



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1400503** **A3**

(51) 4 C 07 C 69/757

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К ПАТЕНТУ

(21) 3740550/23-04

(22) 17.05.84

(31) 2693/83

(32) 18.05.83

(33) CH

(46) 30.05.88. Бюл. № 20

(71) Цита-Гейги АГ (CH)

(72) Ханс Георг Бруннер (CH)

(53) 547.595.31 (088.8)

(56) Патент ФРГ № 3032259,  
кл. А 01 N 31/06, 1982.

Патент Швейцарии № 632394,  
кл. А 01 N 31/06, 1982.

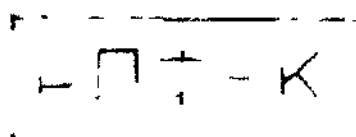
I.Chem. Soc. 1956, 78, 4405.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ  
ЦИКЛОГЕКСАНДИОНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

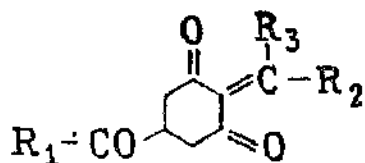
(57) Изобретение касается замещенных  
кетокислот, в частности  
соединений общей формулы  $\text{CH}_2\text{-CHK-CH}_2\text{-}$   
 $\text{-C(O)-C(M)-C=O}$ , где  $\text{K=C(O)-R}_1$ ;  $\text{M=}$   
 $\text{=CR}_2\text{R}_3$ ;  $\text{R}_1\text{=OC}_1\text{-C}_4\text{-алкил}$ ;  $\text{OH}$ ;  $\text{NH}_2$ ,  
ди( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )-алкиламино, группы бензила-

мина; метил(метокси)аминогруппа,  
 $\text{R}_2\text{=C}_3\text{-C}_6\text{-циклоалкил}$ ;  $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-н. алкил}$ ;  
изобутил;  $\text{R}_3\text{=OH}$ ; этоксиамино-; алли-  
локсиаминогруппа, которая может быть  
замещена хлором, обладающих герби-  
цидной и росторегулирующей актив-  
ностью, что может быть использовано в  
сельском хозяйстве. Цель изобре-  
тения - создание новых активных и мало-  
токсичных веществ указанного класса.  
Их синтез ведут из производного  
3,5-циклогександионкарбоновой кислоты  
и галогенангидрида  $\text{R}_2\text{C(O)Hal}$  в среде  
инертного растворителя в присутствии  
основания в качестве кислотосвязыва-  
ющего агента с последующей, при не-  
обходимости, обработкой гидроксила-  
мином  $\text{R}_3\text{NHOH}$  ( $\text{R}_3$  - указано) при кипе-  
нии реакционной смеси в среде инерт-  
ного органического растворителя в  
присутствии водоотнимающих средств.  
Новые вещества используют в сельском  
хозяйстве при концентрации 0,001% и  
норме расхода 0,001-10 кг/га, 7 табл.

(19) **SU** (11) **1400503** **A3**



Изобретение относится к способу получения новых химических соединений, конкретно производных циклогександионкарбоновой кислоты формулы



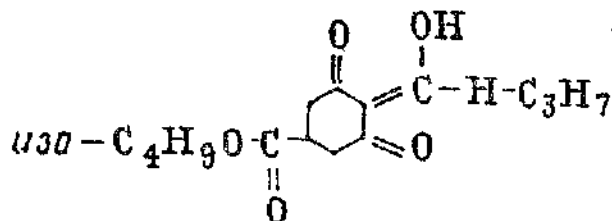
где  $\text{R}_1$  -  $\text{OC}_1-\text{C}_4$ -алкил, гидроксигруппа, аминогруппа, ди( $\text{C}_1-\text{C}_4$ ) алкиламино, группы бензиламино, метил(метокси)амино, пирролидино;

$\text{R}_2$  -  $\text{C}_1-\text{C}_5$ -алкил-н,  $\text{C}_3-\text{C}_6$ -циклоалкил, изобутил;

$\text{R}_3$  - гидроксигруппа, замещенная хлором или незамещенная алкилоксимино, этоксиаминогруппа, которые обладают гербицидной и росторегулирующей активностью и которые могут быть использованы в сельском хозяйстве.

Целью изобретения является разработка способа получения производных циклогександионкарбоновой кислоты, проявляющих гербицидную и ростостимулирующую активности и низкую токсичность.

**Пример 1.** Получение изобутилового эфира 4-бутирил-3,5-циклогександион-карбоновой кислоты



соединение 1,18

**А.** Изобутиловый эфир 3,5-циклогександионкарбоновой кислоты.

В течение ночи с водоотделителем кипятят смесь 50 г 3,5-циклогександион-карбоновой кислоты, 150 мл изобутанола, 30 г 85%-ной ортофосфорной кислоты и 400 мл толуола. Затем раствор концентрируют на ротационном испарителе. Остаток растворяют в 200 мл тетрагидрофурана, смешивают со 100 мл 1 н. соляной кислоты и кипятят в течение 2 ч. После охлаждения добавляют уксусный эфир. Органическую фазу отделяют, промывают насыщенным раствором хлорида натрия, высушивают и выпаривают. Воскообразный остаток не-

рекристаллизовывают из смеси эфира с гексаном и получают 50 г, 88% от теории. Т.пл.  $74-76^\circ\text{C}$ .

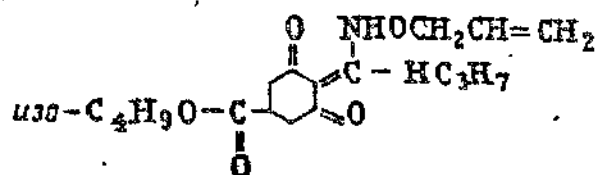
**Б.** Изобутиловый эфир 4-бутирил-3,5-циклогександион-карбоновой кислоты.

К раствору 60 г изобутилового эфира 3,5-циклогександион-карбоновой кислоты и 25 мл пиридина в 400 мл дихлорэтана прикапывают 30 мл хлорагидрида масляной кислоты и перемешивают при комнатной температуре в течение 15 ч. Затем реакционный раствор отфильтровывают, промывают 1 н. соляной кислотой, высушивают и концентрируют. Затем 0-аллилованный продукт растворяют в 200 мл дихлорэтана, смешивают с 4 г 4-диметиламинопиридина и кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч. Охлажденный реакционный раствор промывают 1 н. соляной кислотой, высушивают, концентрируют и хроматографируют на небольшом количестве силикагеля. Получают 51 г изобутилового эфира 4-бутирил-3,5-циклогександион-карбоновой кислоты в виде светлого масла, 54,8% от теории,  $n_D^{21}=1,4907$ .

Рассчитано, %: С 63,81, Н 7,86.

Найдено, %: С 63,83, Н 7,96.

**Пример 2.** Получение изобутилового эфира 4-(1-аллилоксиаминобутилиден)-3,5-циклогександион-карбоновой кислоты



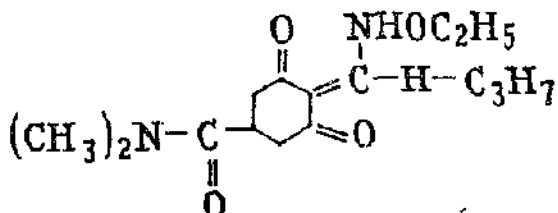
соединение 2,5

Смесь 14 г изобутилового эфира 4-бутирил-3,5-циклогександион-карбоновой кислоты, 6,5 г 0-аллилгидроксиламин-гидрохлорида, 6,5 г карбоната калия и 150 мл хлороформа кипятят с обратным холодильником в течение 6 ч. Затем реакционный раствор промывают 1 н. соляной кислотой, высушивают, концентрируют и хроматографируют на небольшом количестве силикагеля с помощью смеси уксусного эфира с петролейным эфиром в соотношении 1:3. После испарения растворителя получают 6,9 г изобутилового эфира 4-(1-аллилоксиаминобутилиден)-3,5-циклогександион-карбоновой кислоты в виде светлого масла, 49% от теории,  $n_D^{21}=1,4989$ .

Рассчитано, %: С 62,75; Н 8,36;  
N 4,3.

Найдено, %: С 62,75; Н 7,99;  
N 4,2.

Пример 3. Получение диметила-  
мида 4-(1-этоксаминобутилен)-3,5-  
циклогександионкарбоновой кислоты



соединение 1,80

А. К раствору 15,6 г циклогександикарбоновой кислоты при перемешивании прикапывают 18,4 мл диметилкарба-  
моилхлорида и затем перемешивают в  
течение 12 ч при комнатной температу-  
ре и 2 ч при температуре кипения с  
обратным холодильником. После охлаж-  
дения реакционную смесь растворяют  
в 400 мл этилацетата, органическую  
фазу промывают четыре раза рассолом,  
высушивают над сульфатом магния и  
концентрируют. Остаток состоит из  
13,2 г сырого диметиламида 3-(N,N-ди-  
метилкарбамоил)-5-оксо-циклогекс-(3)-  
ен-карбоновой кислоты. Его растворя-  
ют в 300 мл тетрагидрофурана, смеши-  
вают с 8 мл концентрированной соляной  
кислоты и перемешивают 2 ч при кома-  
натной температуре. Реакционную смесь  
промывают рассолом, сушат над сульфа-  
том магния и концентрируют. Остаются  
13,2 г диметиламида 3,5-циклогексан-  
дион-карбоновой кислоты в виде смоло-  
образного вещества, которое после  
очистки путем хроматографии с помощью  
смеси гексана с эфиром при использо-  
вании колонны с силикагелем становит-  
ся кристаллическим. Т.пл. 152-155°C.  
Выход 72% от теории.

Б. 13,2 г диметиламида 3,5-цикло-  
гександион-карбоновой кислоты вместе  
с 6,9 мл пиридина растворяют в 100 мл  
этиленхлорида. Затем при перемешива-  
нии к этому раствору прикапывают  
8,5 мл хлорангидрида масляной кисло-  
ты, что вызывает слегка экзотермичес-  
кую реакцию. Образующуюся желтого  
цвета суспензию перемешивают 14 ч при  
комнатной температуре, затем промыва-  
ют 1 н. соляной кислотой и рассолом,  
сушат над сульфатом магния и концен-  
трируют. Остаток растворяют в 100 мл

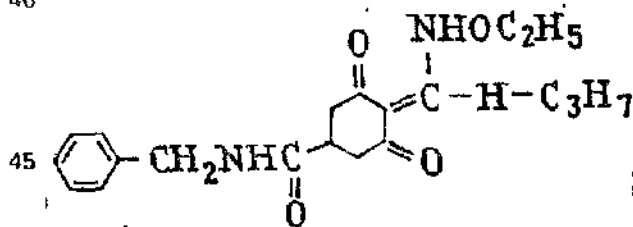
дихлорэтана и вместе с 0,5 г 4-диме-  
тиламинопиридина и 0,1 мл хлорангид-  
рида масляной кислоты кипятят с об-  
ратным холодильником в течение 2 ч.  
Реакционную смесь охлаждают, промыва-  
ют 20 мл 1 н. насыщенной хлоридом  
натрия соляной кислоты, сушат над сульфа-  
том магния и концентрируют. Остаток очи-  
щают хроматографией на колонке с си-  
ликагелем с помощью этилацетата в  
качестве растворителя. Получают 7,8 г  
диметиламида 4-бутирил-3,5-циклогек-  
сандион-карбоновой кислоты в виде  
светлого масла, выход 56% от теории.

В. Смесь 4,3 г полученного диме-  
тиламида 4-бутирил-3-циклогександион-  
карбоновой кислоты, 1,9 г этоксиамин-  
гидрохлорида, 1,4 г карбоната калия  
в 50 мл хлороформа и 5 мл метанола  
перемешивают в течение 24 ч при ком-  
натной температуре. Реакционную смесь  
промывают 1 н. соляной кислотой, су-  
шат над сульфатом магния и концентри-  
руют. Остаток представляет собой  
масло, которое очищают путем хрома-  
тографии на силикагеле с помощью эти-  
лацетата в качестве растворителя.  
Выпаривают растворитель, масло крис-  
таллизуется при стоянии. Получают  
2 г диметиламида 4-(1-этоксаминобу-  
тилен)-3,5-циклогександикарбоновой  
кислоты. Т.пл. 54-58°C, выход 40%  
от теории.

Расчитано, %: С 60,79; Н 9,45.

Найдено, %: С 60,60; Н 9,6.

Пример 4. Получение бензила-  
мида 4-(этоксаминобутилен)-3,5-  
циклогександион-карбоновой кислоты



соединение 1,96

А. Раствор 107 г 3,5-циклогексан-  
дион-карбоновой кислоты и 1 мл кон-  
центрированной серной кислоты в 400 мл  
метанола перемешивают в течение 3 ч  
при комнатной температуре. Добавляют  
400 мл эфира, после чего выпадает в  
виде кристаллов 3-метокси-5-оксоци-  
клогекс-3-ен-карбоновая кислота. За-  
тем отфильтровывают и высушивают в  
эксикаторе, получают 120 г продукта,  
выход 100%.

Б. 34 г 3-метокси-5-оксо-циклогекс-3-ен-карбоновой кислоты смешивают с 33 г N,N'-карбонилдимидазола и 300 мл дихлорэтана, полученную суспензию перемешивают в течение часа при комнатной температуре. Затем прикапывают 22 мл бензиламина и продолжают перемешивать еще 14 ч (в течение ночи) при комнатной температуре. Затем к реакционной смеси добавляют 1 н. соляную кислоту до pH 3-4. Органическую фазу отделяют, промывают рассолом, высушивают над сульфатом магния и концентрируют. Получают 43,6 г бензиламида 3-метокси-5-оксициклогекс-3-ен-карбоновой кислоты в виде светлого масла, 84% от теории.

В. 42 г этого бензиламида 3-метокси-5-оксициклогекс-3-ен-карбоновой кислоты растворяют в 500 мл тетрагидрофурана. Добавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл воды и перемешивают в течение 5 ч при комнатной температуре. Высушивают над молекулярными ситами, при этом выкристаллизовывается 16,6 г бензиламида 3,5-циклогександион-карбоновой кислоты. Затем концентрируют маточный раствор, выделяют 17,8 г, 70,4% от теории. Выход 34,4 г. Т.пл. 178-181°C.

Г. 29 г бензиламида 3,5-циклогександион-карбоновой кислоты, аналогично примеру 3 Б в этиленхлориде в присутствии небольшого количества пиридина обрабатывают хлорангидридом масляной кислоты. После обработки реакционной смеси выделяют бензиламид 4-бутирил-3,5-циклогександион-карбоновой кислоты в виде воскообразной массы, которая кристаллизуется из смеси эфира с гексаном. Выход 15 г, 41% от теории. Т.пл. 126-128°C.

Д. 6 г бензиламида 4-бутирил-3,5-циклогександион-карбоновой кислоты согласно примеру 3 В в хлороформе в присутствии карбоната калия вводят во взаимодействие с этоксиамин-гидрохлоридом. После обработки реакционной смеси получают 2,3 г, 34% от теории, бензиламида 4-(1-этокси-амино-бутилен)-3,5-циклогександион-карбоновой кислоты в кристаллической форме. Т.пл. 88-90°C.

Рассчитано, %: С 67,0; Н 7,3; N 7,8.

Найдено, %: С 67,3; Н 7,4; N 7,3.

По аналогии с этими примерами получают соединения, указанные в табл.1..

Вещества, используемые в качестве исходных - производные циклогександион-карбоновой кислоты формулы II, получают путем гидрирования 3,5-диоксибензойной кислоты с помощью водорода и никеля Ренея и последующей этерификации или аминирования кислотного остатка.

Причем кето-группу при известных условиях защищают, например в виде простого еноло-эфира или в виде енамина.

Производные 3,5-диоксибензойной кислоты можно гидрировать с помощью водорода и никеля Ренея.

Соединения формулы I могут быть использованы в неизменной форме или переработаны, например, в эмульгируемые концентраты, непосредственно разбрызгиваемые или разбавляемые растворы, разбавленные эмульсии, смачивающиеся порошки, растворимые порошки, препараты для опыливания грануляты, также капсулы, например, в полимерных веществах.

Их готовят в следующем соотношении, %:

Эмульгируемые концентраты	
Биологически активное вещество	1-20, предпочтительно 5-10
Поверхностно-активное средство	5-30, предпочтительно 10-20
Жидкий носитель	50-94, предпочтительно 70-85
Препараты для опыливания	
Биологически активное вещество	0,1-10, предпочтительно 0,1-1
Твердый носитель	99,9-90, предпочтительно 99,9-89
Суспендируемые концентраты	
Биологически активное вещество	5-85, предпочтительно 10-50
Вода	94-25, предпочтительно 90-30
Поверхностно-активное средство	1-40, предпочтительно 2-30

Смачивающиеся порошки					Простой полиглицоловый эфир касторового масла (36 моль этиленоксида)	4	4
Биологически активное вещество	0,5-90, предпочтительно 1-80	5			Циклогексанон	30	10
Поверхностно-активное средство	0,5-20, предпочтительно 1-15				Смесь ксилолов	50	79
Твердый носитель	5-95, предпочтительно 15-90	10			Из этого концентрата можно приготовить эмульсии любой желательной концентрации путем разбавления водой, %:		
Грануляторы					в) Препарат для опыливания	а	б
Биологически активное вещество	0,5-30, предпочтительно 3-15	15			Биологически активное вещество	0,1	1
Твердый носитель	99,5-70, предпочтительно 97-85				Тальк	99,9	-
Пример 5. Примеры формулирования биологически активных веществ формулы I, %вес. %:					Каолин	-	99
а) Смачивающийся порошок	а	б	в		Получают готовые к употреблению препараты для опыливания тем, что биологически активное вещество смешивают с носителем и размалывают на пригодной мельнице, %:		
Биологически активное вещество	20	60	0,5	25	г) Экструдированный гранулят	а	б
Лигнинсульфонат натрия	5	5	5		Биологически активное вещество	10	1
Лаурилсульфат натрия	3	-	-	30	Лигнинсульфонат натрия	2	2
Диизобутилнафталинсульфонат натрия	-	6	6		Карбоксиметилцеллюлоза	1	1
Октилфенолполиэтиленгликолевый эфир (7-8 моль этиленоксида)	-	2	2	35	Каолин	87	96
Высокодисперсная кремневая кислота	5	27	27	40	Биологически активное вещество смешивают с добавками, размалывают и увлажняют водой. Эту смесь экструдировать и затем высушивают в токе воздуха, %:		
Каолин	67	-	-		д) Гранулят в оболочке		
Хлорид натрия	-	-	59,5		Биологически активное вещество	3	
Биологически активное вещество хорошо смешивается с добавками и хорошо размалывается в пригодной мельнице. Получают смачивающиеся порошки, которые могут разбавляться водой до суспензий любой желательной концентрации, %:					Полиэтиленгликоль (м.в. 200)	3	
б) Эмульгируемый концентрат	а	б		50	Каолин	94	
Биологически активное вещество	10	1			Тонко размолотое биологически активное вещество в смесителе равномерно наносят на увлажненный полиэтиленгликолем каолин. Таким образом получают не содержащие пыли грануляты в оболочке, %:		
Октилфенолполиэтиленгликолевый эфир (4-5 моль этиленоксида)	3	3		55	е) Суспендируемый концентрат	а	б
Додецилбензолсульфонат кальция	3	3			Биологически активное вещество	40	5
					Этиленгликоль	10	10
					Нонилфенолполиэтиленгликолевый эфир (15 моль этиленоксида)	6	1
					Лигнинсульфонат натрия	10	5

Карбоксиметилцеллюлоза	1	1	
37%-ный водный раствор формальдегида	0,2	0,2	5
Силиконовое масло в виде 75%-ной водной эмульсии	0,8	0,8	
Вода.	32	77	10

Тонко размолотое биологически активное вещество тщательно смешивают с добавками. Таким образом получают суспендируемый концентрат, из которого путем разбавления водой получают суспензии любой желательной концентрации, %:

ж) Солевой раствор Биологически активное вещество	5	20
Изопропиламин	1	
Октилфенолполиэтиленгликолевый эфир (78 моль этиленоксида)	3	
Вода	91	25

Пример 6. Гербицидное действие до прорастания растений.

В теплице семена растений высевают в цветочные горшки диаметром 11 см. Затем поверхность почвы обрабатывают водной эмульсией биологически активного вещества. Используют концентрацию 4 кг биологически активного вещества на гектар. Горшки выдерживают в теплице при 22-25°C и относительной влажности воздуха 50-70%. Через 3 недели оценивают действие веществ на испытуемые растения по следующему схеме: 1 растения не проросли или полностью погибли; 2-3 очень сильное действие; 4-6 среднее действие; 7-8 слабое действие; 9 никакого действия (как и необработанный контроль).

Результаты приведены в табл.2.

Пример 7. Гербицидное действие при применении биологически активных веществ после прорастания растений.

Различные культурные растения и сорняки выращивают из семян в горшках в теплице до тех пор, пока они не достигнут стадии 4-6 листьев. Затем растения опрыскивают водными эмульсиями биологически активного вещества (полученного из 25%-ного эмульгируемого концентрата) в дозе 4 кг/га. Обработанные растения выдерживают в оп-

тимальных условиях освещения, регулярной поливки при 22-25°C и относительной влажности воздуха 50-70%. Оценку опыта проводят через 15 дней после обработки по указанной оценочной схеме. Результаты приведены в табл.3.

Пример 8. Подавление вегетативного роста в сое.

Пластиковые горшки диаметром 11 см заполняют смесью торфа с землей и песком (6:3:1) и выращивают 7 соевых растений сорта Williams. Через 15 дней после посева осуществляют нанесение эмульгируемого концентрата биологически активного вещества при норме расхода 0,5 и 1,5 кг/га и расходе воды 500 л/га. Оценку осуществляют через 14 дней после нанесения.

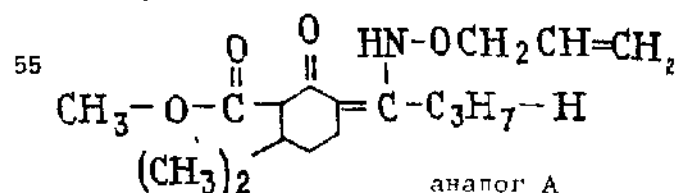
Обработанные растения по сравнению с необработанными контрольными вырастают меньше и компактнее, но без заметного уменьшения благодаря этому веса растений. Обработанным растениям нужно меньше пространства, однако они дают по количеству такой же урожай, что положительно сказывается на урожайности площади.

Результаты представлены в табл.4.

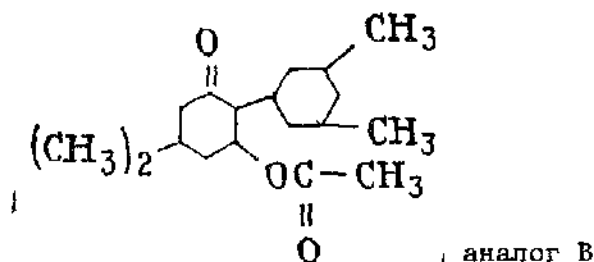
Пример 9. Подавление роста в случае зерновых.

В пластмассовые чашки со стерилизованной землей в теплице высевает виды зерновых *Hordeum vulgare* (ячмень двурядный) и *Secale* (ядровая рожь) и орошают по необходимости. Побеги через 21 день после посева опрыскивают водным бульоном с биологически активным веществом формулы I. Количество биологически активного вещества 10 г/га. Через 21 день после нанесения оценивают рост зерновых. Обработанные растения по сравнению с необработанными контрольными показывают снижение нового прироста (60-90% контроля), а также частично увеличение диаметра стебля (табл.5).

Сравнение по биологическому действию проводят со структурными аналогами 2-(1-аллилксиаминобутилиден)-5,5-диметил-4-метоксикарбонил-циклогексан-1,3-дион формулы



и 5,5-диметил-2-(3,5-диметилфенил)-циклогекс-1-ен-1-ол-3-он-ацетат формулы



Испытуемые вещества перерабатывают до 10%-ного эмульсионного концентрата следующего состава, %

Биологически активное вещество	10
Октилфенолполиэтиленгликолевый простой эфир с 4-5 моль этиленоксида	3
Додецилбензолсульфонат кальция	3
Простой полигликолевый эфир касторового масла с 36-10 моль этиленоксида	4
Циклогексалон	30
Смесь ксилолов	50

Из этого концентрата путем разбавления водой готовят эмульсии, куда затем вносят биологически активное вещество нужной концентрации.

Данные по токсичности ( $LD_{50}$  перорально для крыс), мг/кг: 1,13-1-карбоксил-4-(1-оксибутилен-1-ил-1)-циклогексан-3,5-дион 3460, 1,39-1-этоксикарбонил-4-(1-циклопропил-1-оксиметилен)-циклогексан-3,5-дион 3290; 1,41-1-карбоксил-4-(1-циклопропил-1-оксиметилен)-циклогексан-3,5-дион 3150; 2,53-1-диметиламида-4-(1-3-хлораллилоксиамино-пропилен-1)-циклогексан-3,5-дион 3300.

Подавление вегетативного роста у сои.

Пластмассовые горшки диаметром 11 см заполняют смесью торф-земля-песок (6:3:1) и в них выращивают 7 соевых растений сорта Williams. Через 15 дней осуществляют нанесение с помощью эмульгируемого концентрата биологически активного вещества при норме расхода 0,5-1,5 кг/га и воды 500 л/га. Данные представлены в табл.6.

Подавление роста в теплице.

В горшки диаметром 12 см заполняют садовой землей, высевают растения *Avena Sativa*, *Leforia italica*, *Sinapis alba*, *Lolium perenne*, *Solanum Lycopersicum*, *Hellaria media* и *Phasodus vulgaris*. После двухнедельного прорастания их опрыскивают эмульсией испытуемого биологически активного вещества при норме расхода 4 кг/га. Тест оценивают через 2 недели после обработки. Результаты представлены в табл.7.

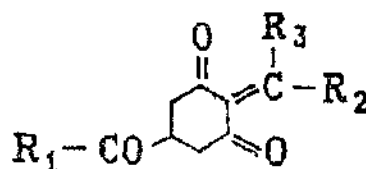
Содержащие биологически активное вещества формулы I и при необходимости твердую или жидкую добавку средства, композиции или составы готовят, например, путем тщательного смешения и/или размалывания биологически активных веществ с наполнителями, например с растворителями.

Формы применения могут быть разбавлены до содержания биологически активного вещества 0,001%. Нормы расхода 0,001-10 кг/га.

Таким образом, предложенный способ позволяет получать производные циклогександионкарбоновой кислоты, обладающие гербицидной и росторегулирующей активностью и низкой токсичностью.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения производных циклогександионкарбоновой кислоты общей формулы I

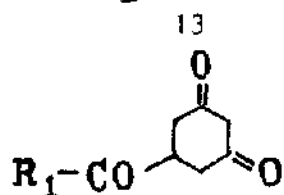


где  $R_1$  =  $OC_1-C_4$ -алкил, гидроксигруппа, амино, ди( $C_1-C_4$ )-алкиламино, группы бензиламино, метил(нетокси)амино, пирролидино;

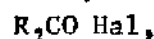
$R_2$  =  $C_3-C_6$ -циклоалкил,  $C_1-C_5$ -алкил-н, изобутил,

$R_3$  = гидроксигруппа, этоксимино, замещенная хлором или незамещенная аллилоксимино,

отличающийся тем, что производное 3,5-циклогександионкарбоновой кислоты общей формулы II



где  $R_1$  имеет указанные значения, подвергают взаимодействию с галогенгидридом общей формулы III



где  $R_2$  имеет указанные значения, в среде инертного органического растворителя в присутствии основания в качестве связывающего кислоту веще-

1400503

14

ства с получением продукта общей формулы I, где  $R_1$  и  $R_2$  имеют указанные значения, а  $R_3$  - OH-группа, который при необходимости подвергают взаимодействию с гидроксиламином общей формулы IV



где  $R_3$  - группы этокси и 3-хлораллил-локси, при температуре кипения реакционной смеси в среде инертного органического растворителя в присутствии водоотнимающих средств..





Т а б л и ц а 1




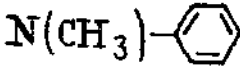
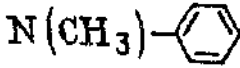
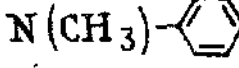
N <sub>o</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Физ. данные
1,01	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	Т.пл. 49-51°
1,02	OC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	Т.пл. 43-44°
1,03	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	Т.пл. 98-100°
1,04	OC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4991
1,05	OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	Т.пл. 39-40°
1,06	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	Т.пл. 76-77°
1,08	OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	Т.пл. 49-50°
1,09	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	Т.пл. 51-52°
1,10	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4960
1,11	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	Т.пл. 55-56°
1,12	OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	Т.пл. 98-99°
1,13	OH	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	OH	Т.пл. 120-135°
1,14	OCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	OH	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5685
1,15	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	OH	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5060
1,16	OC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	OH	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5020
1,17	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	OH	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,4998
1,18	OC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	OH	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4930
1,19	OCH <sub>2</sub> CN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	OH	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4907
1,20	OCH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	OH	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4893



N <sub>o</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Физ. данные
1,21	ОН	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ОН	Т.пл. 136-138°
1,22	ОСН <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ОН	ОН	Т.пл. 110°
1,23	ОС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ОН	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4898
1,24	ОС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	ОН	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4943
1,25	ОС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ОН	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4803
1,26	ОС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -n	ОН	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4803
1,27	ОС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -n	ОН	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4803
1,28	ОС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -n	ОН	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4773
1,29	ОС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -n	ОН	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4650
1,30	ОС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ОН	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5035
1,31	ОС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ОН	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5357
1,32	ОН	CH <sub>3</sub>	ОН	Т.пл. 139-141°
1,33	ОСН <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ОН	Т.пл. 77-78°
1,34	ОС(CH <sub>3</sub> )	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	ОН	Т.пл. 67-69°
1,35	ОС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	Циклопропил	ОН	Т.пл. 35-56°
1,36	ОСН <sub>3</sub>	Циклопропил	ОН	Т.пл. 60-64°
1,37	ОН	Циклопропил	ОН	Т.пл. 142-146°
1,38	ОСН <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ОН	Т.пл. 95-96°
1,39	ОС <sub>2</sub> Н <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ОН	Т.пл. 74-75°
1,40	NH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	ОН	Т.пл. 167-168°
1,41	NH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ОН	Т.пл. 188-191°
1,42	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	ОН	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5290
1,43	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ОН	Т.пл. 71-72°
1,44	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> изо	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ОН	Т.пл. 126-128°
1,45	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> изо	CH <sub>3</sub>	ОН	Т.пл. 153-155°
1,46	Бензиламино	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	ОН	
1,47	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Циклопропил	ОН	Т.пл. 109-112°
1,48	Бензиламино	Циклопропил	ОН	Т.пл. 130-144°

N <sub>0</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Физ. данные
1,49	Анилино	Циклопропил	ОН	Т.пл. 162-163°
1,50	N(CH <sub>3</sub> )OCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	ОН	Масло
1,51	N(CH <sub>3</sub> )OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ОН	Масло
1,52	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п		Масло
1,53	NHCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	ОН	Т.пл. 157-159°
1,54	N-Метиланилино	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	ОН	Масло
1,55	NHC <sub>6</sub> H <sub>13</sub> H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	ОН	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5216
1,56	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	ОН	
1,57	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1-Метилциклопропил	ОН	Т.пл. 123-127°
1,58	Анилин	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	ОН	Т.пл. 145-149°
1,59	Анилин	CH <sub>3</sub>	ОН	
1,60	Пирролидино	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	ОН	
1,61	N(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	ОН	Т.пл. 61-67°
1,62	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Циклобутил	ОН	Т.пл. 76-78°
1,63	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -п	ОН	Т.пл. 70-72°
1,64	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Циклобутил	ОН	Т.пл. 76-78°
1,65	NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SCCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	ОН	
1,66	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ОН	Т.пл. 89-91°
1,67	OCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5100
1,68	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5002
1,69	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,5112
1,70	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -изо	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,4929
1,71	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -изо	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>27</sup> 1,4989
1,72	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -изо	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5003
1,73	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -изо	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5088
1,74	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> 1,5077
1,75	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -п	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> H	

N <sub>0</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Физ. данные
1,76	OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> H	
1,77	NH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Т.пл. 127-129°
1,78	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Т.пл. 54-58°
1,79	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	Т.пл. 59-65°
1,80	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -изо	CH <sub>3</sub>	Т.пл. 103-105°
1,81	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> изо	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Т.пл. 88-90°
1,82	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> изо	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>3</sub>	Т.пл. 137-138°
1,83	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> изо	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Т.пл. 100-102°
1,84	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> изо	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C≡CH	Т.пл. 78-81°
1,85	NHCH <sub>2</sub> - 	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Т.пл. 88-90°
1,86	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>30</sup> 1,5077
1,87	N(CH <sub>3</sub> )OCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5122
1,88	N(CH <sub>3</sub> )OCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Масло
1,89	N(CH <sub>3</sub> )OCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>2</sub> CH=CHCl	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5021
1,90	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Т.кип. 45-52
1,91	NH- 	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Воск
1,92	NH- 	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Т.пл. 94-96°
1,93	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Т.пл. 61-67°
1,94	NH- 	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Т.пл. 118-120°
1,95	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Т.пл. 73-76°
1,97	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Т.пл. 73-76°
1,96	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Т.пл. 64-66°
1,99	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> п	Т.пл. 67-70°
2,0	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> п.	Т.пл. 65-68°

$N_0$	$R_1$	$R_2$	$R_3$	Физ. данные
2,01	$N(CH_3)_2$	$C_2H_5$	$C_4H_9H$	Т.пл. 59-63°
2,02	$N(CH_3)_2$	$C_2H_5$	$CH_2CH=CH_2$	Т.пл. 82-83°
2,03	$N(CH_3)_2$	$C_6H_{13}, n$	$C_2H_5$	Масло
2,04	$N(CH_3)_2$	$C_5H_{11}, n$	$CH_2CH=CH_2$	Т.пл. 64-66°
2,05	$N$ 	$C_3H_7, n$	$C_2H_5$	Т.пл. 77-85° Воск
2,06	$N$ 	$C_2H_5$	$CH_2-CH=CH_2$	Т.пл. 70-72°
2,07	$N$ 	$C_2H_5$	$C_2H_5$	Т.пл. 58-60°
2,08	$NHCH_3$	$C_3H_7, n$	$C_2H_5$	Т.пл. 138-140°
2,09	$N(CH_3)_2$	$C_2H_5$	$CH_2CH=CHCl$	Т.пл. 69-73°
2,10	$NHCH_3$	$C_3H_7, n$	$CH_3$	Т.пл. 139-141°
2,11	$N(CH_3)-$ 	$C_3H_7, n$	$CH_2CH=CH_2$	Т.пл. 52-56°
2,12	$N(CH_3)-$ 	$C_3H_7, n$	$C_2H_5$	Т.пл. 93-95°
2,13	$N(C_2H_5)_2$	$C_2H_5$	$C_2H_5$	Т.пл. 90-93°
2,14	$N(CH_2CH=CH_2)_2$	$C_3H_7, n$	$CH_2CH=CH_2$	Масло
2,15	$N(CH_2CH=CH_2)_2$	$C_3H_7, n$	$CH_2CH=CHCl$	"
2,16	$N(CH_3)_2$	$C_3H_7, n$	$C_4H_9$ -изо	"
2,17	$N(CH_3)-$ 	$C_3H_7, n$	$C_4H_9$ -изо	"

Т а б л и ц а 2

Биологически активное вещество	Растения			
	<i>Avena sativa</i>	<i>Setaria italica</i>	<i>Sinapis alba</i>	<i>Stellaria media</i>
2,37	1	1	9	9
2,47	1	1	9	9
2,61	1	1	9	9
2,63	3	1	9	9
2,64	1	2	8	8
2,3	1	1	8	9
2,9	1	1	8	9
3,20	2	2	9	9
2,22	1	1	9	9
2,27	2	1	9	9
2,38	1	2	9	9
2,41	2	2	8	8
2,46	1	1	9	9
Аналог А	1	2	5	6
Аналог В	2	2	6	6

Т а б л и ц а 3

Биологически активное вещество	Растения						
	<i>Avena sativa</i>	<i>Setaria italica</i>	<i>Lolium perenne</i>	<i>Solanum lycopersicum</i>	<i>Sinapis alba</i>	<i>Stellaria media</i>	<i>Phaseolus vulgaris</i>
1,93	1	2	2	9	8	8	7
2,03	2	4	2	4	6	8	9
2,17	1	2	2	7	7	8	9
1,79	1	2	1	7	8	8	9
1,81	1	2	2	9	9	9	9

Биологически активное вещество	Растения						
	<i>Avena sativa</i>	<i>Setaria italica</i>	<i>Lolium perenne</i>	<i>Solanum lycopersicum</i>	<i>Sinapis alba</i>	<i>Stellaria media</i>	<i>Phaseolus vulgaris</i>
1,85	2	2	1	8	8	9	8
1,94	1	1	1	7	8	8	9
1,97	1	1	2	8	7	8	7
2,02	1	1	1	7	7	9	7
A	2	1	2	8	6	6	9
B	1	2	3	6	7	6	8

Т а б л и ц а 4

Соединение	Норма расхода, г/га	Длина, %	Вес, %	Соотношение % длины: % веса
1,78	1000	88	7	1,20
1,81	1000	91	68	1,35
1,86	1000	93	70	1,32
1,94	1000	90	78	1,15
1,97	1000	92	74	1,26
2,02	1000	93	81	1,14
Контроль	—	100	100	1,00
Аналог А	500	97	93	1,04
	1500	— *	—	—
Аналог В	500	101	99	1,02
	1500	— *	—	—

\* Растения после обработки показывают сильные фитотоксические симптомы, опыт прерывают.

Т а б л и ц а 5

Соединения	Норма расхода, г/га	Ячмень			Пшеница		
		диаметр стебля, %	сухой вес растений, %	новый рост после обработки, %	диаметр стебля, %	сухой вес растений, %	новый рост после обработки, %
1,35	300	106	63	72	92	88	82
	1000	110	65	45	104	70	47
	3000	114	63	17	112	66	8
1,36	300	100	82	78	109	100	84
	1000	114	66	53	109	84	58
	3000	129	57	2	130	64	6

Т а б л и ц а 6

Соединения	Норма расхода, кг/га	Длина, %	Вес, %	Соотношение длина:вес
1,35	1000	46	91	1,95
1,36	500	100	95	1,05
	1300	97	57	1,70
Контроль	-	100	100	1,00
Аналог А	500	97	93	-
	1500	- *	-	-
Аналог В	500	100	99	1,02
	1500	x -	-	-

\* Растения после обработки показывают сильные фитотоксические симптомы, опыт прерывают.

Т а б л и ц а 7

Растения	Рост растений, %, после обработки соединением			
	контроль	1,47	аналог А	аналог В
<i>Avena sativa</i>	100	63	98	90
<i>Letaria italica</i>	100	63	95	93
<i>Lolium perenne</i>	100	87	100	95
<i>Solanum lycopersicum</i>	100	38	-*	-*
<i>Sinapsis alba</i>	100	38	80*	75*
<i>Stellaria media</i>	100	63	85*	80*
<i>Phascolus vulgaris</i>	100	13	-*	-*

\* Растения показывают сильные фитотоксические симптомы и часть растений погибло. Аналоги А и В сильно фитотоксичны.

Редактор О.Спесивых      Составитель В.Одинцова  
Техред Л.Сердюкова      Корректор М.Поже

Заказ 2680/58      Тираж 370      Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4