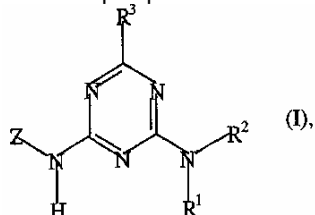


Винахід стосується нових заміщених тієноциклоалк(ен)іламіно-1,3,5-триазинів, способу їх одержання, включаючи нові проміжні продукти, і їх застосуванню у якості гербіцидів.

Ряд заміщених тієнілалкіламіно-1,3,5-триазинів уже відомий з (патентної) літератури (див. міжнародні заявки WO-A-98/15537, WO-A-98/15539, заявку на патент Німеччини DE-A-19744232). Ці сполуки, однак, дотепер не придбали ніякого особливого значення. Заміщені тієноциклоалк(ен)іламіно-1,3,5-триазини дотепер взагалі не відомі.

Тепер отримані нові заміщені тієноциклоалк(ен)іламіно-1,3,5-триазини загальні формули (I)



в якій

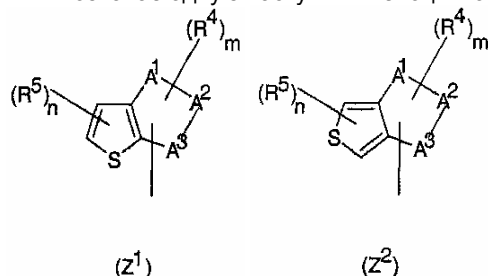
R¹ означає водень або заміщений, при необхідності, алкіл,

R² означає водень, форміл або заміщений, при необхідності, при потребі, алкіл, алкілкарбоніл, апкоксикарбоніл або алкіламінокарбоніл,

або група N(R¹R²) також означає діалкіламіноалкіліденамін,

R³ означає водень, галоген, заміщений, при необхідності, алкіл, заміщений, при необхідності, при потребі, алкілкарбоніл, апкоксикарбоніл, алкокси, алкілтіо, алкілсульфініл або алкілсульфоніл, заміщений, при необхідності, при потребі, алкеніл або алкініл, або заміщений, при необхідності, циклоалкіл, і

Z означає одну з наступних тієноциклоалк(ен)ільних груп



де

m означає числа 0, 1, 2, 3 або 4,

n означає числа 0, 1 або 2,

A¹ означає O (кисень), S (сірку), -CO-, -CS- або алкандііл (алкілен),

A² означає O (кисень), S (сірку), -CO-, -CS- або алкандііл (алкілен),

A³ означає O (кисень), S (сірку), -CO-, -CS- або алкандііл (алкілен),

- за умови, що, принаймні, одна з груп A¹, A², A³ означає алкандііл і дві сусідні групи не являють собою одночасно S або O,

R⁴ означає аміногрупу, ціаногрупу, карбамоїл, тіокарбамоїл, форміл, галоген або заміщений, при необхідності, при потребі, алкіл, алкілкарбоніл, алкокси, алкоксикарбоніл, алкілтіо, алкілсульфініл, алкілсульфоніл, алкіламіногрупу, діалкіаміногрупу,

алкілкарбоніламіногрупу, алкоксикарбоніламіногрупу, алкілсульфоніламіногрупу, алкеніл, алкініл, алкенілкарбоніл, алкінілкарбоніл, арил, арилкарбоніл або аралкіл, і

R⁵ означає нітрогрупу, аміногрупу, ціаногрупу, карбамоїл, тіокарбамоїл, форміл, галоген або заміщений, при необхідності, при потребі, алкіл, алкілкарбоніл, алкокси, алкоксикарбоніл, алкілтіо, алкілсульфініл, алкілсульфоніл, алкіламіногрупу, діалкіламіногрупу, алкілкарбоніламіногрупу, алкоксикарбоніламіногрупу, алкілсульфоніламіногрупу, алкеніл, алкініл, алкенілкарбоніл, алкінілкарбоніл, арил, арилкарбоніл або аралкіл.

Насичені або ненасичені вуглеводневі групи, такі як алкіл, алкандііл, алкеніл або алкініл є - також у сполуці з гетероатомами, як у випадку алкоксиду - відповідно, по можливості, при потребі, лінійними або розгалуженими.

Заміщені, при необхідності, залишки можуть бути однократно або багаторазово заміщеними, причому при багаторазовому заміщенні замісники можуть бути однаковими або різними.

Переважні замісники або значення присутніх залишків, наведених вище і надалі формул, визначені нижче.

m означає, переважно, числа 0, 1 або 2.

A¹ означає, переважно, O (кисень), S (сірку), -CO-, -CS- або алкандііл (алкілен) з 1-3 атомами вуглецю.

A² означає, переважно, O (кисень), S (сірку), -CO-, -CS- або алкандііл (алкілен) з 1-3 атомами вуглецю.

A³ означає, переважно, O (кисень), S (сірку), -CO-, -CS- або алкандііл (алкшн) з 1-3 атомами вуглецю.

У випадку переважних сполук, принаймні, одна з груп A¹, A², A³ означає алкандііл з 1-3 атомами вуглецю, а дві сусідні групи не являють собою одночасно S або O.

R¹ означає, переважно, водень або алкіл з 1-6 атомами вуглецю, заміщений, при необхідності, ціаногрупою, галогеном або алкоксилем з 1-4 атомами вуглецю.

R² означає, переважно, водень, форміл або заміщений, при необхідності, при потребі, ціаногрупою, галогеном або алкоксилем з 1-4 атомами вуглецю алкіл, алкілкарбоніл, алкоксикарбоніл або алкіламінокарбоніл, що містять, відповідно, від 1 до 6 атомів вуглецю в алкільній групі.

Група N(R¹R²) означає, переважно, також діалкіламіноалкіліденамінну групу з, відповідно, до 4 атомами вуглецю в алкільній групі або алкіліденовій групі,

R³ означає, переважно, водень, галоген, алкіл з 1-6 атомами вуглецю, заміщений, при необхідності, ціаногрупою, галогеном, гідроксигрупою, алкоксил з 1-4 атомами або вуглецю алкілтіогрупою з 1-4 атомами вуглецю; заміщені, при необхідності, при потребі, ціаногрупою, галогеном або алкоксил з 1-4 атомами вуглецю алкілкарбоніл, алкоксикарбоніл, алкоксил, алкілтіогрупу, алкілсульфініл або алкілсульфоніл, що містять, відповідно, від 1 до 6 атомів вуглецю в алкільній групі; алкеніл або алкініл, що містять, відповідно, від 2 до 6 атомів вуглецю, при необхідності, при потребі, заміщені галогеном; або циклоалкіл з 3-6 атомами вуглецю, при необхідності, заміщений ціаногрупою, галогеном або алкілом з 1-4 атомами вуглецю.

R⁴ означає, переважно, аміногрупу, ціаногрупу, карбамоїл, тіокарбамоїл, форміл, галоген або заміщені, при необхідності, при потребі, ціаногрупою, галогеном або алкоксигрупою з 1-4 атомами вуглецю алкіл, алкілкарбоніл, алкоксил, алкоксикарбоніл, алкілтіогрупу, алкілсульфініл, алкілсульфоніл, алкіламіногрупу, діалкіламіногрупу, алкілкарбоніламіногрупу, алкоксикарбоніламіногрупу або алкілсульфоніламіногрупу, що містять, відповідно, від 1 до 6 атомів вуглецю в алкільній групі; заміщені, при необхідності, по мері потреби, ціаногрупою або галогеном алкеніл, алкініл, алкенілкарбоніл або алкінілкарбоніл, що містять, відповідно, від 2 до 6 атомів вуглецю в алкенільній або алкінільній групі; або заміщені, при необхідності, при потребі, нітрогрупою, ціаногрупою, галогеном, алкілом з 1-4 атомами вуглецю, галогеналкілом з 1-4 атомами вуглецю, алкоксил з 1-4 атомами вуглецю, галогеналкоксил з 1-4 атомами або вуглецю алкоксикарбонілом з 1-4 атомами вуглецю арил, арилкарбоніл або аралкіл, що містять, відповідно, 6 або 10 атомів вуглецю в арильній групі і, при необхідності, з 1-4 атомами вуглецю в алкільній частини.

R⁵ означає, переважно, нітрогрупу, аміногрупу, ціаногрупу, карбамоїл, тіокарбамоїл, форміл, галоген; заміщені, при необхідності, при потребі, ціаногрупою, галогеном або алкоксигрупою з 1-4 атомами вуглецю алкіл, алкілкарбоніл, алкоксил, алкоксикарбоніл, алкілтіогрупу, алкілсульфініл, алкілсульфоніл, алкіламіногрупу, діалкіламіногрупу, алкілкарбоніламіногрупу, алкоксикарбоніламіногрупу або алкілсульфоніламіногрупу, що містять, відповідно, від 1 до 6 атомів вуглецю в алкільній групі; заміщені, при необхідності, при потребі, ціаногрупою або галогеном алкеніл, алкініл, алкенілкарбоніл або алкінілкарбоніл, що містять, відповідно, від 2 до 6 атомів вуглецю в алкенільній або алкінільній групі; або заміщені, при необхідності, при потребі, нітрогрупою, ціаногрупою, галогеном, алкілом з 1-4 атомами вуглецю, галогеналкілом з 1-4 атомами вуглецю, алкоксил з 1-4 атомами вуглецю, галогеналкоксил з 1-4 атомами або вуглецю алкоксикарбонілом з 1-4 атомами вуглецю арил, арилкарбоніл або аралкіл, що містять, відповідно, 6 або 10 атомів вуглецю в арильній групі і, при необхідності, з 1-4 атомами вуглецю в алкільній частини.

A¹ означає, особливо переважно, O (кисень), S (сірку), -CO-, -CS-, метилен, диметилен або триметилен.

A² означає, особливо переважно, O (кисень), S (сірку), -CO-, -CS-, метилен, диметилен або триметилен.

A³ означає, особливо переважно, O (кисень), S (сірку), -CO-, -CS-, метилен, диметилен або триметилен.

У випадку переважних сполук, принаймні, одна з груп A¹, A², A³ означає метилен, диметилен або триметилен, а дві сусідні групи не являють собою одночасно S або O.

R¹ означає, особливо переважно, водень або заміщені, при необхідності, при потребі, ціаногрупою, фтором, хлором, метоксигрупою або етоксигрупою метил, етил, n- або ізопропіл.

R² означає, особливо переважно, водень, форміл або заміщені, при необхідності, при потребі, ціаногрупою, фтором, хлором, метоксигрупою або етоксигрупою метил, етил, n- або ізопропіл, ацетил, пропіоніл, n- або ізобутироїл, метоксикарбоніл, етоксикарбоніл, n- або ізопропоксикарбоніл, метиламінокарбоніл, етиламінокарбоніл, n- або ізопропіламінокарбоніл.

Група N(R¹R²) означає, особливо переважно, також диметиламінометиленаміногрупу або діетиламінометиленаміногрупу.

R³ означає, особливо переважно, водень, фтор, хлор, бром; заміщений, при необхідності, при потребі, ціаногрупою, фтором, хлором, бромом, гідроксигрупою, метоксигрупою або етоксигрупою, n- або ізопропоксигрупою, метилтіогрупою, етилтіогрупою, n- або ізопропілтіогрупою метил, етил, n- або ізопропіл, n-, ізо- або втор-бутил; заміщені, при необхідності, при потребі, ціаногрупою, фтором, хлором, метоксигрупою або етоксигрупою ацетил, пропіоніл, n- або ізобутироїл, метоксикарбоніл, етоксикарбоніл, n- або ізопропоксикарбоніл, метокси, етокси, n- або ізопропокси, метилтіогрупу, етилтіогрупу, n- або ізопропілтіогрупу, метилсульфініл, етилсульфініл, n- або ізопропілсульфініл, метилсульфоніл, етилсульфоніл, n- або ізопропілсульфоніл; заміщені, при необхідності, при потребі, фтором, або хлором бромом етеніл, пропеніл, бутеніл, пропініл або бутиніл; або заміщені, при необхідності, при потребі, ціаногрупою, фтором, хлором, метилом або етилом циклопропіл, циклобутил, циклопентил або циклогексил.

R⁴ означає, особливо переважно, аміногрупу, ціаногрупу, карбамоїл, тіокарбамоїл, форміл, фтор, хлор, бром; заміщені, при необхідності, при потребі, ціаногрупою, фтором, хлором, метоксигрупою або етоксигрупою метил, етил, n- або ізопропіл, ацетил, пропіоніл, n- або ізобутироїл, метокси, етокси, n- або ізопропокси, метоксикарбоніл, етоксикарбоніл, n- або ізопропоксикарбоніл, метилтіогрупу, етилтіогрупу, n- або ізопропілтіогрупу, метилсульфініл, етилсульфініл, n- або ізопропілсульфініл, метилсульфоніл, етилсульфоніл, n- або ізопропілсульфоніл, метиламіногрупу, етиламіногрупу, n- або ізопропіламіногрупу, диметиламіногрупу, діетиламіногрупу, ацетиламіногрупу, пропіоніламіногрупу, n- або ізобутироїламіногрупу, метоксикарбоніламіногрупу, етоксикарбоніламіногрупу, n- або ізопропоксикарбоніламіногрупу, метилсульфоніламіногрупу, етилсульфоніламіногрупу, n- або ізопропілсульфоніламіногрупу; заміщені, при необхідності, при потребі, ціаногрупою, фтором, або хлором бромом етеніл, пропеніл, бутеніл, етиніл, пропініл, бутиніл, етеніл карбоніл, пропенілкарбоніл, бутенілкарбоніл, етинілкарбоніл, пропінілкарбоніл або бутинілкарбоніл; або заміщені, при необхідності, при потребі, нітрогрупою, ціаногрупою, фтором, хлором або бромом, метилом, етилом, n- або ізопропілом, n-, ізо-, втор- або трет-бутилом, трифторметилом, метоксилом, етоксилом, n- або ізопропоксилом, дифторметоксилом, трифторметоксилом, метоксикарбонілом, етоксикарбонілом, n- або ізопропоксикарбонілом феніл, бензоїл або бензил.

R⁵ означає, особливо переважно, нітрогрупу, аміногрупу, ціаногрупу, карбамоїл, тіокарбамоїл, форміл, фтор, хлор, бром; заміщені, при необхідності, при потребі, ціаногрупою, фтором, хлором, метоксигрупою або етоксигрупою метил, етил, n- або ізопропіл, ацетил, пропіоніл, n- або ізобутироїл, метокси, етокси, n-

або ізопропокси, метоксикарбоніл, етоксикарбоніл, н- або ізопропоксикарбоніл, метилтіогрупу, етилтіогрупу, н- або ізопропілтіогрупу, метилсульфініл, етилсульфініл, н- або ізопропілсульфініл, метилсульфоніл, етилсульфоніл, н- або ізопропілсульфоніл, метиламіногрупу, етиламіногрупу, н- або ізопропіламіногрупу, диметиламіногрупу, діетиламіногрупу, ацетиламіногрупу, пропіонаміногрупу, н- або ізобутироїламіногрупу, метоксикарбоніламіногрупу, етоксикарбоніламіногрупу, н- або ізопропоксикарбоніламіногрупу, метилсульфоніламіногрупу, етилсульфоніламіногрупу, н- або ізопропілсульфоніламіногрупу; заміщені, при необхідності, при потребі, ціаногрупою, фтором, або хлором бромом етеніл, пропеніл, бутеніл, етиніл, пропініл, бутиніл, етенілкарбоніл, пропенілкарбоніл, бутенілкарбоніл, етинілкарбоніл, пропінілкарбоніл або бутинілкарбоніл; або заміщені, при необхідності, при потребі, нітрогрупою, ціаногрупою, фтором, хлором або бромом, метилом, етилом, н- або ізопропілом, н-, ізо-, втор- або трет-бутилом, трифторметилом, метоксилом, етоксилом, н- або ізопропоксилом, дифторметоксилом, трифторметоксилом, метоксикарбонілом, етоксикарбонілом, н- або ізопропоксикарбонілом феніл, бензоїл або бензил.

A^1 означає, найбільше переважно, метилен або диметилен.

A^2 означає, зовсім найбільше переважно, метилен або диметилен.

A^3 означає, зовсім найбільше переважно, метилен або диметилен.

R^1 означає, зовсім найбільше переважно, водень.

R^2 означає, зовсім найбільше переважно, водень, форміл або заміщені, при необхідності, при потребі, фтором, хлором, метоксигрупою або етоксигрупою ацетил, пропіоніл, н- або ізобутироїл, метоксикарбоніл, етоксикарбоніл, н- або ізопропоксикарбоніл.

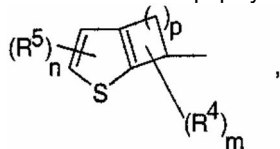
Група $N(R^1R^2)$ означає, зовсім найбільше переважно, також диметиламінометиленаміногрупу.

R^3 означає, зовсім найбільше переважно, заміщені, при необхідності, при потребі, фтором або хлором метил, етил, н- або ізопропіл.

R^4 означає, зовсім найбільше переважно, ціаногрупу, фтор, хлор, або бром заміщені, при необхідності, при потребі, фтором або хлором метил, етил, метокси або етокси.

R^5 означає, зовсім найбільше переважно, нітрогрупу, ціаногрупу, фтор, хлор, або бром заміщені, при необхідності, при потребі, фтором або хлором метил, етил, метокси або етокси.

У загальній формулі (I) Z означає, найбільше переважно,



причому

p означає 2, 3 або 4, а n, m, R^4 і R^5 визначені, як зазначено вище.

Вище наведені загальні або переважні значення залишків відносяться як до кінцевих продуктів формули (I), так і, відповідно, до тих, що можливі для одержання потрібних вихідних або проміжних продуктів. Ці визначення залишків можуть бути скомбіновані між собою, а також і між зазначеними переважними значеннями в будь-якому сполученні.

Переважний за винаходом є ті сполуки формули (I), при яких здійснюється комбінація зазначених вище як переважні значення.

Особливо переважними за винаходом є ті сполуки формули (I), при яких здійснюється комбінація зазначених вище приведених як особливо переважні значення.

Найбільш переважними за винаходом є ті сполуки формули (I), при яких здійснюється комбінація зазначених вище приведених у якості зовсім найбільш переважних значень.

Найбільш переважними за винаходом є ті сполуки формули (I), при яких Z має значення, зазначене вище як найбільш переважне.

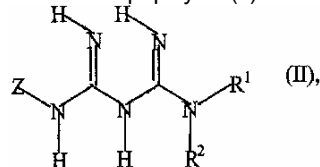
Насичені або ненасичені вуглеводневі залишки, такі як алкіл, алкандііл або алкеніл є - також і в сполучі з гетероатомами, як у випадку алкоксида, - загалом, по можливості, відповідно, лінійними або розгалуженими.

При необхідності, заміщені залишки можуть бути однократно або багаторазово заміщеними, причому при багаторазовому заміщенні замісники можуть бути однаковими або різними.

За винаходом сполуки загальної формули (I) містять, при необхідності, один асиметричний заміщений атом вуглецю і можуть тому існувати в різних енантіомерних (форми R і S конфігурацій) або діастереомерних формах. Винахід стосується як різних можливих окремих енантіомерних або стереоізомерних форм сполук загальної формули (I), так і сумішей цих ізомерних сполук.

Нові заміщені тісноциклоалк(ен)іламіно-1,3,5-триазили загальної формули (I) виявляють цікаві біологічні властивості. Вони відрізняються, зокрема, сильною гербіцидною активністю.

Одержують нові заміщені тісноциклоалк(ен)іламіно-1,3,5-триазили загальні формули (i), коли бігуаніди загальної формули (II)



в якій

R^1 , R^2 і Z мають вищевказані значення,

- і/або адукти з кислотами сполук загальної формули (II)

піддають взаємодії з алкоксикарбонільними сполуками загальної формули (III)

R^3 -CO-OR'

(III)

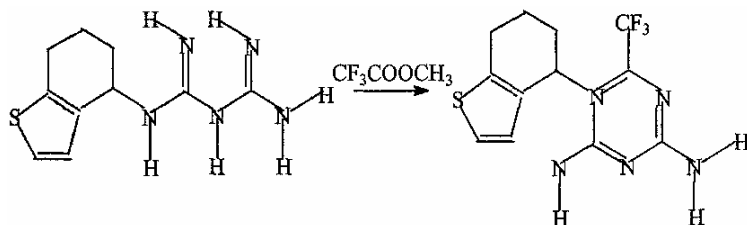
в якій

R^3 має вищевказане значення і R' означає алкіл,

при необхідності, у присутності допоміжного реагенту і, при необхідності, у присутності розріджувача і, при необхідності, в отриманих у такий спосіб сполуках загальної формули (I) у рамках визначених замісників проводять подальші перетворення стандартними методами.

Сполуки загальної формули (I) можуть бути перетворені стандартними методами в інші сполуки загальної формули (I) відповідно до вищевказаного визначення замісників, приміром, взаємодією сполук формули (I), у якій R^2 означає водень, з ацилюючим агентом, таким як, наприклад, ацетилхлорид, оцтовий ангідрид, пропіонілхлорид, пропіоновий ангідрид, метиловий ефір хлормурашиної кислоти або етиловий ефір хлормурашиної кислоти (при введенні в якості R^2 , наприклад, груп COCH_3 , COC_2H_5 , COOCH_3 , COOC_2H_5 замість атома водню).

Якщо використовують, приміром, 1-(4,5,6,7-тетрафторбензо(б)тіофен-4-іл)-бігуанід і метиловий ефір трифтороцтової кислоти у якості вихідних матеріалів, то можна представити проходження реакції за способом згідно винаходу наступною схемою:



Використовувані при способі одержання за винаходом сполук загальної формули (I) у якості вихідних речовини, бігуаніди визначені загальною формулою (II). В загальній формулі (II) R^1 , R^2 і Z мають, головним чином, відповідно, насамперед, ті значення, що зазначені вище в зв'язку з описом сполук за винаходом загальної формули (I), головним чином, відповідно, у якості особливо переважних для R^1 , R^2 і Z .

Придатні адукти з кислотами сполук формули (II) є їх продуктами приєднання з протонними кислотами, такими як, наприклад, хлористий водень (соляна кислота), бромистий водень (бромоводнева кислота), сірчана кислота, метансульфо кислота, бензолсульфо кислота і п-толуолсульфо кислота.

Вихідні речовини загальної формули (II) ще не відомі з літератури; вони як нові речовини є також предметом даної заявки.

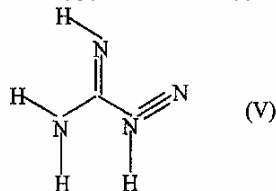
Одержують нові бігуаніди загальної формули (II), коли змінні сполуки загальної формули (IV)

$Z\text{-NH}_2$ (IV)

в якій

Z має значення, зазначене вище,

- і/або адукти з кислотами сполук загальної формули (IV), як, наприклад, гідрохлориди піддають взаємодії з ціаногуанідином («дициандіамідом») формули (V),



при необхідності, у присутності допоміжного реагенту, як, наприклад, хлористого водню, і, при необхідності, у присутності розріджувача, як, наприклад, н-декану або 1,2-дихлорбензолу, при температурі між 100°C і 200°C (див. приклади одержання).

Бігуаніди загальної формули (II) можна направляти після їх одержання також без попереднього виділення для одержання сполук загальної формули (I) за способом згідно винаходу (див. приклади одержання).

Необхідні у якості проміжних продуктів зазначені аміносполуки загальної формули (IV) відомі і/або можуть бути отримані стандартними способами (див. J. Org. Chem. 18 (1953), 1511-1515; заявку Японії JP-A-03223277 - цитоване в Chem. Abstracts 1992:128652 або 116:128652).

Аміносполуки загальної формули (IV) одержують, коли відповідні циклічні кетони (один із залишків A^1 , A^2 або A^3 означає тоді $-\text{CO}-$) піддають взаємодії з формамідом при температурах між 140°C і 190°C , і отримана форміламінна сполука потім гідролізують нагріванням з водяною соляною кислотою (див. J. Org. Chem. 18 (1953), 1511-1515), або коли відповідні циклічні кетони спершу взаємодією з гідрохлоридом гідроксиламіну, при необхідності, у присутності розріджувача, як, наприклад, піридину при температурах між 0°C і 50°C перетворюють у відповідні оксими, а вони взаємодіють з відновником, як, наприклад, боргідридом натрію, у присутності допоміжного реагенту, як, наприклад, хлориду чотиривалентного титану і у присутності розріджувача, як, наприклад, 1,2-диметоксиетану, при температурах між (20°C і $+50^\circ\text{C}$ (див. приклади одержання).

Відповідні циклічні кетони відомі і/або можуть бути отримані стандартними способами (див. J. Chem. Soc. 1953,1837-1842; J. Heterocycl. Chem. 2 (1965), 4448; там же 17 (1980), 87-92; там же 29 (1992), 1213-1217; J. Pharm. Sci. 52 (1963), 898-901; заявка США A-3301874).

Далі, використовувані при способі одержання за винаходом сполук загальної формули (I) у якості вихідних речовини, алкоксикарбонільні сполуки визначені загальною формулою (III). У загальній формулі (III) R^3 має, головним чином, насамперед, ті значення, що зазначені вище в зв'язку з описом сполук за винаходом загальної формули (I), головним чином або в якості найпереважного для R^3 ; R' означає, переважно, алкіл з 1-4 атомами вуглецю, особливо, метил або етил.

Вихідні речовини загальної формули (III) є стандартними в синтезі хімікатами.

Спосіб одержання за винаходом сполук формули (I) проводять, при необхідності, з використанням

допоміжного реагенту. Як допоміжний реагент розглядають, відповідно, звичайні неорганічні або органічні підстави, або акцептори кислот. Сюди відносяться, переважно, ацетати, аміді, карбонати, гідрокарбонати, гідриди, гідроксиди або алкоголяти лужних металів або лужноземельних металів, як наприклад, ацетат натрію, калію або кальцію, амід літію, натрію, калію або кальцію, карбонат натрію, калію або кальцію, гідрокарбонат натрію, калію або кальцію, гідрид літію, натрію, калію або кальцію, гідроксид літію, натрію, калію або кальцію, метаноліат, етаноліат, n- або ізо-пропаноліат, n-, ізо-, втор-або трет-бутаноліат натрію або калію; далі також основні органічні сполуки азоту, як наприклад, триметиламін, триетиламін, трипропіламін, трибутиламін, етилдїізопропіламін, N,N-диметилциклогексиламін, дициклогексиламін, етилдїциклогексиламін, N,N-диметиланілін, N,N-диметилбензиламін, піридин, 2-метил-, 3-метил-, 4-метил-, 2,4-диметил-, 2,6-диметил-, 3,4-диметил- і 3,5-диметилпіридин, 5-етил-2-метилпіридин, 4-диметиламінопіридин, N-метилпіперидин, 1,4-діазабіцикло[2.2.2]октан (ДАБЦО), 1,5-діазабіцикло[4.3.0]нон-5-ен (ДБН) або 1,8-діазабіцикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ).

Спосіб одержання за винаходом сполук загальної формули (I) проводять, при необхідності, з використанням розріджувача. В якості розріджувача розглядають, насамперед, інертний органічний розчинник. Сюди відносяться, особливо, аліфатичні, аліциклічні або ароматичні, при необхідності, галогеновані вуглеводні, як, приміром, бензин, бензол, толуол, ксилол, хлорбензол, дихлорбензол, петролейний ефір, гексан, циклогексан, хлористий метилен, хлороформ, чотирихлористий вуглець; прості ефіри, такі як діетиловий ефір, діізопропіловий ефір, діоксан, тетрагідрофуран, або диметиловий або діетиловий ефіри етиленгліколю; кетони, такі як ацетон, бутанон або метилізобутилкетон; нітрили, такі як ацетонітрил, пропіонітрил або бутиронітрил; аміді, такі як N,N-диметилформамід, N,N-диметилацетамід, N-метилформанлід, N-метилпіролідон або гексаметилфосфортриамід; складні ефіри, такі як метилацетат або етилацетат, сульфоксиди, такі як диметилсульфоксид, спирти, такі як метанол, етанол, n- або ізопропанол, монометиловий ефір етиленгліколю, моноетиловий ефір етиленгліколю, монометиловий ефір етиленгліколю, моноетиловий ефір діетиленгліколю, їх суміші з водою або чиста вода.

Температури реакції можуть варіюватися при проведенні способу за винаходом в широкій області. Загалом, працюють при температурах між 0°C і 150°C, переважно, між 10°C і 120°C.

Спосіб за винаходом проводять звичайно при нормальному тиску. Проте, також можливо проводити спосіб за винаходом при підвищеному або зниженому тиску - відповідно, між 0,1 бар і 10 бар.

Для проведення способу за винаходом вводять вихідні речовини, загалом, у приблизно еквімолекулярних кількостях. Проте, також можливо використовувати один з компонентів у великому надлишку. Взаємодію проводять звичайно в придатному розріджувачі в присутності допоміжного реагенту, і реакційну суміш перемішують звичайно кілька годин при необхідній температурі. Переробку проводять потім стандартними методами (див. приклади одержання).

Активні речовини за винаходом можуть бути використані як дефоліанти (речовини, що сприяють відпаданню листків), десиканти (речовини, що сприяють висушуванню рослин), засобів, що пригнічують бур'яни, і особливо у якості гербіцидів. Під бур'янами в самому широкому змісті потрібно розуміти всі рослини в місцях вирощання культурних рослин, де вони є небажаними. Чи діють речовини за винаходом як тотальні або селективні гербіциди, залежить, власне кажучи, від використовуваної кількості.

Активні речовини за винаходом можуть, наприклад, використовуватися для наступних рослин:

Двочасткові бур'яни видів: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindemia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Двочасткові культури видів: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Gucumis, Cucurbita.

Однорольні бур'яни видів: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera, Aegilops, Phalaris.

Однорольні культури видів: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Використання активних речовин за винаходом, проте, ні в якому разі не обмежується цими видами, але поширюється рівною мірою також на інші рослини.

Активні речовини за винаходом підходять, у залежності від концентрації, для гербіцидів загальної дії, наприклад, для промислових і пришляхових посадок і на дорогах і площах з деревними шкідниками і без них. Так само можна активні речовини за винаходом використовувати як гербіциди в культурах тривалого вирощання, наприклад, у лісі, посадках парків, фруктів, винограду, цитрусових, горіхів, бананів, кава, сподіваючись, каучуконосів, олійних пальм, какао, ягідників і хмелячів, на паркових і спортивних газонах і пасовищах, а також для селективних гербіцидів в однолітніх культурах.

Сполуки за винаходом формули (I) демонструють сильну гербіцидну дію і широкий спектр дії при використанні на ґрунті і на надземних частинах рослин. Вони підходять у визначеному обсязі також для селективної боротьби з однорольними і двочастковими бур'янами в однорольних і двочасткових культурах, як для довегетаційної, так і для післявегетаційної обробки.

Активні речовини можна використовувати в звичайних композиціях, таких як розчини, емульсії, порошки що змочуються, суспензії, порошки, засоби для запилення, пасти, розчинні порошки, грануляти, концентрати суспензій і емульсій, імпрегновані активною речовиною натуральні і синтетичні матеріали, а також мікрокапсульованими в полімерних матеріалах.

Ці композиції одержують стандартними способами, наприклад, змішуванням активних речовин з добавками, що наповнюють, тобто рідкими розчинниками і/або твердими наповнювачами, при необхідності, з використанням поверхнево-активних речовин, тобто емульгаторів і/або диспергуючих речовин і/або піноутворювачів.

У випадку використання води як наповнювальної добавки можна, наприклад, також використовувати органічні розчинники як допоміжні розчинники. У якості рідких розчинників розглядають, переважно:

ароматичні, такі як ксилол, або толуол алкілнафталіни, хлоровані ароматичні і хлоровані аліфатичні вуглеводні, такі як хлорбензоли, хлоретилені або хлористий метилен, аліфатичні вуглеводні, такі як або циклогексан парафіни, наприклад, нафтові фракції, мінеральні і рослинні олії, спирти, такі як бутанол або етиленгліколь, а також його прості і складні ефіри, кетони, такі як ацетон, метилетилкетон, метилізобутилкетон або циклогексанон, сильно полярні розчинники, такі як диметилформамід і диметилсульфоксид, а також воду.

У якості твердих наповнювачів розглядають: наприклад, солі амонію і порошки природних гірських порід, такі як каоліни, глиноземи, тальк, крейда, кварц, атапулгіт, монтморілоніт або діатоміти і порошки синтетичних гірських порід, такі як високодисперсна кремінна кислота, окис алюмінію і силікати, у якості твердих наповнювачів для гранулятів розглядають: наприклад, здрібнені і фракціоновані природні гірські породи, такі як кальцит, мармур, пемза, сепіоліт, доломит, а також синтетичні грануляти з неорганічних і органічних порошоків, а також грануляти з органічного матеріалу, такого як обпилювання, шкарлупа кокосових горіхів, качани кукурудзи і стебла тютюну; у якості емульгуючих і/або піноутворюючих засобів розглядають: наприклад, неіоногенні і аніонні емульгатори, такі як складні ефіри поліетиленоксиду з жирними кислотами, прості ефіри поліетіленоксиду з жирними спиртами, наприклад, алкіларілові ефіри поліефіргліколів, алкіл сульфонати, алкілсульфати, арилсульфонати, а також гідролізати білків; у якості диспергуючих речовин розглядають: наприклад, сульфатні, сульфатні шолок лігніну і метилцелюлозу.

Можна використовувати в композиціях речовини, що підсилюють адгезію, такі як карбоксиметилцелюлоза, природні і синтетичних порошокоподібні, гранульовані або утворюючі латекси полімери, такі як гуміарабік, полівініловий спирт, полівінілацетат, а також природні фосфоліпіди, такі як кефалін і лецитин, і синтетичні фосфоліпіди. Інші добавки можуть бути мінеральними і рослинними оліями.

Можна використовувати барвники, такі як неорганічні пігменти, наприклад, оксиди заліза, окис титана, фероціановий синій, і органічні барвники, такі як алізаринові, азо і металофталоціанінові барвники, і мікроелементи, такі як солі заліза, марганцю, бора, міді, кобальту, молібдену і цинку.

Сполуки містять звичайно між 0,1 і 95мас.% активної речовини, переважно, між 0,5 і 90%.

Активні речовини за винаходом можуть використовуватися окремо або в складі, а також у сумішах з відомими гербіцидами для боротьби з бур'янами, причому можливі готові до використання склади або готові фасовані суміші.

Для цих сумішей розглядають відомі гербіциди, наприклад:

Ацетохлор, ацифлуорфен(-натрій), аклоніфен, алахлор, аллоксидим(-натрій), аметрин, амідохлор, амідосульфурон, анілофос, азулам, атразин, азафенідим, азимсульфурон, беназолін(-етил), бенфурзат, бенсульфурон(-метил), бентазон, бензобіциклон, бензофенап, бензоілпроп(-етил), біалофос, біфенокс, біспірибак(-натрій), бромбутид, бромфеноксим, бромоксиніл, бутахлор, бутроксидим, бутилат, кафенстрол, калоксидим, карбетамід, карфентразон(-етил), хлометоксифен, хлорамбен, хлоридазон, хлоримурон(-етил), хлорнітрофен, хлорсульфурон, хлортолурун, цинідон(-етил), цинметилін, циносультурон, клефоксидим, клетодим, клодинафор(-пропаргіл), кломазон, кломепроп, клопіралід, клопірасульфурон(-метил), клорансулам(-метил), кумілурун, ціаназин, цибуترین, циклоат, циклосульфамурон, циклоксидим, цигалофол(-бутил), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, десмедифам, діалат, дикамба, диклофол(-метил), диклосулам, діетатил(-етил), дифензокват, дифлуфенікан, дифлуфензіопір, димефурон, димепірат, диметахлор, диметаметрин, диметенамід, димексифлам, динітрамін, дифенамід, дикват, дитіопір, діурон, димрон, епроподан, ЕПТК, еспокарб, еталфлуралін, етаметсульфурон(-метил), етофумесат, етоксифен, етокисульфурон, етобензамід, феноксапроп(-Р-етил), фентразамід, флампроп(-ізопропіл), флампроп(-ізопропіл-L), флампроп(-метил), флазасульфурон, флоразулам, флуазифол (-Р-бутил), флуазолят, флукарбазон, флуфенацет, флуметзулам, флумікрорак(-пентил), флуміоксазин, флуміпропин, флуметзулам, флуометурон, фторхлоридон, фторгликофен(-етил), флупоксам, флупропацил, флупримідол(-метил, -натрій), флуруеніл(-бутил), флуридон, флуорксіпір(-метил), флуорпримідол, флуортамон, флутиацет(-метил), флутіамід, фомезафен, глуфосинат(-амоній), глуфозат(-ізопропіламоній), галоазафен, галокеифол(-етоксиетил), галоксифол(-Р-метил), гексацинон, імазаметабенз(-метил), імазаметапір, імазамокс, імазапек, імазапір, імазаквін, імазетапір, імазосульфурон, йодсульфурон(-метил, -натрій), йоксиніл, ізопропалін, ізопротурон, ізоурон, ізоксабен, ізоксахлортол, ізоксафлутол, ізоксапірифол, лактофен, ленацил, лінурун, МКПА, МКПП, мефенацет, мезотріон, метамітрон, метазахлор, метабензтриазурон, метобензурун, метобромурон, (альфа-)метолахлор, метозулам, метоксурон, метрибузин, метсульфурон(-метил), молінат, монолінурун, напроанілід, напропамід, небурон, никосульфурон, норфлуозарон, орбенкарб, оризалін, оксациаргіл, оксациазон, оксасульфурон, оксацикломефол, оксифторфен, паракват, пеларгонова кислота, пендиметалін, пендралін, пентоксазон, фенмедифам, піперофос, претілахлор, примисульфурон(-метил), прометрин, пропахлор, пропаніл, пропаквізафол, пропізохлор, пропізамід, просульфокарб, просульфурон, пірафлуфен(-етил), піразолят, піразосульфурон(-етил), піразоксифен, пірибеноксим, пірибутикарб, піридат, піриминобак(метил), піритіобак(-натрій), квінхлорак, квінмерак, квінокпамін, квізалофол(-Р-етил), квізалофол(-Р-тефурил), римсульфурон, сетоксидим, симіназин, симетрин, сулькотріон, сульфентразон, сульфометурон(-метил), сульфосат, сульфосульфурон, тебутам, тебутіурон, тепралоксидим, тербутилазин, тербутрин, теніхлор, тіафлуамід, тіазопір, тідіазимін, тифенсульфурон(-метил), тіобенкарб, тіокарбазил, тралоксидим, триалат, триасульфурон, трибенурун(-метил), триклопір, тридифан, трифлуралін і трифлусульфурон.

Також можлива суміш з іншими стандартними активними речовинами, такими як фунгіциди, інсектициди, акарициди, нематодциди, захисні речовини, використовувані при підгодівлі птахів, при підгодівлі рослин і при поліпшенні структури ґрунту.

Активні речовини можуть використовуватися окремо, у формі утримуючих їх складів або отриманих з них подальшим розведенням готових для використання форм, таких як готові до використання розчини, суспензії, емульсії, порошки, паста і грануляти. Внесення проводять стандартними способами, наприклад, через полив, розбризкування, розпилення, посипання.

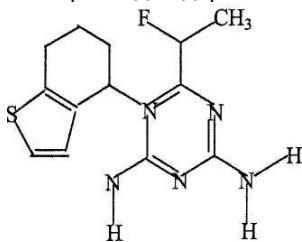
Активні речовини за винаходом можна використовувати як до, так і після сходів рослин. Вони можуть бути внесені також перед посівом у ґрунт.

Використовувані кількості активних речовин можуть коливатися в широкому діапазоні. Вони залежать,

переважно, від виду бажаних ефектів. Стандартно використовувані кількості знаходяться між 1г і 10кг активної речовини на гектар посівної площі, переважно, між 5г і 5кг на га.

Одержання і використання активних речовин за винаходом впливає з приведених далі прикладів.

Приклади одержання: Приклад 1



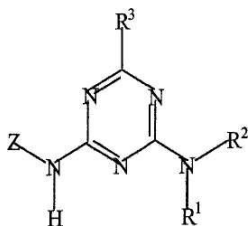
(Спосіб з об'єднанням одержанням вихідної речовини формули (II))

Суміш з 3,5г (18,4ммоль) гідрохлориду 4,5,6,7-тетрагідробензо[б]тіофен-4-іл-аміну і 1,6г (18,4ммоль) ціаногуанідину нагрівають дві години при 150°C, потім різко охолоджують у лазні з ацетону і сухого льоду і перемішують з діетиловим ефіром. Отриману кристалічну тверду речовину відокремлюють фільтрацією і розчиняють у 50мол метанолу. До розчину додають 6,6г (46,7ммоль) сульфату натрію і безпосередньо після цього до нього додають при кімнатній температурі (близько 20°C) по черзі 1,4г (13,3ммоль) метилового ефіру 2-фторпропанової кислоти і 2,1г (12,1ммоль) метилата натрію. Реакційну суміш перемішують 20 годин при кімнатній температурі і безпосередньо після цього вакуумують на водоструминному насосі. Залишок розподіляють між водою і хлористим метиленом, відокремлюють органічну фазу, сушать над сульфатом натрію і фільтрують. Фільтрат вакуумують на водоструминному насосі і залишок очищують колонковою хроматографією (силікагель, етилацетат/гексан, 20:80 по обсязі).

Одержують 0,84г (16% від теорії) 2-аміно-4-(1-фторетил)-6-(4,5,6,7-тетрагідробензо[б]тіофен-4-іл-аміно)-1,3,5-триазину у вигляді ясно-жовтої олії.

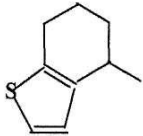
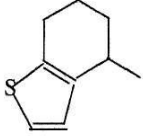
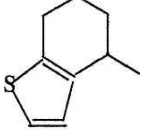
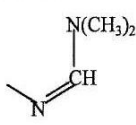
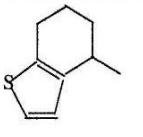
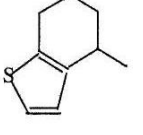
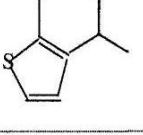
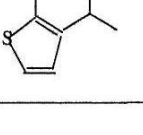
Log=4,26^{a)}

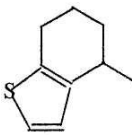
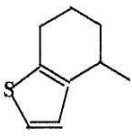
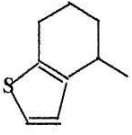
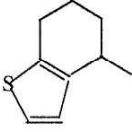
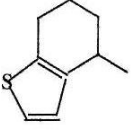
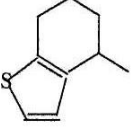
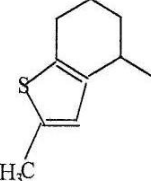
Аналогічно прикладу 1, а також відповідно до загального опису способів одержання за винаходом так само можуть бути отримані у якості прикладів наведені в наступній таблиці 1 сполуки загальної формули (I).

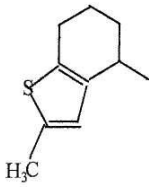
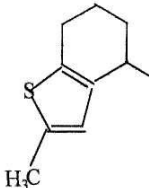
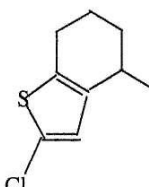
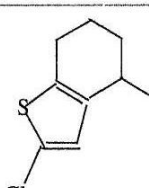
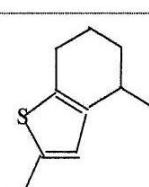
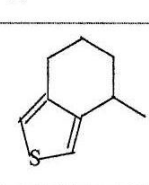


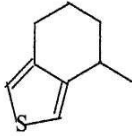
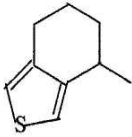
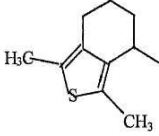
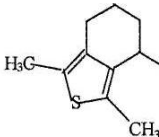
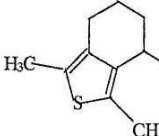
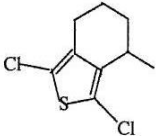
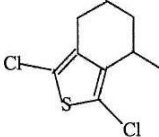
Таблиця 1: Приклади сполук формули (I).

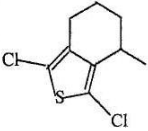
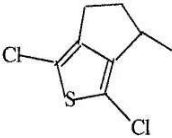
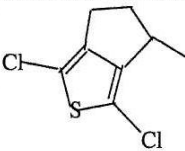
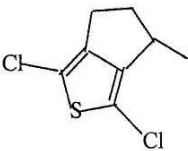
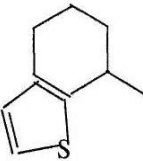
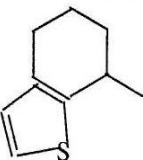
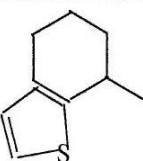
Приклад №	R ¹	R ²	R ³	Z	Фізичні дані
2	-	NR ¹ R ² : 	CHFCH ₃		

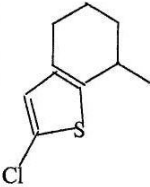
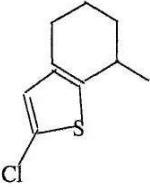
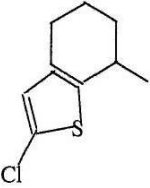
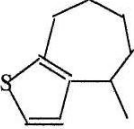
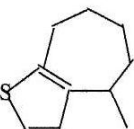

Приклад №	R ¹	R ²	R ³	Z	Фізичні дані
3	H	-CO-CH ₃	CHFCH ₃		
4	H	-CO-C ₂ H ₅	CHFCH ₃		
5	H	H	CF(CH ₃) ₂		logP = 1,75 ^{a)}
6	-	NR ¹ R ² : 	CF(CH ₃) ₂		logP = 2,67 ^{b)}
7	H	-CO-CH ₃	CF(CH ₃) ₂		logP = 2,66 ^{a)}
8	H	-CO-C ₂ H ₅	CF(CH ₃) ₂		logP = 2,93 ^{a)}
9	H	H	CHCl ₂		

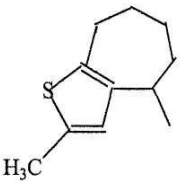
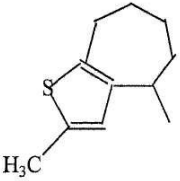
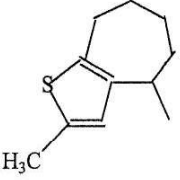
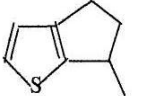
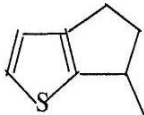
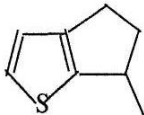
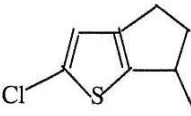
Приклад №	R ¹	R ²	R ³	Z	Фізичні дані
10	H	H	CF ₂ Cl		logP = 3,01 ^{a)}
11	H	H	C ₂ F ₅		
12	H	H	CH ₂ OCH ₃		
13	H	H	n-C ₃ H ₇		logP = 1,61 ^{a)}
14	H	H	I-C ₃ H ₇		
15	H	H	CF ₃		
16	H	H	CF ₃		logP = 3,27 ^{a)}

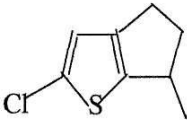
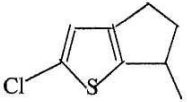
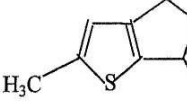
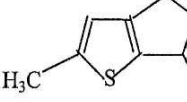
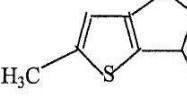
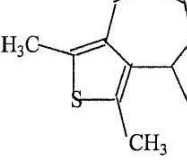
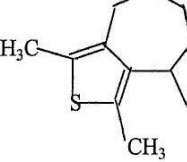
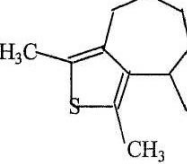
Приклад №	R ¹	R ²	R ³	Z	Фізичні дані
17	H	H	CHFCH ₃		logP = 1,97 ^{a)}
18	H	H	CF(CH ₃) ₂		logP = 2,03 ^{a)}
19	H	H	CF ₃		
20	H	H	CHFCH ₃		
21	H	H	CF(CH ₃) ₂		
22	H	H	CF ₃		

Приклад №	R ¹	R ²	R ³	Z	Фізичні дані
23	H	H	CHFCH ₃		
24	H	H	CF(CH ₃) ₂		
25	H	H	CF ₃		
26	H	H	CHFCH ₃		logP = 2,21 ^{a)}
27	H	H	CF(CH ₃) ₂		
28	H	H	CF ₃		
29	H	H	CHFCH ₃		

Приклад №	R ¹	R ²	R ³	Z	Фізичні дані
30	H	H	CF(CH ₃) ₂		
31	H	H	CF ₃		
32	H	H	CHFCH ₃		
33	H	H	CF(CH ₃) ₂		
34	H	H	CF ₃		
35	H	H	CHFCH ₃		
36	H	H	CF(CH ₃) ₂		

Приклад №	R ¹	R ²	R ³	Z	Фізичні дані
37	H	H	CF ₃		
38	H	H	CHFCH ₃		
39	H	H	CF(CH ₃) ₂		
40	H	H	CF ₃		
41	H	H	CHFCH ₃		
42	H	H	CF(CH ₃) ₂		

Приклад №	R ¹	R ²	R ³	Z	Фізичні дані
43	H	H	CF ₃		logP = 3,47 ^{a)}
44	H	H	CHFCH ₃		logP = 2,16 ^{a)}
45	H	H	CF(CH ₃) ₂		
46	H	H	CF ₃		
47	H	H	CHFCH ₃		
48	H	H	CF(CH ₃) ₂		
49	H	H	CF ₃		

Приклад №	R ¹	R ²	R ³	Z	Фізичні дані
50	H	H	CHFCH ₃		
51	H	H	CF(CH ₃) ₂		
52	H	H	CF ₃		
53	H	H	CHFCH ₃		
54	H	H	CF(CH ₃) ₂		
55	H	H	CF ₃		
56	H	H	CHFCH ₃		logP = 2,47 ^{a)}
57	H	H	CF(CH ₃) ₂		

Приклад №	R ¹	R ²	R ³	Z	Фізичні дані
58	H	H	CF ₃		
59	H	H	CHFCH ₃		
60	H	H	CF(CH ₃) ₂		
61	H	H	CF ₃		
62	H	H	CHFCH ₃		
63	H	H	CF(CH ₃) ₂		
64	H	H	CF ₃		
65	H	H	CHFCH ₃		
66	H	H	CF(CH ₃) ₂		

Приведені в прикладі 1 і в таблиці 1 визначення величин \log здійснювали відповідно до вказівки ЕЕС 79/831 додаток V.A8 за допомогою ВЕРХ (високоєфективною рідинною хроматографією) на колонку з оборотною фазою (С 18). Температура: 43°C.

(а) Елюенти для визначення в кислій області: 0,1% водяна фосфорна кислота, ацетонітрил; лінійний градієнт від 10% ацетонітрилу до 90% ацетонітрилу - відповідні результати в таблиці 1 позначені^{а)}.

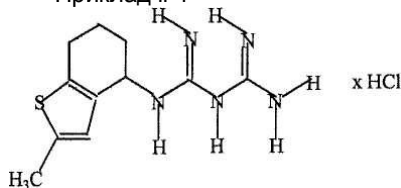
(б) Елюенти для визначення в нейтральній області: 0,01-молярний водяний розчин фосфатного буфера, ацетонітрил; лінійний градієнт від 10% ацетонітрилу до 90% ацетонітрилу - відповідні результати в таблиці 1 позначені^{б)}.

Калібрування робили з нерозгалуженими алкан-2-онами (з від 3 до 16 атомами вуглецю), для яких величини $\log P$ відомі (визначення величин $\log P$ за допомогою часу утримання лінійною інтерполяцією між двома наступними друг за другом алканонами).

Величину $\lambda_{\text{макс}}$ визначали за допомогою УФ-спектрів від 200nm до 400nm у максимумах хроматографічних сигналів.

Вихідні речовини формули (II):

Приклад II-1

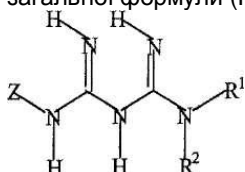


Суміш з 24,9г (0,122моль) гідрохлориду 2-метил-4,5,6,7-тетрагідро-бензо[б]тіофен-4-іл-аміну і 10,3г (0,122моль) ціаногuanідину нагрівають годину при 150°C і безпосередньо після цього швидко охолоджують у лазні з ацетону і сухого льоду. Реакційну суміш перемішують при -78°C з ацетоном, і отриману тверду речовину фільтрують, при кімнатній температурі перемішують з діетиловим ефіром і знову фільтрують.

Одержують 27,3г (78% від теорії) гідрохлориду 2-метил-4,5,6,7-тетрагідробензо[б]тіофен-4-іл-бігуаніду у

вигляді темнокоричневої твердої речовини ($\log P=1,12^a$).

Аналогічно прикладу II-1 можна, приміром, також одержати наведені в наступній таблиці 2 сполуки загальної формули (II).

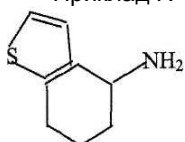


Таблиця 2: Приклади сполук формули (II), при цьому R¹ і R², при необхідності, є воднем

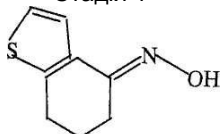
Приклад №	Z	Физич. дані
II-2		$\log P = 0,73^a$
II-3		
II-4		
II-5		

Вихідні речовини Формули (IV):

Приклад IV-1



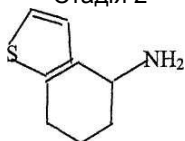
Стадія 1



77,3г (0,51моль) 6,7-дигідро-бензо[б]тіофен-4(5Н)-вона перемішують з 69,5г (1,0моль) гідрохлориду гідроксиламіну в 600мл піридину дві години при кімнатній температурі (близько 20°C). Безпосередньо після цього реакційну суміш виливають у 1 літр води, конц. соляною кислотою установлюють величину рН 1 і екстрагують етилацетатом. Органічний екстрагований розчин сушать над сульфатом натрію і фільтрують. Фільтрат вакуумують на водоструминному насосі, отриманий у вигляді твердої речовини осад перемішують з петролейним ефіром і виділяють відсмоктуванням.

Одержують 74,5г (88% від теорії) 6,7-дигідробензо[б]тіофен-4(5Н)-оксима у вигляді суміші ізомерів E і Z 1:1.

Стадія 2



Розчин 8,4г (50ммоль) 6,7-дигідробензо[б]тіофен-4(5Н)оксиму в 50мл 1,2-диметоксиетану прикопують до суміші з 20,0г (105ммоль) хлориду чотиривалентного титана і 8,0г (210ммоль) боргідриду натрію в 200мл 1,2-диметоксиетану при 0°C. Реакційну суміш ставлять у крижану лазню і перемішують близько 20 годин. Після цього до суміші доливають воду і установлюють величину рН 9 25%-вим розчином аміаку. Осад, що випав, відокремлюють фільтрацією через целіти і екстрагують фільтрат хлористим метиленом.

Органічний екстрагований розчин сушать над сульфатом натрію і фільтрують. Фільтрат вакуумують на водоструминному насосі.

Одержують 4,5г (59% від теорії) 4,5,6,7-тетрагідробензо[б]тіофен-4-іл-аміну у вигляді безбарвної олії.

Гідрохлорид сполуки, отриманий відповідно до приклада IV-1, може бути отриманий, приміром, як зазначено далі:

Перемішують суміш з 4,1г (27ммоль) 4,5,6,7-тетрагідробензо[б]тіофен-4-іл-аміну, 4мол конц. соляної кислоти і 50мол метанолу годину при кімнатній температурі (близько 20°C) і безпосередньо після цього вакуумують на водоструминному насосі. Залишок перемішують з діетиловим ефіром і виділяють відсмоктуванням отриманий кристалічний продукт.

Одержують 3,8г (75% від теорії) гідрохлориду 4,5,6,7-тетрагідробензо[б]тіофен-4-іл-аміну у вигляді коричневої твердої речовини.

Приклади використання:

Приклад А.

Іспит до появи сходів.

Розчинник: 5 вагових частин ацетону.

Емульгатор: 1 вагова частина алкіларилового ефіру полігліколю.

Для одержання цільової заготівлі активної речовини перемішують 1 вагову частину активної речовини з зазначеною кількістю розчинника, додають у зазначеній кількості емульгатор і розбавляють концентрат водою до бажаної концентрації.

Семена рослин, що перевіряються, висівають у звичайному полі. Через, приблизно, 24 години поле обприскують приготовленою заготівлею активної речовини так, щоб одержати, відповідно, бажану кількість діючої речовини на одиницю площі. Концентрацію розчину для обприскування вибирають так, щоб одержати в 1000 літрів води на гектар, відповідно, бажану кількість активної речовини.

Через три тижні оцінюють ступінь ушкодження рослин у % ушкодження в порівнянні з розвитком неопрацьованого контролю.

Позначають:

0% = ніякої дії (як неопрацьований контроль).

100% = повне знищення.

У цьому іспиті сполука за прикладом одержання 1 показує, приміром, сильну дію проти бур'янів.

Таблиця А: Іспит перед появою сходів/виростання

Активна речовина	Використане кількість г активного компонента на га	Alopecurus	Setaria	Abutilon	Amaranthus	Galium
						
(1)	500	100	100	95	100	90

Приклад Б. Іспит після появи сходів.

Розчинник: 5 вагових частин ацетону.

Емульгатор: 1 вагова частина алкіларилового ефіру полігліколю.

Для одержання цільової заготівлі активної речовини перемішують 1 вагову частину активної речовини з зазначеною кількістю розчинника, додають у зазначеній кількості емульгатор і розбавляють концентрат водою до бажаної концентрації.

Заготівлею активної речовини обприскують випробувані рослини, коли вони мають висоту від 5 до 15см так, щоб одержати, відповідно, бажану кількість діючої речовини на одиницю площі. Концентрацію розчину для обприскування вибирають так, щоб одержати в 1000 літрів води на гектар, відповідно, бажану кількість активної речовини.

Через три тижні оцінюють ступінь ушкодження рослин у % ушкодження в порівнянні з розвитком неопрацьованого контролю.

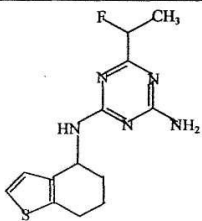
Позначають:

0% = ніякої дії (як неопрацьований контроль).

100% = повне знищення.

У цьому іспиті сполука відповідно до приклада одержання 1 показує, приміром, сильну дію проти бур'янів.

Таблиця Б: Іспит після появи сходів/виростання

Активна речовина	Використане кількість г активного компонента на га	Alopecurus	Setaria	Amaranthus	Sinapis	Xanthium
						
(1)	500	95	100	100	100	100