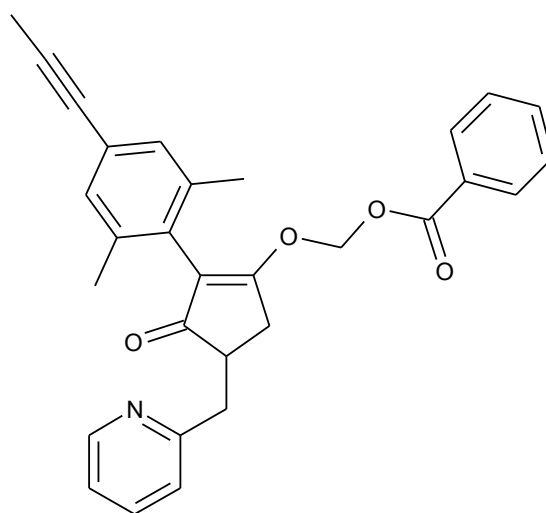


,

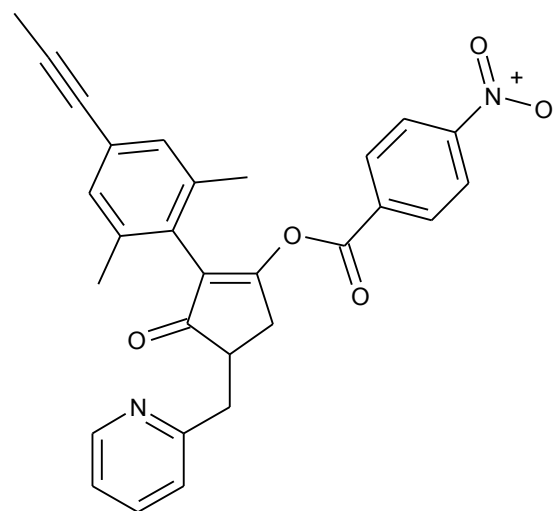
5



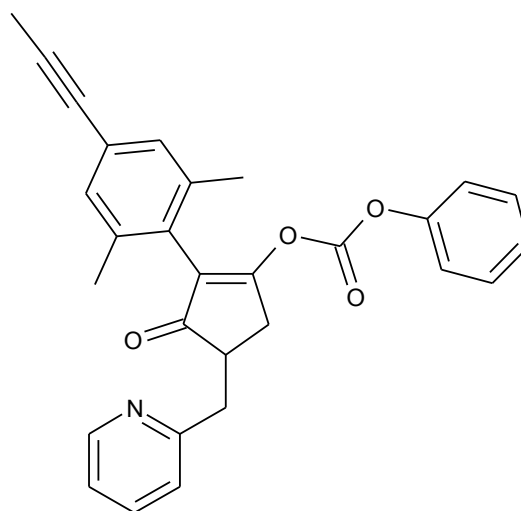
,



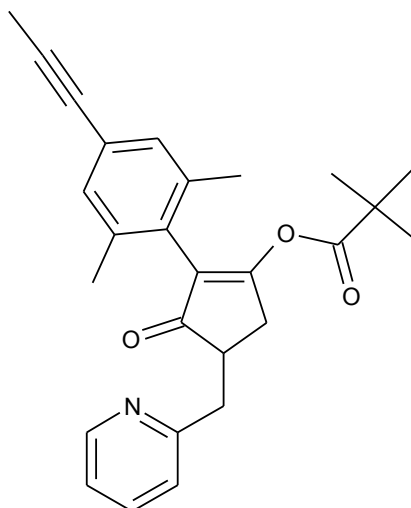
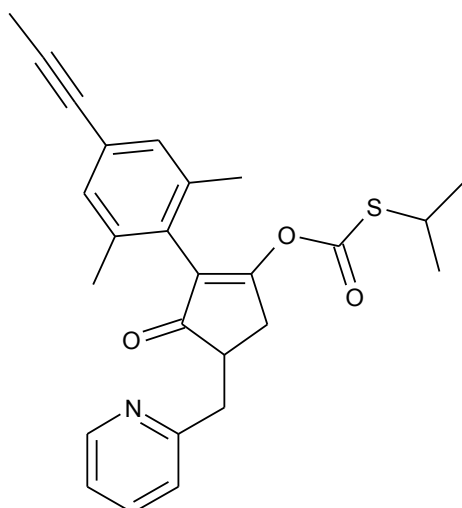
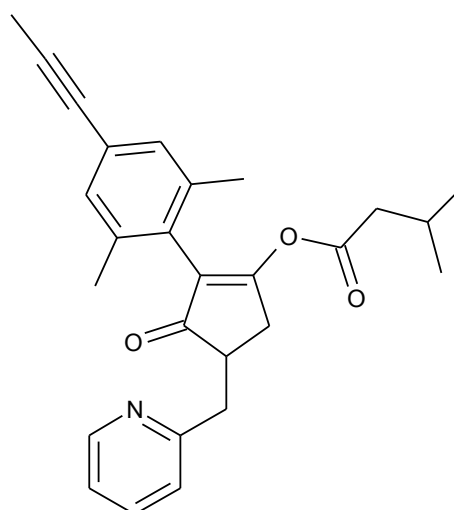
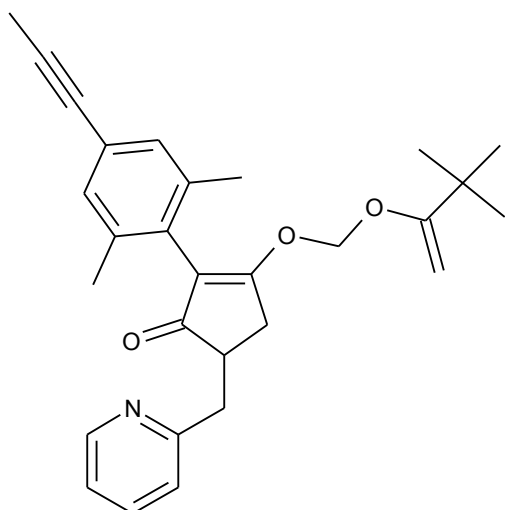
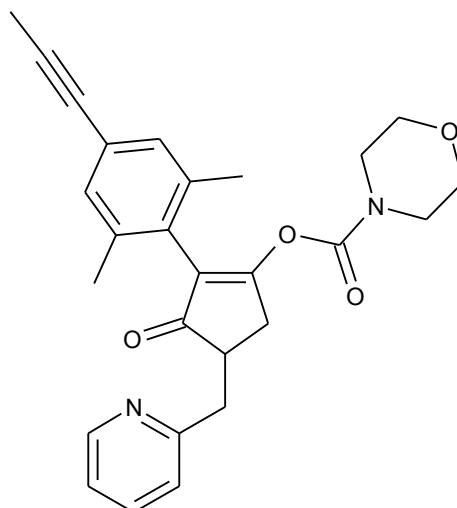
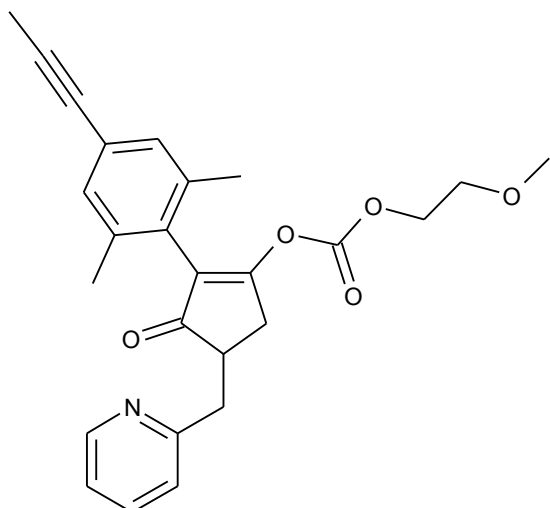
,

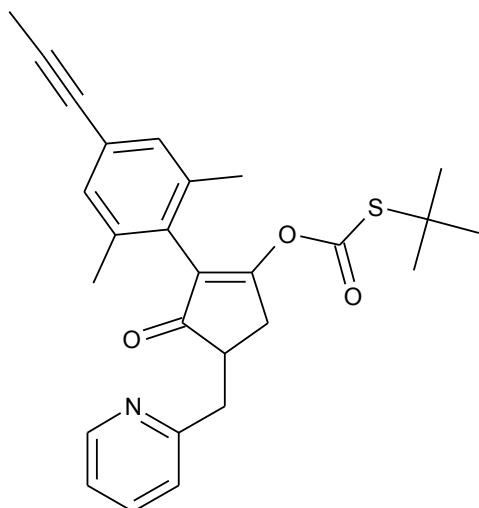


,

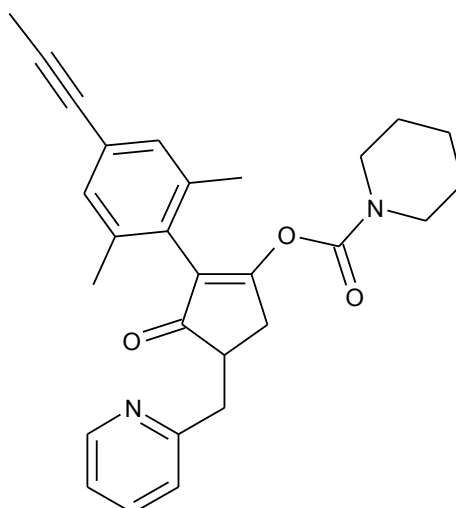


,

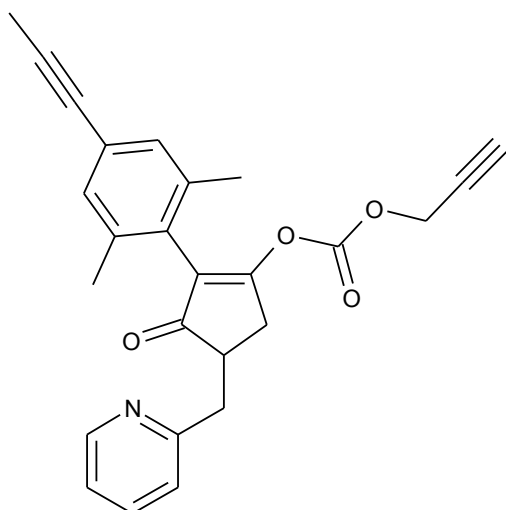




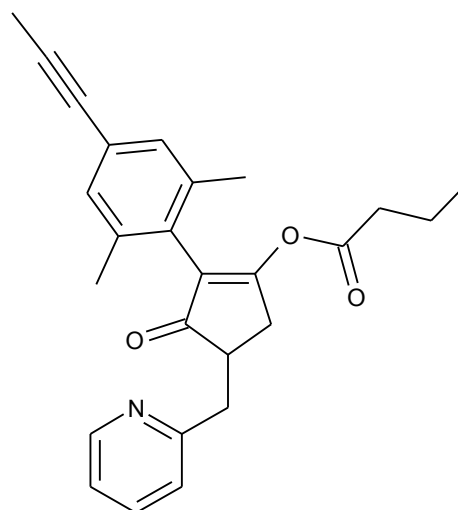
,



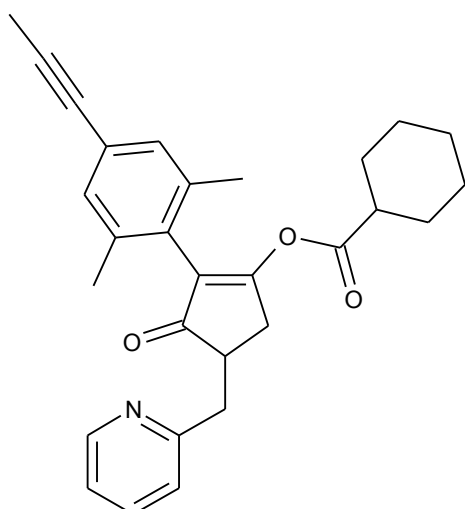
,



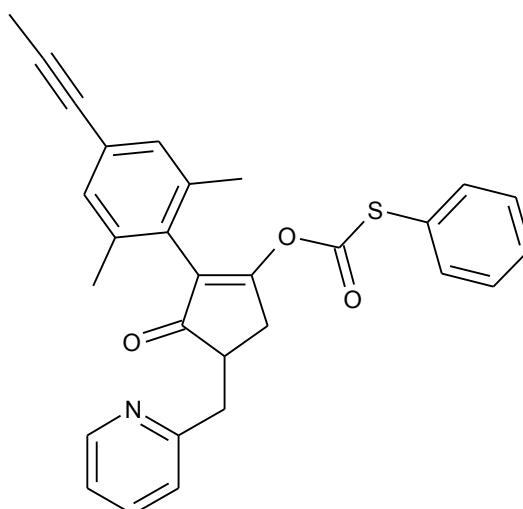
,



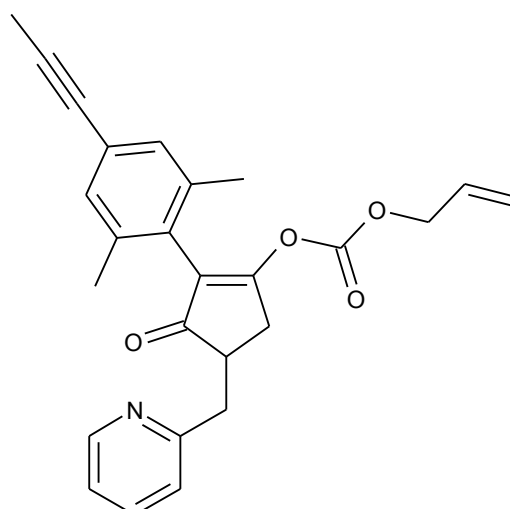
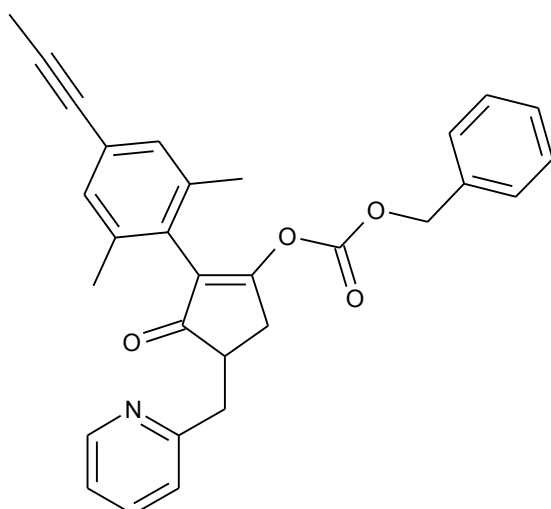
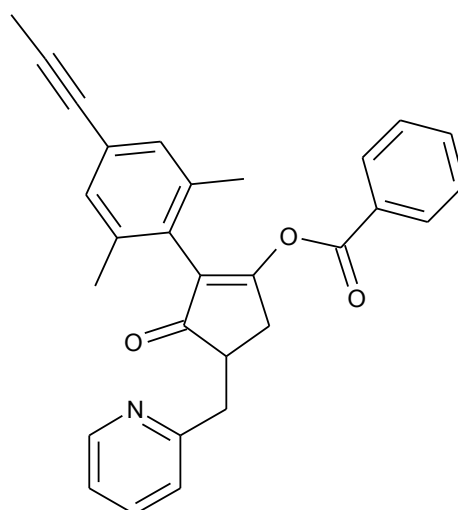
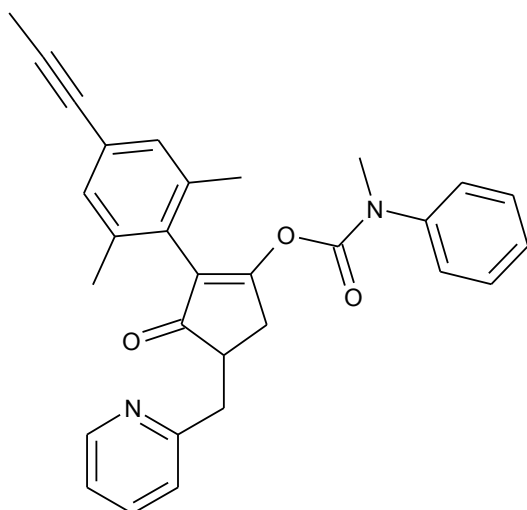
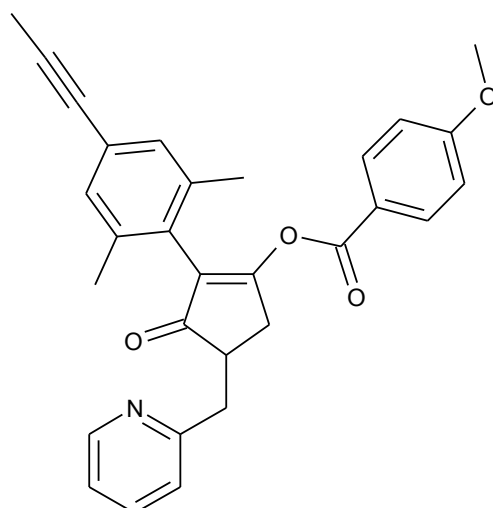
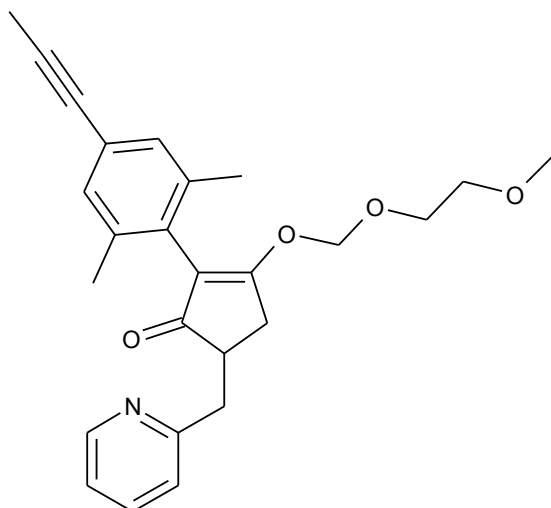
,

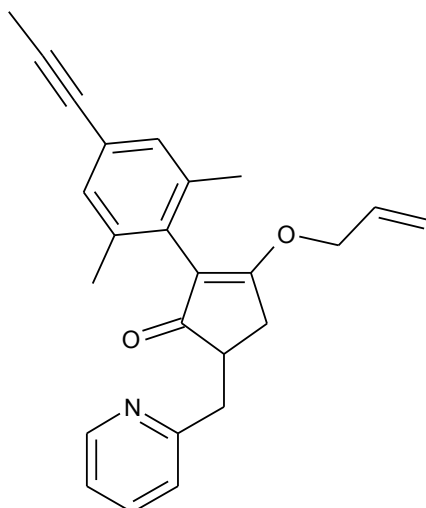


,



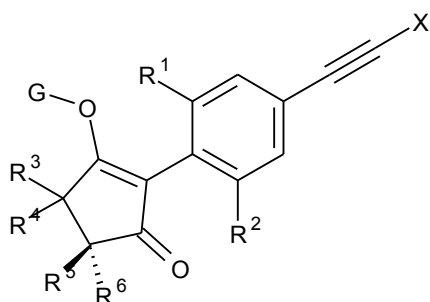
,





або

23. Сполука за будь-яким із пп. 1-22, яка являє собою сполуку формули (1C)



5 , (1C)

де X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ і G визначені в одному або декількох із пп. 1-22, і де більше 50 % за молярною концентрацією сполуки формули (1C) характеризується вказаною стереохімією при атомі вуглецю в кільці, зв'язаному з R⁵ і R⁶.

10 24. Гербіцидна композиція, яка містить

- (i) сполуку формули (I) за будь-яким із пп. 1-23, і
- (ii) агрохімічно прийнятний носій, розріджувач і/або розчинник, і
- (iii) необов'язково один або декілька додаткових гербіцидів і/або необов'язково антидот.

15 25. Гербіцидна композиція за п. 24, яка містить антидот, де антидот включає беноксакор, флоквінтосет-мексил, флоквінтосет-кислоту або її агрохімічно прийнятну сіль, ципросульфамід, мефенпір-діетил і/або N-(2-метоксибензоїл)-4-[(метиламінокарбоніл)аміно]бензолсульфонамід.

20 26. Спосіб боротьби зі злаковими однодольними бур'янами в сільськогосподарських культурах корисних рослин, який включає застосування сполуки формули (I) за будь-яким із пп. 1-23 або гербіцидної композиції, яка містить таку сполуку, за п. 24 або п. 25 до рослин або їх місця зростання.

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601