



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 110376

(13) C2

(51) МПК

C07D 237/14 (2006.01)

C07D 401/04 (2006.01)

A01N 43/58 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

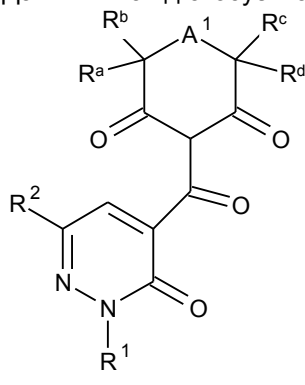
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2013 12922	(72) Винахідник(и):	Даллімор Джонатан Уеслі Пол (GB)
(22) Дата подання заявки:	04.04.2012	(73) Власник(и):	СІНГЕНТА ЛІМІТЕД, European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford Surrey GU2 7YH, United Kingdom (GB)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.12.2015	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	1106062.1	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	DE 44 23 934 A1, 09.03.1995 WO 2011/031658 A1, 17.03.2011 EP 0 283 261 A2, 21.09.1988
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	08.04.2011		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	GB		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.12.2013, Бюл.№ 23		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.12.2015, Бюл.№ 24		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2012/056162, 04.04.2012		

(54) ГЕРБІЦИДНІ СПОЛУКИ

(57) Реферат:

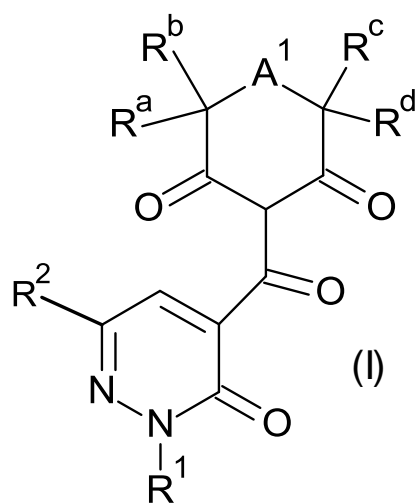
Даний винахід стосується гербіцидних сполук формули (I)



(I)

або агрономічно прийнятної солі зазначених сполук, де визначення R¹, R², A¹, R^a, R^b, R^c та R^d наведені в описі. Даний винахід, крім того, стосується композицій, які містять гербіцидні сполуки, та їхнього застосування для боротьби з бур'янами, зокрема на сільськогосподарських культурах корисних рослин.

UA 110376 C2



трифторметил, 2-фторетил, 2-хлоретил, пентафторетил, 1,1-дифтор-2,2,2-трихлоретил, 2,2,3,3-тетрафторетил та 2,2,2-трихлоретил, гептафтор-н-пропіл та перфтор-н-гексил.

Придатні алкіленільні радикали включають, наприклад, CH_2 , CHCH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, CH_2CHCH_3 , $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$.

- 5 Придатні галогеналкенільні радикали включають алкенільні групи, заміщені один або декілька разів галогеном, при цьому галогеном є фтор, хлор, бром або йод та, особливо, фтор або хлор, наприклад, 2,2-дифтор-1-метилвініл, 3-фторпропеніл, 3-хлорпропеніл, 3-бромпропеніл, 2,3,3-трифторпропеніл, 2,3,3-трихлорпропеніл та 4,4,4-трифторбут-2-ен-1-іл. Переважні C_2 - C_6 алкенільні радикали, які заміщені один, два або три рази галогеном, характеризуються довжиною ланцюга від 2 до 5 атомів вуглецю. Придатні
- 10 галогеналкілалкінільні радикали включають, наприклад, алкілалкінільні групи, заміщені один або декілька разів галогеном, при цьому галогеном є бром або йод та, переважно, фтор або хлор, наприклад, 3-фторпропініл, 5-хлорпент-2-ін-1-іл, 5-бромпент-2-ін-1-іл, 3,3,3-трифторпропініл та 4,4,4-трифтор-бут-2-ін-1-іл. Переважні алкілалкінільні групи, які заміщені
- 15 один або декілька разів галогеном, характеризуються довжиною ланцюга від 3 до 5 атомів вуглецю.

- Алкоксигрупи переважно характеризуються довжиною ланцюга від 1 до 6 атомів вуглецю. Алкокси являє собою, наприклад, метокси, етокси, пропокси, ізопропокси, н-бутокси, ізобутокси, втор-бутокси або трет-бутокси, або ізомер пентилокси або гексилокси, переважно метокси та
- 20 етокси. Алкілкарбоніл переважно являє собою ацетил або пропіоніл. Алкоксикарбоніл являє собою, наприклад, метоксикарбоніл, етоксикарбоніл, пропоксикарбоніл, ізопропоксикарбоніл, н-бутоксикарбоніл, ізобутоксикарбоніл, втор-бутоксикарбоніл або трет-бутоксикарбоніл, переважно метоксикарбоніл, етоксикарбоніл або трет-бутоксикарбоніл.

- Галогеналкокси являє собою, наприклад, фторметокси, дифторметокси, трифторметокси, 2,2,2-трифторетокси, 1,1,2,2-тетрафторетокси, 2-фторетокси, 2-хлоретокси, 2,2-дифторетокси або 2,2,2-трихлоретокси, переважно дифторметокси, 2-хлоретокси або трифторметокси.

- Алкілтіо-групи переважно характеризуються довжиною ланцюга від 1 до 6 атомів вуглецю. Алкілтіо являє собою, наприклад, метилтіо, етилтіо, пропілтіо, ізопропілтіо, н-бутилтіо, ізобутилтіо, втор-бутилтіо або трет-бутилтіо, переважно метилтіо або етилтіо. Алкілсульфініл
- 30 являє собою, наприклад, метилсульфініл, етилсульфініл, пропілсульфініл, ізопропілсульфініл, н-бутилсульфініл, ізобутилсульфініл, втор-бутилсульфініл або трет-бутилсульфініл, переважно метилсульфініл або етилсульфініл.

- Алкілсульфоніл являє собою, наприклад, метилсульфоніл, етилсульфоніл, пропілсульфоніл, ізопропілсульфоніл, н-бутилсульфоніл, ізобутилсульфоніл, втор-бутилсульфоніл або трет-бутилсульфоніл, переважно метилсульфоніл або етилсульфоніл.

- Алкіламіно являє собою, наприклад, метиламіно, етиламіно, н-пропіламіно, ізопропіламіно або ізомер бутиламіно. Діалкіламіно являє собою, наприклад, диметиламіно, метилетиламіно, диетиламіно, н-пропілметиламіно, дибутиламіно або діізопропіламіно. Перевагу віддають алкіламіногрупам, які характеризуються довжиною ланцюга від 1 до 4 атомів вуглецю.

- 40 Циклоалкіламіно або дициклоалкіламіно являє собою, наприклад, циклогексиламіно або дициклопропіламіно.

- Алкоксіалкільні групи переважно мають від 1 до 6 атомів вуглецю. Алкоксіалкіл являє собою, наприклад, метоксиметил, метоксіетил, етоксиметил, етоксіетил, н-пропоксиметил, н-пропоксіетил, ізопропоксиметил або ізопропоксіетил.

- 45 Алкілтіоалкільні групи переважно мають від 1 до 6 атомів вуглецю. Алкілтіоалкіл являє собою, наприклад, метилтіометил, метилтіоетил, етилтіометил, етилтіоетил, н-пропілтіометил, н-пропілтіоетил, ізопропілтіометил, ізопропілтіоетил, бутилтіометил, бутилтіоетил або бутилтіобутил.

- Три – десятичленна моно- або біциклічна кільцева система може бути ароматичною, насиченою або частково насиченою та може містити 1-4 гетероатоми, кожний з яких незалежно
- 50 вибраний з групи, що складається з азоту, кисню та сірки, при цьому кільцева система необов'язково заміщена одним або декількома замісниками, незалежно вибраними з групи, що складається з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 галогеналкілу, C_1 - C_3 алкенілу, C_1 - C_3 алкінілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 галогеналкокси, C_1 - C_6 алкіл-S(O)p-, C_1 - C_6 галогеналкіл-S(O)p-, арилу, арил-S(O)p, гетероарил-S(O)p, арилокси, гетероарилокси, C_1 - C_3 алкоксикарбонілу, C_1 - C_3 алкіламіно-S(O)p-, C_1 - C_3 алкіламіно-S(O)p- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 діалкіламіно-S(O)p-, C_1 - C_3 діалкіламіно-S(O)p- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 алкіламінокарбонілу-, C_1 - C_3 алкіламінокарбоніл- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 діалкіламінокарбонілу, C_1 - C_3 діалкіламінокарбоніл- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 алкілкарбоніламіно, C_1 - C_3 алкіл-S(O)p-аміно, ціано та нітро. Таким чином, такі кільцеві системи включають, наприклад, циклоалкіл, феніл,
- 55

гетероцикліл та гетероарил. Приклади "частково насичених" кілець включають, наприклад, 1,4-бензодіоксин та 1,3-бензодіоксол.

Циклоалкільні групи переважно мають від 3 до 6 атомів вуглецю в кільці та можуть бути заміщені однією або декількома метильними групами; переважно вони являють собою

незаміщений, наприклад, циклопропіл, циклобутил, циклопентил або циклогексил. Арил включає бензил, феніл, в тому числі феніл як частину замісника, такого як фенокси, бензил, бензилокси, бензоїл, фенілтіо, фенілалкіль, феноксиалкіль або тозил, може бути в моно- або полізаміщеній формі, в цьому випадку замісники можуть бути, за необхідності, в орто-, мета- та/або пара-положенні(ях).

Гетероцикліл, наприклад, включає морфолініл, тетрагідрофурил.

Гетероарил, в тому числі гетероарил як частина замісника, такого як гетероарилокси, позначає, наприклад, п'яти- або шестичленний гетероарил, що містить один – три гетероатоми, кожний з яких незалежно вибраний з групи, що складається з кисню, азоту та сірки. Слід розуміти, що гетероарильний компонент може бути необов'язково моно- або полізаміщеним. Таким чином, термін гетероарил включає, наприклад, фураніл, тіофеніл, тіазоліл, оксазоліл, ізоксазоліл, тіазоліл, піразоліл, ізотіазоліл, піридил, піридазиніл, піразиніл, піримідиніл та тіазоліл.

Сполуки формули I можуть містити асиметричні центри та можуть бути представлені у вигляді окремого енантіомеру, пар енантіомерів в будь-якій пропорції або, за наявності більш ніж одного асиметричного центру, містити діастереоізомери у всіх можливих співвідношеннях. Зазвичай, один з енантіомерів має підвищену біологічну активність у порівнянні з іншими варіантами.

Аналогічно, у випадку дизаміщених алкенів, вони можуть бути представлені в E- або Z- формі або у вигляді сумішей обох в будь-якій пропорції.

Більш того, сполуки формули I можуть знаходитись у стані рівноваги з альтернативними гідроксильними таутомерними формами. Слід розуміти, що всі таутомерні форми (окремий таутомер або їх суміші), рацемічні суміші та окремі ізомери охоплені об'ємом даного винаходу.

В одному варіанті здійснення R^1 вибраний з групи, що складається з водню, C_1 - C_6 алкілу, C_1 - C_6 галогеналкілу, C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 алкокси- C_2 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_6 галогеналкілу, C_2 - C_6 галогеналкенілу та C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 галогеналкілу.

В іншому переважному варіанті здійснення R^1 являє собою арил, переважно феніл, або 5- або 6-членний гетероарил, що містить один – три гетероатоми, кожний з яких незалежно вибраний з групи, що складається з кисню, азоту та сірки, та де арил або гетероарил можуть бути необов'язково заміщені одним або декількома замісниками, вибраними з групи, що складається з галогену, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 галогеналкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 галогеналкокси, C_1 - C_6 алкіл-S(O)p-, C_1 - C_6 галогеналкіл-S(O)p-, ціано та нітро. Особливо переважним є, якщо R^1 являє собою необов'язково заміщений арил, вибраний з групи, що складається з фенілу, фенокси, фенокси- C_1 - C_6 алкілу, бензилу, тіофенілу, 1,4-бензодіоксинілу, 1,3-бензодіоксолеїлу та піридилу, найбільш переважно необов'язково заміщений феніл або піридил.

В іншому переважному варіанті здійснення R^2 вибраний з групи, що складається з водню, C_1 - C_6 алкілу (переважно метилу), галогену (переважно хлору), C_2 - C_6 алкокси (переважно метокси), C_1 - C_6 галогеналкілу (переважно CF_3) та CN. В більш переважному варіанті здійснення R^2 являє собою водень метилу.

В іншому варіанті здійснення A^1 являє собою CR^eR^f , та при цьому R^a , R^b , R^c , R^d , R^e та R^f являють собою водень. В іншому варіанті здійснення даного винаходу A^1 являє собою CR^eR^f , при цьому R^b , R^d , R^e та R^f являють собою водень, R^a та R^c разом утворюють етиленовий ланцюг.

Даний винахід також включає агрономічно прийнятні солі, які сполуки формули I можуть утворювати з амінами (наприклад, аміаком, диметиламіном та триетиламіном), основами лужного металу та лужноземельного металу або четвертинними амонієвими основами. Серед гідроксидів, оксидів, алкоксидів, в також гідрокарбонатів та карбонатів лужних металів та лужноземельних металів, які застосовують в якості солетвірних сполук, особливу увагу слід приділити гідроксидам, алкоксидам, оксидам та карбонатам літію, натрію, калію, магнію та кальцію, але особливо гідроксидам, алкоксидам, оксидам та карбонатам натрію, магнію та кальцію. Також можна застосовувати відповідну триметилсульфонієву сіль.

Сполуки формули (I) за даним винаходом можна застосовувати в якості гербіцидів окремо, але зазвичай їх складають в гербіцидні композиції із застосуванням допоміжних засобів для отримання складів, таких як носії, розчинники та поверхнево-активні засоби (SFA). Таким чином, даний винахід додатково пропонує гербіцидну композицію, що містить гербіцидну сполуку за будь-яким з попередніх пунктів, та прийнятний в сільському господарстві допоміжний засіб для

отримання складів. Композиція може знаходитись в формі концентратів, які розводять перед застосуванням, хоча також можна отримувати готові до застосування композиції. Кінцеве розведення зазвичай здійснюють за допомогою води, але замість води або на додаток до води, розведення можна здійснювати за допомогою, наприклад, рідких добрив, мікроелементів, біологічних організмів, масел або розчинників.

Гербіцидні композиції зазвичай містять від 0,1 до 99 ваг. %, переважно від 0,1 до 95 ваг. %, сполук формули I та від 1 до 99,9 ваг. % допоміжного засобу для отримання складів, який переважно включає від 0 до 25 ваг. % поверхнево-активної речовини.

Композиції можна обирати з ряду типів складів, багато з яких відомі з Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999. Композиції включають порошки для розпилення (DP), розчинні порошки (SP), розчинні у воді гранули (SG), гранули, що диспергуються у воді (WG), порошки, що змочуються (WP), гранули (GR) (з повільним або швидким вивільненням), розчинні концентрати (SL), рідини, що змішуються з маслом (OL), рідини, які застосовують в ультра-низькому об'ємі (UL), концентрати, що емульгуються (EC), концентрати, що диспергуються (DC), емульсії (як "масло у воді" (EW), так і "вода в маслі" (EO)), мікроемульсії (ME), суспензійні концентрати (SC), аерозолі, капсульовані суспензії (CS) та склади для обробки насіння. Вибраний тип складу в будь-якому разі буде залежати від передбаченого конкретного призначення та фізичних, хімічних та біологічних властивостей сполуки формули (I).

Порошки для розпилення (DP) можна одержати шляхом змішування сполуки формули (I) з одним або декількома твердими розріджувачами (наприклад, природними глинами, каоліном, пірофілітом, бентонітом, глиноземом, монтморилонітом, кізельгуром, крейдою, діатомітовими землями, фосфатами кальцію, карбонатами кальцію та магнію, сіркою, оксидом кальцію, борошном, тальком та іншими органічними та неорганічними твердими носіями) та механічного подрібнювання суміші у дрібнодисперсний порошок.

Розчинні порошки (SP) можна одержати шляхом змішування сполуки формули (I) з однією або декількома водорозчинними неорганічними солями (такими як бікарбонат натрію, карбонат натрію або сульфат магнію) або з однією чи декількома водорозчинними органічними твердими речовинами (такими як полісахарид) та, необов'язково, з одним або декількома змочувальними засобами, з одним або декількома диспергуючими засобами або з сумішшю вказаних засобів для поліпшення диспергованості/розчинності у воді. Потім суміш подрібнюють у дрібнодисперсний порошок. Аналогічні композиції можна піддати гранулюванню з формуванням розчинних у воді гранул (SG).

Порошки, що змочуються (WP), можна одержати шляхом змішування сполуки формули (I) з одним або декількома твердими розріджувачами або носіями, з одним або декількома змочувальними засобами та, переважно, з одним або декількома диспергуючими засобами та, необов'язково, з одним або декількома суспендуєчими засобами для полегшення диспергування в рідині. Потім суміш подрібнюють у дрібнодисперсний порошок. Аналогічні композиції також можна піддати гранулюванню з формуванням гранул, що диспергуються у воді (WG).

Гранули (GR) можна сформувати або шляхом гранулювання суміші сполуки формули (I) та одного або декількох порошкоподібних твердих розріджувачів або носіїв, або з попередньо сформованих пустих гранул шляхом абсорбування сполуки формули (I) (або її розчину в придатному засобі) у пористий гранульований матеріал (такий як пемза, атапульгітові глини, фулерова земля, кізельгур, діатомітова земля або подрібнені кукурудзяні качани) або шляхом адсорбування сполуки формули (I) (або її розчину в придатному засобі) на твердому зернистому матеріалі (такому як піски, силікати, мінеральні карбонати, сульфати або фосфати) та сушіння, у разі необхідності. Засоби, які зазвичай застосовують для полегшення абсорбції або адсорбції, включають розчинники (такі як аліфатичні та ароматичні нафтові розчинники, спирти, етери, кетони та естери) та засоби, що склеюють (наприклад, полівінілацетати, полівінілові спирти, декстрини, цукри та рослинні олії). В гранули також можна включати одну або декілька інших домішок (наприклад, емульгуючий засіб, змочувальний засіб або диспергуючий засіб).

Концентрати, що диспергуються (DC), можна одержати шляхом розчинення сполуки формули (I) у воді або органічному розчиннику, такому як кетон, спирт або гліколевий етер. Ці розчини можуть містити поверхнево-активний засіб (наприклад, для поліпшення розведення водою або попередження кристалізації в резервуарі обприскувача).

Концентрати, що емульгуються (EC), або емульсії "масло у воді" (EW) можна одержати шляхом розчинення сполуки формули (I) в органічному розчиннику (який необов'язково містить один або декілька змочувальних засобів, один або декілька емульгуючих засобів або суміш

вказаних засобів). Придатні органічні розчинники для застосування в ЕС включають ароматичні вуглеводні (такі як алкілбензоли або алкілнафталіни, прикладами яких є SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 та SOLVESSO 200; SOLVESSO є зареєстрованою торговою маркою), кетони (такі як циклогексанон або метилциклогексанон) та спирти (такі як бензиловий спирт, фурфуріловий спирт або бутанол), N-алкілпіролідони (такі як N-метилпіролідон або N-октилпіролідон), диметиламід жирних кислот (такі як диметиламід C₈-C₁₀жирної кислоти) та хлоровані вуглеводні. ЕС продукт може спонтанно утворювати емульсію при внесенні у води з одержанням емульсії з достатньою стабільністю для забезпечення застосування шляхом обприскування за допомогою придатного обладнання.

Одержання EW включає одержання сполуки формули (I) або у вигляді рідини (якщо вона не є рідиною за кімнатної температури, її можна розплавити за помірної температури, зазвичай нижче 70 °C), або в розчині (шляхом розчинення її в придатному розчиннику) та подальше емульгування одержаної рідини або розчину у воді, що містить один або декілька SFA, за високого зсувного зусилля з одержанням емульсії. Придатні розчинники для застосування в EW включають рослинні олії, хлоровані вуглеводні (такі як хлорбензоли), ароматичні розчинники (такі як алкілбензоли або алкілнафталіни) та інші придатні органічні розчинники, які характеризуються низькою розчинністю у воді.

Мікроемульсії (ME) можна одержати шляхом змішування води з сумішшю одного або декількох розчинників з одним або декількома SFA з спонтанним одержанням термодинамічно стабільного ізотропного рідкого складу. Сполука формули (I) спочатку присутня або у воді, або у суміші розчинника з SFA. Придатні розчинники для застосування в ME включають розчинники, які були раніше описані в даному документі для застосування в ЕС або в EW. ME може являти собою систему або "масло у воді", або "вода в маслі" (яка з систем присутня можна визначити завдяки вимірюванню провідності) та може бути придатною для змішування з розчинними у воді або розчинними в маслі пестицидами в одному складі. ME придатна для розведення у воді, при цьому вона або залишається у вигляді мікроемульсії, або утворює традиційну емульсію "масло у воді".

Суспензійні концентрати (SC) можуть включати водні або неводні суспензії дрібнодисперсних нерозчинних твердих часток сполуки формули (I). SC можна одержати шляхом подрібнювання на кульовому або бісерному млині сполуки формули (I) у придатному середовищі, необов'язково з одним або декількома диспергуючими засобами, з одержанням суспензії із дрібними частками сполуки. У композицію можна включити один або декілька змочувальних засобів, а суспендуючий засіб можна включити для зменшення швидкості осідання часток. Альтернативно, сполуку формули (I) можна піддати сухому помелу та внести у воду, що містить описані вище в даному документі засоби, з одержанням необхідного кінцевого продукту.

Аерозольні склади містять сполуку формули (I) та придатний пропелент (наприклад, н-бутан). Сполуку формули (I) також можна розчинити або диспергувати у придатному середовищі (наприклад, воді або рідині, що змішується з водою, такий як н-пропанол) з одержанням композицій для застосування в насосах для обприскування, що приводяться в дію вручну та мають ємність, що не перебуває під тиском.

Капсульовані суспензії (CS) можна одержати в спосіб, аналогічний одержанню EW складів, але з додатковим етапом полімеризації для того, щоб одержати водну дисперсію краплинок масла, у якій кожна краплинка масла інкапсульована у полімерну оболонку та містить сполуку формули (I) та, необов'язково, носій або розріджувач для неї. Полімерну оболонку можна одержати або за допомогою реакції поліконденсації на межфазній межі, або за допомогою процедури коацервації. Композиції можуть забезпечувати контрольоване вивільнення сполуки формули (I), та їх можна застосовувати для обробки насіння. Сполуку формули (I) також можна ввести у склад у полімерну матрицю, що біологічно розкладається, для забезпечення повільного, контрольованого вивільнення сполуки.

Композиція може включати одну або декілька домішок для поліпшення біологічної ефективності композиції, наприклад, шляхом поліпшення змочування, утримання на поверхнях або розподілу по поверхнях; стійкості до змивання дощем з оброблених поверхонь; або поглинання або рухливості сполуки формули (I). Такі домішки включають поверхнево-активні засоби (SFA), домішки для обприскування на основі масел, наприклад, певних мінеральних масел або натуральних рослинних олій (наприклад, соєвої та ріпакової олій) та їхніх сумішей з іншими допоміжними речовинами, що підсилюють біологічну дію (інгредієнтами, які можуть сприяти дії сполуки формули (I) або модифікувати її).

Змочувальні засоби, диспергуючі засоби та емульгуючі засоби можуть являти собою SFA катіонного, аніонного, амфотерного або неіонного типу.

Придатні SFA катіонного типу включають четвертинні амонієві сполуки (наприклад, бромід цетилтриметиламонію), імідазоліни та солі амінів.

Придатні аніонні SFA включають солі лужних металів жирних кислот, солі аліфатичних моноестерів сірчаної кислоти (наприклад, лаурилсульфат натрію), солі сульфонованих ароматичних сполук (наприклад, додецилбензолсульфонат натрію, додецилбензолсульфонат кальцію, бутилнафталінсульфонат та суміші ді-ізопропіл- та три-ізопропілнафталінсульфонатів натрію), етерсульфати, спиртові етерсульфати (наприклад, лаурет-3-сульфат натрію), етеркарбоксилати (наприклад, лаурет-3-карбоксилат натрію), фосфатні естери (продукти реакції між одним або декількома жирними спиртами та фосфорною кислотою (переважно моноестери) або пентоксидом фосфору (переважно діестери), наприклад, реакції між лауриловим спиртом та тетрафосфорною кислотою; крім того, ці продукти можуть бути етоксильованими), сульфосукцинамати, парафін- або олефінсульфонати, таурати та лігносульфонати.

Придатні SFA амфотерного типу включають бетаїни, пропіонати та гліцинати.

Придатні SFA неіонного типу включають продукти конденсації алкіленоксидів, таких як етиленоксид, пропіленоксид, бутиленоксид або їхні суміші, з жирними спиртами (такими як олеїловий спирт або цетиловий спирт) або з алкілфенолами (такими як октилфенол, нонілфенол або октилкрезол); неповні естери, отримані з довголанцюгових жирних кислот або ангідридів гекситолу; продукти конденсації зазначених неповних естерів з етиленоксидом; блок-співполімери (що містять етиленоксид та пропіленоксид); алканоламіди; прості естери (наприклад, поліетиленгліколеві естери жирних кислот); аміноксиди (наприклад, лаурилдиметиламіноксид) та лецитини.

Придатні суспендуючі засоби включають гідрофільні колоїди (такі як полісахариди, полівінілпіролідон або карбоксиметилцелюлозу натрію) та глини, що набухають (такі як бентоніт або атапульгіт).

Композиція за даним винаходом може додатково містити щонайменше один додатковий пестицид. Наприклад, сполуки за даним винаходом також можна застосовувати в комбінації з іншими гербіцидами або регуляторами росту рослин. У переважному варіанті здійснення додатковим пестицидом є гербіцид та/або антидот гербіциду. Прикладами таких сумішей (у яких "I" представляє сполуку формули I) є I + ацетохлор, I + ацифлуорфен, I + ацифлуорфен-натрій, I + аклоніфен, I + акролеїн, I + алахлор, I + алоксидим, I + аметрин, I + амікарбазон, I + амідосульфурон, I + амінопіралід, I + амітрол, I + анілофос, I + асулам, I + атразин, I + азафенідин, I + азимсульфурон, I+BCPC, I + бефлбутамід, I + беназолін, I + бенкарбазон, I + бенфлуралін, I + бенфуресат, I + бенсульфурон, I + бенсульфурон-метил, I + бенсулід, I + бентазон, I + бензфендизон, I + бензобіциклон, I + бензофенап, I + біциклопірон, I + біфенокс, I + біланафос, I + біспірибак, I + біспірибак-натрій, I + боракс, I + бромацил, I + бромобутид, I + бромоксиніл, I + бутахлор, I + бутаміфос, I + бутралін, I + бутроксидим, I + бутилат, I + какодилова кислота, I + хлорат кальцію, I + кафенстрол, I + карбетамід, I + карфентразон, I + карфентразон-етил, I + хлорфлуренол, I + хлорфлуренол-метил, I + хлоридазон, I + хлоримурон, I + хлоримурон-етил, I + хлороцтова кислота, I + хлортолурун, I + хлорпрофам, I + хлорсульфурон, I + хлортал, I + хлортал-диметил, I + цинідон-етил, I + цинметилін, I + циносульфурон, I + цисанілід, I + клетодим, I + клодинафоп, I + клодинафоп-пропаргіл, I + кломазон, I + кломепроп, I + клопіралід, I + клорансулам, I + клорансулам-метил, I + ціаназин, I + циклоат, I + циклосульфамурон, I + циклоксидим, I + цигалофоп, I + цигалофоп-бутил, I+2,4-D, I + даімурон, I + далапон, I + дазомет, I+2,4-DB, I+I + десмедифам, I + дикамба, I + дихлобеніл, I + дихлорпроп, I + дихлорпроп-Р, I + диклофоп, I + диклофоп-метил, I + диклосулам, I + дифензокват, I + дифензоквата метилсульфат, I + дифлуфенікан, I + дифлуфензопір, I + димефурон, I + димепіперат, I + диметахлор, I + диметаметрин, I + диметенамід, I + диметенамід-Р, I + диметипін, I + диметиларсинова кислота, I + динітрамін, I + динотерб, I + дифенамід, I + дипропетрин, I + дикват, I + диквату дибромід, I + дитіопір, I + діурон, I + ендотал, I+ЕРТС, I + еспрокарб, I + еталфлуралін, I + етаметсульфурон, I + етаметсульфурон-метил, I + етефон, I + етофумезат, I + етоксифен, I + етоксисульфурон, I + етобензанід, I + феноксапроп-Р, I + феноксапроп-Р-етил, I + фентразамід, I + сульфат заліза, I + флампроп-М, I + флазасульфурон, I + флорасулам, I + флуазифоп, I + флуазифоп-бутил, I + флуазифоп-Р, I + флуазифоп-Р-бутил, I + флуазолат, I + флукарбазон, I + флукарбазон-натрій, I + флуцетосульфурон, I + флухлоралін, I + флуфенацет, I + флуфенпір, I + флуфенпір-етил, I + флуметралін, I + флуметсулам, I + флуміклорак, I + флуміклорак-пентил, I + флуміоксазин, I + флуміпропін, I + флуометурон, I + флуороглікофен, I + флуороглікофен-етил, I + флуоксапроп, I + флупоксам, I + флупропацил, I + флупропанат, I + флупірсульфурон, I + флупірсульфурон-метил-натрій, I + флуренол, I + флуридон, I + флуорохлоридон, I + флуороксіпір, I + флуртамон, I

+ флутіацет, I + флутіацет-метил, I + фомесафен, I + форамсульфурон, I + фосамін, I + глүфосинат, I + глүфосинат-амоній, I + гліфосат, I + галоссульфурон, I + галоссульфурон-метил, I + галоксифоп, I + галоксифоп-Р, I + гексазинон, I + імазаметабенз, I + імазаметабенз-метил, I + імазамокс, I + імазапик, I + імазапир, I + імазаквін, I + імазетапир, I + імазоссульфурон, I + інданофан, I + індазифлам, I + йодметан, I + йодсульфурон, I + йодоссульфурон-метил-натрій, I + іоксиніл, I + ізопротурон, I + ізоурон, I + ізоксабен, I + ізоксахлортол, I + ізоксафлутол, I + ізоксапірифоп, I + карбутилат, I + лактофен, I + ленацил, I + лінурон, I + мекопроп, I + мекопроп-Р, I + мефенацет, I + мефлуїдид, I + мезоссульфурон, I + мезоссульфурон-метил, I + мезотріон, I + метам, I + метаміфоп, I + метамітрон, I + метазахлор, I + метабензтіазурон, I + метазол, I + метиларсонова кислота, I + метилдимрон, I + метилізотіоціанат, I + метолахлор, I + S-метолахлор, I + метосулам, I + метоксурон, I + метрибузин, I + метсульфурон, I + метсульфурон-метил, I + молінат, I + монолінурон, I + напроанлід, I + напропамід, I + напталам, I + небурон, I + нікоссульфурон, I + н-метилгліфосат, I + нонанова кислота, I + норфлуразон, I + олеїнова кислота (жирні кислоти), I + орбенкарб, I + ортосульфамурон, I + оризалін, I + оксадіаргіл, I + оксадіазон, I + оксасульфурон, I + оксазикломефон, I + оксифлуорфен, I + паракват, I + параквату дихлорид, I + пебулат, I + пендиметалін, I + пеноосулам, I + пентахлорфенол, I + пентанохлор, I + пентоксазон, I + петоксамід, I + фенмедифам, I + піклорам, I + піколінафен, I + піноксаден, I + піперофос, I + претілахлор, I + примісульфурон, I + примісульфурон-метил, I + продіамін, I + профоксидим, I + прогексадіон-кальцій, I + прометон, I + прометрин, I + пропахлор, I + пропаніл, I + пропаквізафоп, I + пропазин, I + профам, I + пропізохлор, I + пропоксикарбазон, I + пропоксикарбазон-натрій, I + пропізамід, I + просульфокарб, I + просульфурон, I + піраклоніл, I + пірафлуфен, I + пірафлуфен-етил, I + пірасульфотол, I + піразолінат, I + піразосульфурон, I + піразосульфурон-етил, I + піразоксифен, I + пірибензоксим, I + пірибутикарб, I + піридафол, I + піридат, I + пірифталід, I + піримінобак, I + піримінобак-метил, I + піримісульфан, I + піритіобак, I + піритіобак-натрій, I + піроксасульфоп, I + піроксулам, I + квінклорак, I + квінмерак, I + квінокламін, I + квізалофоп, I + квізалофоп-Р, I + римсульфурон, I + сафлуфенацил, I + сетоксидим, I + сидурон, I + симазин, I + симетрин, I + хлорат натрію, I + сулькотріон, I + сульфентразон, I + сульфометурон, I + сульфометурон-метил, I + сульфосат, I + сульфосульфурон, I + сірчана кислота, I + тебутіурон, I + тефурилтріон, I + темботріон, I + тепралоксидим, I + тербацил, I + тербуметон, I + тербутилазин, I + тербутрин, I + тенілхлор, I + тіазопір, I + тифенсульфурон, I + тіенкарбазон, I + тифенсульфурон-метил, I + тіобенкарб, I + топрамезон, I + тралоксидим, I + триалат, I + триасульфурон, I + триазифлам, I + трибенурон, I + трибенурон-метил, I + триклопир, I + триетазин, I + трифлуксисульфурон, I + трифлуксисульфурон-натрій, I + трифлуралін, I + трифлусульфурон, I + трифлусульфурон-метил, I + тригідрокситриазин, I + тринексапак-етил, I + тритосульфурон, I + етиловий естер [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 (CAS RN 353292-31-6).
Сполуки за даним винаходом можна також об'єднувати з гербіцидними сполуками, розкритими в WO06/024820 та/або WO07/096576.

Компоненти, що змішуються зі сполукою формули I, можуть також перебувати у формі естерів або солей, які згадані, наприклад, в The Pesticide Manual, Fourteenth Edition, British Crop Protection Council, 2006.

Сполуку формули I також можна застосовувати в сумішах з іншими агрохімічними засобами, такими як фунгіциди, нематодциди або інсектициди, приклади яких наведені в The Pesticide Manual.

Співвідношення в суміші сполуки формули I та компонента, що змішується, переважно складає від 1:100 до 1000:1.

Суміші переважно можна застосовувати в згаданих вище складах (у цьому випадку вираз "активний інгредієнт" стосується відповідної суміші сполуки формули I з компонентом, що змішується).

Сполуки формули I згідно з даним винаходом можна також застосовувати в комбінації з одним або декількома антидотами. Аналогічно, суміші сполуки формули I згідно з даним винаходом з одним або декількома додатковими гербіцидами також можна застосовувати в комбінації з одним або декількома антидотами. Антидотами можуть бути AD 67 (MON 4660), беноксакор, клоквінтосет-мексил, ципросульфамід (CAS RN 221667-31-8), дихлормід, фенхлоразол-етил, фенклорим, флуксофенім, фурилазол та відповідний R-ізомер, ізокадифен-етил, мефенпир-діетил, оксабетриніл, N-ізопропіл-4-(2-метоксибензоїлсульфамойл)бензамід (CAS RN 221668-34-4). Інші можливі варіанти включають сполуки-антидоти, розкриті, наприклад, в EP0365484, наприклад, N-(2-метоксибензоїл)-4-[(метиламінокарбоніл)аміно]бензолсульфонамід. Особливо переважними є суміші сполуки

формули I із ципросульфамідом, ізоксадифен-етилом, клоквінтосет-мексилоном та/або N-(2-метоксибензоїл)-4-[(метиламінокарбоніл)аміно]бензолсульфонамідом. Ці антидоти продемонстрували особливо гарні результати на маїсі та/або на зернових, таких як пшениця та ячмінь, при застосуванні більш високих норм (наприклад, >50 г/га) сполук формули (I).

Антидоти сполуки формули I також можуть перебувати у формі естерів або солей, як згадується, наприклад, в The Pesticide Manual, 14th Edition (BCPC), 2006. Посилання на клоквінтосет-мексил також стосується його літієвої, натрієвої, калієвої, кальцієвої, магнієвої, алюмінієвої, залізної, амонієвої, четвертинної амонієвої, сульфонові або фосфонові солі, як розкрито в WO 02/34048, а посилання на фенхлоразол-етил також стосується фенхлоразолу тощо.

Переважає співвідношення в суміші сполуки формули I та антидоту становить від 100:1 до 1:10, переважно від 20:1 до 1:1.

Суміші можна переважно застосовувати у вищезгаданих складах (у цьому випадку вираз "активний інгредієнт" стосується відповідної суміші сполуки формули I з антидотом).

Даний винахід, крім того, додатково пропонує спосіб вибіркової боротьби з бур'янами в місці вирощування культурних рослин та бур'янів, при цьому спосіб включає внесення в місце вирощування достатньої для боротьби з бур'янами кількості композиції за даним винаходом. "Боротьба" означає знищення, зменшення або уповільнення росту або попередження чи зниження проростання. Зазвичай рослинами, з якими необхідно боротися, є небажані рослини (бур'яни). "Місце вирощування" означає територію, на якій рослини виростають або будуть виростати.

Норми внесення сполук формули I можуть варіювати в широких межах та залежать від природи ґрунту, способу внесення (перед або після появи сходів; протруєння насіння; внесення в борозну для насіння; внесення безорною обробкою тощо), культурної рослини, бур'яну(ів), з яким(и) необхідно боротися, кліматичних умов, що переважають, та інших факторів, за якими регулюють спосіб внесення, час внесення та цільову культуру. Сполуки формули I за даним винаходом зазвичай вносять за норми від 10 до 2000 г/га, переважно від 50 до 1000 г/га.

Внесення зазвичай здійснюють шляхом розпилення композиції, як правило, за допомогою розпилювача на базі трактора для великих територій, але також можна застосовувати інші способи, такі як обпилення (для порошоків), краплинний полив або зрошення.

Придатні рослини, для яких можна застосовувати композицію за даним винаходом, включають сільськогосподарські культури, такі як зернові, наприклад ячмінь та пшеницю, бавовник, олійний ріпак, соняшник, маїс, рис, сою, цукровий буряк, цукрову тростину та дерновий покрив. Маїс є особливо переважним.

Культурні рослини можуть також включати дерева, такі як фруктові дерева, пальмові дерева, кокосові пальми та інші горіхи. Також включені виткі рослини, такі як виноград, плодів чагарники, фруктові рослини та овочі.

Сільськогосподарські культури слід розуміти також як ті, що включають такі сільськогосподарські культури, яким була надана толерантність до гербіцидів або класів гербіцидів (наприклад, ALS-, GS-, EPSPS-, PPO-, ACCаза- та HPPD-інгібітори) за допомогою традиційних способів селекції або за допомогою генної інженерії. Прикладом сільськогосподарської культури, якій надали толерантність до імідазолінонів, наприклад імазамоксу, за допомогою традиційних способів селекції, є ярий ріпак (канола) Clearfield®. Приклади сільськогосподарських культур, яким була надана толерантність до гербіцидів за допомогою способів генної інженерії, включають, наприклад, толерантні до гліфосату та глюфосинату сорти маїсу, комерційно доступні під торговельними назвами RoundupReady® та LibertyLink®.

У переважному варіанті здійснення культурній рослині надають толерантність до HPPD-інгібіторів за допомогою генної інженерії. Способи надання культурним рослинам толерантності до HPPD-інгібіторів відомі, наприклад, з WO0246387. Таким чином, у ще більш переважному варіанті здійснення культурна рослина є трансгенною щодо поліпуклеотиду, що містить послідовність ДНК, яка кодує стійкий до HPPD-інгібітору HPPD-фермент, отриманий з бактерії, більш конкретно, з *Pseudomonas fluorescens* або *Shewanella colwelliana*, або з рослини, більш конкретно, отриманий з однодольної рослини або, ще більш конкретно, з ячменю, маїсу, пшениці, рису, видів *Bracharia*, *Chenchrus*, *Lolium*, *Festuca*, *Setaria*, *Eleusine*, *Sorghum* або *Avena*.

Сільськогосподарські культури слід також розуміти як такі, яким була надана стійкість до шкідливих комах за допомогою способів генної інженерії, наприклад, Bt-маїс (стійкий до метелика кукурудзяного), Bt-бавовник (стійкий до довгоносики бавовняного), а також Bt-картопля (стійка до колорадського жука). Прикладами Bt-маїсу є гібриди маїсу Bt 176 NK®

(Syngenta Seeds). Bt-токсин являє собою білок, який у природі виробляється ґрунтовими бактеріями *Bacillus thuringiensis*. Приклади токсинів або трансгенних рослин, здатних синтезувати такі токсини, описані в EP-A-451878, EP-A-374753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 та EP-A-427529. Прикладами трансгенних рослин, що містять один або декілька генів, які кодують стійкість до інсектицидів та експресують один або декілька токсинів, є KnockOut® (маїс), Yield Gard® (маїс), NuCOTIN33B® (бавовник), Bollgard® (бавовник), NewLeaf® (картопля), Naturegard® та ProteXta®. Рослинні культури або їх насінний матеріал можуть бути як стійкими до гербіцидів, так і, в той самий час, стійкими до поїдання комахами (трансформанти з "пакетованими" трансгенами). Наприклад, насіння може бути здатне експресувати інсектицидний білок Cry3 та в той самий час бути толерантним до гліфосату.

Сільськогосподарські культури також слід розуміти, як культури, що включають такі, які отримують традиційними способами селекції або генної інженерії та включають так звані привнесені ознаки (наприклад, поліпшена стабільність при зберіганні, більш висока поживна цінність та поліпшений смак).

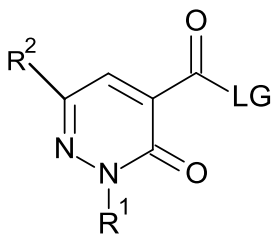
Інші придатні рослини включають трави дернового покриття, наприклад, на гольф-майданчиках, галявинах, парках та узбіччях дороги, або комерційно вирощувані для газону, та декоративні рослини, такі як квіти або чагарники.

Композиції можна застосовувати для боротьби з небажаними рослинами (збиральна назва "бур'яни"). Бур'яни, з якими необхідно боротися, можуть бути як видами однодольних рослин, наприклад, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Lolium*, *Monochoria*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria* та *Sorghum*, так і видами дводольних рослин, наприклад, *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Conyza*, *Galium*, *Ipomoea*, *Nasturtium*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* та *Xanthium*. Бур'яни також можуть включати рослини, які можуть вважатися культурними рослинами, але які виростають за межами посівної площі ("утікачі"), або які виростають з насіння, що залишилося від попереднього посіву іншої сільськогосподарської культури ("рослини-самосіви"). Такі рослини-самосіви або втікачі можуть бути толерантними до деяких інших гербіцидів.

Сполуки за даним винаходом можна одержати за допомогою наведених далі способів.

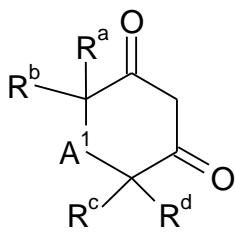
Одержання сполук за даним винаходом викладене в наведені далі схемах.

Одержання сполук формули (I) здійснюють за аналогією з відомими способами (наприклад, описаними в WO97/46530, EP0353187 та US 6498125), та воно включає здійснення реакції сполуки з наступною формулою:



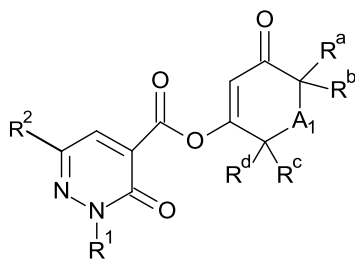
(3b),

де визначення R^1 та R^2 є такими, що наведені для формули (I), а LG являє собою придатну групу, що відходить, наприклад, атом галогену, такого як хлор, або алкокси- або арилоксигрупу, таку як 4-нітрофенокси, в інертному органічному розчиннику, такому як дихлорметан або ацетонітрил, у присутності основи, такої як триетиламін, зі сполуками



де A^1 та R^a , R^b , R^c , R^d є такими, що визначені раніше;

з одержанням наступних естерів (3a):



(3a)

які можна перегрупувати за допомогою каталізаторів, таких як 4-диметиламінопіридин, або ацетонціангідрин, або ціанідна сіль металу, така як ціанід натрію, у присутності придатної основи, такої як триетиламін, з одержанням сполук формули (I), як показано на схемі 1. Переважним є, щоб у реакційному середовищі був присутній осушувач, такий як молекулярні сита, для попередження будь-якого небажаного гідролізу проміжних продуктів, спричиненого будь-якою водою, яка від початку присутня в розчиннику або пов'язана з іншими компонентами в реакційній суміші.

Приклади

Далі наведені необмежуючі приклади отримання. Скорочення, що застосовані в наведених далі прикладах, позначають наступне: s = синглет, d = дуплет, t = триплет, m = мультиплет, bs = широкий сигнал, bm = широкий мультиплет, dd = подвійний дуплет, dt = подвійний триплет, td = потрібний дуплет та dq = подвійний квартет.

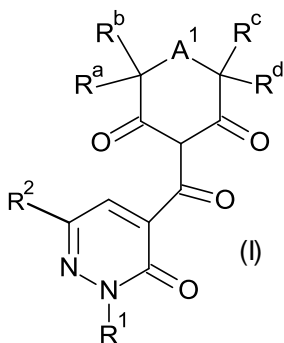
Приклад 1. Одержання 2-(3-оксо-2-феніл-2,3-дигідропіридазин-4-карбоніл)циклогексан-1,3-діона (сполуки 1.1)

3-Оксо-2-феніл-2,3-дигідропіридазин-4-карбонову кислоту (0,52 г, 2,42 ммоль) перемішували в безводному дихлорметані (13 мл) та додавали 1 краплю безводного диметилформаміду. Оксалілхлорид (0,25 мл, 2,90 ммоль) по краплях додавали до суспензії з одержанням коричневого розчину. Через 1,5 год. реакційну суміш концентрували in vacuo. Отриманий залишок розчиняли в дихлорметані (20 мл). До коричневого розчину додавали безводний триетиламін (1 мл), потім циклогександіон (0,33 г, 2,90 ммоль) з одержанням розчину рудуватого кольору. Додавали додаткові 0,33 мл безводного триетиламіну. Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 2 год. (реакцію відслідковували за допомогою LCMS), потім додавали ацетонціангідрин (1 краплю) та безводний триетиламін (0,67 мл) та реакційну суміш перемішували протягом ночі. LCMS вказувала на те, що необхідний продукт утворився. Реакційну суміш концентрували in vacuo. Отриманий залишок очищували із застосуванням хроматографії на колонці (SiO₂, толуол/триетиламін/діоксан/EtOH/вода 100:40:20:20:5 за об'ємом), а потім додатково очищували за допомогою хроматографії на колонці (SiO₂, гексан/етилацетат/оцтова кислота 2:1:0,02-0:100:2) з одержанням зазначеної у заголовку сполуки у вигляді жовтогарячого масла (25 мг, 3 % вихід). ¹H ЯМР (CDCl₃) 2,04 (m, 2H), 2,61 (br s, 4H), 7,18 (d, 1 H) 7,46 (m, 2 H), 7,59 (m, 3 H) 7,96 (d, 1 H) ppm.

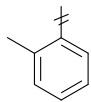

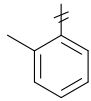

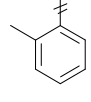




Приклад 2. Одержання 2-(6-метил-3-оксо-2-феніл-2,3-дигідропіридазин-4-карбоніл)циклогексан-1,3-діона (сполуки 1.2)

6-Метил-3-оксо-2-феніл-2,3-дигідропіридазин-4-карбонову кислоту (0,56 г, 2,42 ммоль) перемішували у безводному дихлорметані (13 мл) та додавали 1 краплю безводного диметилформаміду. Оксалілхлорид (0,25 мл, 2,90 ммоль) по краплях додавали до жовтого розчину. Через 1,5 год. реакційну суміш концентрували in vacuo. Отриманий залишок розчиняли в дихлорметані (20 мл). До коричневого розчину додавали безводний триетиламін (1 мл), потім циклогександіон (0,33 г, 2,90 ммоль) з одержанням рудуватого розчину. Додавали додаткові 0,33 мл безводного триетиламіну. Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 2 год. (реакцію відслідковували за допомогою LCMS), потім додавали ацетонціангідрин (1 краплю) та безводний триетиламін (0,67 мол) та реакційну суміш перемішували протягом ночі. LCMS вказувала на те, що необхідний продукт утворився. Реакційну суміш концентрували in vacuo. Отриманий залишок очищували із застосуванням хроматографії на колонці (SiO₂, толуол/триетиламін/діоксан/EtOH/вода 100:40:20:20:5 за об'ємом) з одержанням зазначеної в заголовку сполуки у вигляді жовтогарячого масла (382 мг, 49 %). ¹H ЯМР (CDCl₃) 2,05 (квінтет, 2H), 2,41 (m, 3H), 2,47 (br s, 2H), 2,73 (br s, 2H), 7,10 (s, 1H), 7,36 (m, 1H), 7,46 (m, 2H), 7,57 (m, 2H), 16,15 (br s, 1H) ppm.

Таблиця 1 – Приклади гербіцидних сполук за даним винаходом



Спол.	A ¹	R ^a	R ^c	R ^b	R ^d	R ¹	R ²	ЯМР ¹ H ЯМР (CDCl ₃)
1.1	CH ₂	H	H	H	H	Феніл	H	2,04 (m, 2H), 2,61 (br s, 4H), 7,18 (d, 1H) 7,46 (m, 2H), 7,59 (m, 3H) 7,96 (d, 1H) ppm.
1.2	CH ₂	H	H	H	H	Феніл	CH ₃	2,05 (квінтет, 2H), 2,41 (m, 3H), 2,47 (br s, 2H), 2,73 (br s, 2H), 7,10 (s, 1H), 7,36 (m, 1H), 7,46 (m, 2H), 7,57 (m, 2H), 16,15 (br s, 1H) ppm.
1.3	CH ₂	H	H	H	H		CH ₃	7,45-7,48 (2H, d), 7,03 (1H, s), 6,93-6,95 (2H, d), 3,82 (3H, s), 2,47-2,56 (4H, m), 2,38 (3H, s), 1,94-2,13 (2H, m)
1.4	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -		H	H		CH ₃	16,17 (1H, s), 7,47-7,50 (2H, m), 7,07 (1H, s), 6,94-6,96 (2H, d), 3,83 (3H, s), 3,08-3,10 (1H, br t), 2,92-2,95 (1H, br t), 2,39 (3H, s), 2,17-2,24 (6H, m)
1.5	CHCH ₃	H	H	H	H		CH ₃	16,08 (1H, s), 7,47-7,49 (2H, d), 7,10 (1H, s), 6,94-6,96 (2H, d), 3,83 (3H, s), 2,72-2,78 (1H, br m), 2,44-2,58 (2H, br m), 2,40 (3H, s), 2,13-2,37 (2H, br m), 1,09-1,11 (3H, d)
1.6	CHCH ₃	H	H	H	H		CH ₃	UPLCMS, 5 хв., t=2,34 хв., m/z=353 [M+H] ⁺
1.7	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -		H	H	Феніл	CH ₃	7,39-7,55 (5H, m), 7,29-7,31 (1H, s), 2,93-3,05 (2H, широкий s), 2,38-2,42 (3H, s), 2,16-2,23 (3H, m), 1,80-1,90 (2H, широкий m), 1,74-1,80 (1H, m)
1.8	C=O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Феніл	CH ₃	7,39-7,53 (6H, m), 2,42-2,44 (3H, s), 1,38-1,45 (12H, s),
1.9	CHCH ₃	H	H	H	H	Феніл	CH ₃	7,38-7,55 (5H, m), 7,29-7,32 (1H, s), 2,25-2,68 (8H, широкий m), 1,07-1,12 (3H, d)
1.10	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -		H	H		CH ₃	7,88 (1H, t), 7,61 (1H, d), 7,32 (1H, d), 7,13 (1H, s), 3,04 (2H, brs), 2,69 (3H, s), 2,42 (3H, s), 2,23 (1H, d), 2,16 (2H, brs), 1,90 (2H, brs), 1,73 (1H, dt)
1.11	CH ₂	H	H	H	H		CH ₃	7,95 (1H, t), 7,70 (1H, d), 7,37 (1H, d), 7,14 (1H, s), 2,73 (3H, s), 2,68-2,57 (4H, m), 2,43 (3H, s), 2,06 (2H, квінтет)

Спол.	A ¹	R ^a	R ^c	R ^b	R ^d	R ¹	R ²	ЯМР ¹ H ЯМР (CDCl ₃)
1.12	C=O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		CH ₃	16,47 (1H, s), 7,20-7,35 (5H, m), 2,43 (3H, s), 2,21 (3H, s), 1,52 (3H, s), 1,37 (3H, s)
1.13	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -		H	H		CH ₃	7,54 (2H, s), 7,38 (1H, s), 7,25 (1H, s), 3,06-3,14 (2H, br m) 2,23 (3H, s), 2,11-2,24 (4H, m), 1,98 (1H, m), 1,85 (1H, m)
1.14	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -		H	H		CH ₃	16,02 (1H, s), 7,25-7,32 (4H, m), 7,13 (1H, s), 3,08 (1H, br t), 2,82(1H, br t), 2,4 (3H, s), 2,21 (3H, s), 1,97-2,18 (6H, m)
1.15	CH ₂	H	H	H	H		CH ₃	7,7 (1H, s), 7,67 (2H, s), 7,38 (1H, s), 2,87 (1H, m), 2,58 (4H, m), 2,21(3H, s), 2,09-2,18 (2H, m)
1.16	CH ₂	H	H	H	H		CH ₃	16,02 (1H, s), 7,25-7,32 (4H, m), 7,17(1H, s), 2,71(2H, m), 2,45 (2H, m), 2,41 (3H, s), 2,21 (3H, s), 1,98-2,06 (2H, m)
1.17	CHCH ₃	H	H	H	H		CH ₃	16,0 (s, 1H), 7,6 (m, 2H), 7,3 (m, 1H), 7,0 (s, 1H), 2,8 (m, 1H), 2,6 (m, 2H), 2,1 (m, 1H), 1,1 (d, 3H)
1.18	CHCH ₃	H	H	H	H		CH ₃	7,3 (2H, m) 7,0 (3H, m), 3,8 (3H, s), 2,5 (2H, m), 2,4 (1H, m), 2,3 (3H, s), 2,1 (2H, m), 1,2 (3H, d)
1.19	CH ₂	H	H	H	H		CH ₃	7,4 (1H, s), 7,1 (2H, s), 7,38 (2H, s), 3,8 (3H, s), 3,0 (2H, m), 2,4 (3H, s), 2,21 (2H, s), 2,07-2,15 (2H, m)
1.20	CH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -		H	H		CH ₃	7,4 (1H, s), 7,1 (2H, s), 7,38 (2H, s), 5,5 (1H, s) 3,8 (3H s), 3,0 (2H, m), 2,0 (3H, m), 2,21 (6H, s), 2,07-2,15 (3H, m)

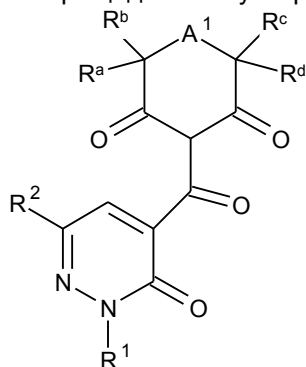
Біологічні приклади

- Насіння ряду видів, що тестують, висівали в стандартний ґрунт у горщиках (*Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Abutilon theophrasti* (ABUTH) та *Amaranthus retroflexus* (AMARE)). Після культивування протягом одного дня (перед появою сходів) або через 8 днів культивування (після появи сходів) у контрольованих умовах у теплиці (за умов 24/16 °C, день/ніч; 14 годин світла; 65 % вологості) рослини обприскували водним розчином для обприскування, отриманим зі складу технічного активного інгредієнту у розчині ацетон/вода (50:50), що містить 0,5 % Твіна 20 (поліоксіетилен сорбітан монолаурат, CAS RN 9005-64-5). Сполуки вносили в кількості 1000 г/год. Потім рослини, що тестують, вирощували в теплиці в контрольованих тепличних умовах (за умов 24/16 °C, день/ніч; 14 годин світла; 65 % вологості) та поливали двічі на добу. Через 13 днів для рослин, які обробляли перед та після появи сходів, за допомогою тесту оцінювали відсоток ушкодження рослини, що було спричинено гербіцидом. Значення біологічної активності показані в наведеній далі таблиці за п'ятибальною шкалою (5=80-100 % ушкодження; 4=60-79 % ушкодження; 3=40-59 % ушкодження; 2=20-39 % ушкодження; 1=0-19 % ушкодження).

Сполука	Нанесення ПІСЛЯ появи сходів					Нанесення ПЕРЕД появою сходів				
	ABUTH	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG
1.1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.2	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.7	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.8	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1.9	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5 1. Гербицидна сполука формули (I)



(I)

або агрономічно прийнятна сіль зазначеної сполуки, де

- R^1 вибраний з групи, що складається з водню, C_1 - C_6 алкілу, C_1 - C_6 галогеналкілу, C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 галогеналкілу, C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 галогеналкілу, C_4 - C_6 -оксозаміщеного циклоалкокси- C_1 - C_3 алкілу, C_4 - C_6 -оксозаміщеного циклоалкіл- C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкілу, C_4 - C_6 -оксозаміщеного циклоалкокси- C_1 - C_3 галогеналкілу, C_4 - C_6 -оксозаміщеного циклоалкіл- C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 галогеналкілу, $(C_1$ - C_3 -алкансульфоніл- C_1 - C_3 алкіламіно)- C_1 - C_3 алкілу, $(C_1$ - C_3 алкансульфоніл- C_3 - C_4 циклоалкіламіно)- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_6 алкілкарбоніл- C_1 - C_3 алкілу, C_3 - C_6 циклоалкіл- C_2 - C_6 алкенілу, C_2 - C_6 алкінілу, C_2 - C_6 алкенілу, C_2 - C_6 галогеналкенілу, ціано- C_1 - C_6 алкілу, арилкарбоніл- C_1 - C_3 алкілу (де арил може бути необов'язково заміщеним одним або декількома замісниками з групи, що складається з галогену, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 галогеналкілу), арил- C_1 - C_6 алкілу, арилокси- C_1 - C_6 алкілу (де в обох випадках арил може бути необов'язково заміщений одним або декількома замісниками з групи, що складається з галогену, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 галогеналкілу) та три-десятичленної моно- або біциклічної кільцевої системи, яка може бути ароматичною, насиченою або частково насиченою та може містити 1-4 гетероатоми, кожний з яких незалежно вибраний з групи, що складається з азоту, кисню та сірки, при цьому кільцева система необов'язково заміщена одним або декількома замісниками, вибраними з групи, що складається з C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 галогеналкілу, C_1 - C_3 алкенілу, C_1 - C_3 алкінілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 галогеналкокси, C_1 - C_6 алкіл- $S(O)_p$ -, C_1 - C_6 галогеналкіл- $S(O)_p$ -, арилу, арил- $S(O)_p$ -, гетероарил- $S(O)_p$ -, арилокси, гетероарилокси, C_1 - C_3 алкоксикарбонілу, C_1 - C_3 алкіламіно- $S(O)_p$ -, C_1 - C_3 алкіламіно- $S(O)_p$ - C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 діалкіламіно- $S(O)_p$ -, C_1 - C_3 діалкіламіно- $S(O)_p$ - C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 алкіламінокарбонілу-, C_1 - C_3 алкіламінокарбоніл- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 діалкіламінокарбонілу, C_1 - C_3 діалкіламінокарбоніл- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 алкілкарбоніламіно, C_1 - C_3 алкіл- $S(O)_p$ -аміно, ціано та нітро; при цьому гетероарильні замісники містять один-три гетероатоми, кожний з яких незалежно вибраний з групи, що складається з кисню, азоту та сірки, та де арильний або гетероарильний компонент може бути необов'язково заміщеним одним або декількома замісниками, вибраними з групи, що складається з галогену, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 галогеналкілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 галогеналкокси, фенілу, ціано та нітро;
- R^2 вибраний з групи, що складається з водню, галогену, ціано, нітро, C_1 - C_6 алкілу, C_3 - C_6 циклоалкілу, C_2 - C_6 алкенілу, C_2 - C_6 алкінілу, C_1 - C_6 галогеналкілу, C_1 - C_6 алкокси, C_1 - C_3 галогеналкокси, C_1 - C_6 алкокси- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_6 алкіл- $S(O)_p$ - та C_1 - C_6 галогеналкіл- $S(O)_p$ -,
 $p = 0, 1$ або 2 ;
 A^1 вибраний з групи, що складається з O, C(O) та (CR^eR^f) ; та

кожний з R^a , R , R^c , R^d , R^e та R^f незалежно вибраний з групи, що складається з водню та C_1 - C_4 алкілу, де R^a та R^c разом можуть утворювати C_1 - C_3 алкіленовий ланцюг.

2. Гербіцидна сполука за п. 1, де R^1 вибраний з групи, що складається з водню, C_1 - C_6 алкілу, C_1 - C_6 галогеналкілу, C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 алкокси- C_2 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_6 галогеналкілу, C_2 - C_6 галогеналкенілу, C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 галогеналкілу, арилу, 5- або 6-членного гетероарилу, 5- або 6-членного гетероарил- C_1 - C_3 алкілу або гетероцикліл- C_1 - C_3 алкілу, при цьому гетероарил або гетероцикліл містить один-три гетероатоми, кожний з яких незалежно вибраний з групи, що складається з кисню, азоту та сірки, та де арильний, гетероциклільний або гетероарильний компонент може бути необов'язково заміщений одним або декількома замісниками, вибраними з групи, що складається з галогену, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 галогеналкілу, C_1 - C_3 алкокси, ціано та нітро.

3. Гербіцидна сполука за п. 2, де R^1 вибраний з групи, що складається з арилу, 5- або 6-членного гетероарилу та 5- або 6-членного гетероарил- C_1 - C_3 алкілу, при цьому гетероарил містить один-три гетероатоми, кожний з яких незалежно вибраний з групи, що складається з кисню, азоту та сірки, та де арильний або гетероарильний компонент може бути необов'язково заміщений одним або декількома замісниками, вибраними з групи, що складається з галогену, C_1 - C_3 алкілу, C_1 - C_3 галогеналкілу, C_1 - C_3 алкокси, ціано та нітро.

4. Гербіцидна сполука за будь-яким з попередніх пунктів, де R^2 являє собою водень або метил.

5. Гербіцидна композиція, яка містить гербіцидну сполуку за будь-яким з попередніх пунктів та прийнятний в сільському господарстві допоміжний засіб для отримання складів.

6. Гербіцидна композиція за п. 5, яка додатково містить щонайменше один додатковий пестицид.

7. Гербіцидна композиція за п. 6, де додатковим пестицидом є гербіцид або антидот гербіциду.

8. Спосіб боротьби з бур'янами в місці виростання, що включає внесення в місце виростання достатньої для боротьби з бур'янами кількості композиції за будь-яким з пп. 5-7.

9. Застосування сполуки формули (I) за п. 1 як гербіциду.

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

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