



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41872 (13) C2

(51) 7 C07C323/32, C07C317/32,
A01N31/08, A01N37/34,
A01N41/10

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) 2-ЦІАНО-1,3-ДІОНОВІ ПОХІДНІ, СПОСІБ ЇХ ОДЕРЖАННЯ, ГЕРБІЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ, СПОСІБ ПРИГНІЧЕННЯ РОСТУ БУР'ЯНІВ

(21) 94005255

(22) 17 05 1994

(24) 15 10 2001

(31) 9310203

(32) 18 05 1993

(33) GB

(46) 15 10 2001, Бюл. № 9, 2001 р

(72) Крамп Сюзан Марі, GB, Ламбер Клод, FR, Волліс Дерек Ян, GB, Ярвуд Томас Давід, GB

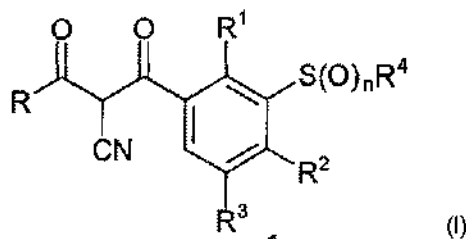
(73) АВЕНТІС АГРІКАЛЧЕ ЛТД, GB

(56) EP, 0 213 892,

EP, 0 496 630,

EP, 0 496 631

(57) 1 2-ціано-1,3-діонові производні формули
(I)



где R представляет собой прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 6 атомов углерода и необязательно замещенную одним или более атомами галогена, которые могут быть одинаковыми или различными, или циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 6 атомов углерода и необязательно замещенную одной или несколькими группами, выбранными из R⁵ и одного или нескольких атомов галогена, которые могут быть одинаковыми или различными, R¹ представляет собой атом водорода, хлора или брома, или прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 6 атомов углерода и замещенную группой -OR⁵, или группу, выбранную из R⁵, нитро, циано, -S(O)_pR⁵, -OR⁵, -O(CH₂)_mOR⁵ и -CO₂R⁵, R² и R³ могут быть одинаковыми или различными, и каждый из них представляет собой атом галогена или водорода, или прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 6 атомов углерода и замещенную группой -OR⁵,

или

группу, выбранную из R⁵, нитро, циано, -OR⁵, -O(CH₂)_mR⁵, -S(O)_qR⁵ и -CO₂R⁵,

R⁴ и R⁵ могут быть одинаковыми или различными, и каждый из них представляет собой

прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 6 атомов углерода и необязательно замещенную одним или несколькими атомами галогена, которые могут быть одинаковыми или различными,

m является целым числом от 1 до 3,

n=0 или 1 или 2, p=0 или 1 или 2, q=0 или 1 или 2,

при условии, что, если R¹ представляет собой -S(O)_pR⁵, то, по крайней мере, один из p и q равен нулю,

либо его сельскохозяйственно приемлемая соль, комплекс металла или енольная таутомерная форма

2 Соединение по п. 1, где

R представляет собой метил, изопропил, т-бутил, циклопропил или 1-метилциклопропил, и/или

R¹ представляет собой

атом водорода, хлора или брома, или

группу, выбранную из -OR⁵, R⁵, нитро или -SR⁵, и/или

R² и R³ могут быть одинаковыми или различными, и каждый из них представляет собой

атом водорода или атом галогена,

прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 6 атомов углерода и замещенную группой -OR⁵,

или

группу, выбранную из R⁵, -OR⁵, -O(CH₂)_mOR⁵, где m=2 или 3, -CO₂R⁵ или -S(O)_qR⁵,

при условии, что, по крайней мере, одна из групп R² и R³ представляет собой водород,

и/или

R⁴ представляет собой

прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 4 атомов углерода и необязательно замещенную одним или несколькими атомами галогена, которые могут быть одинаковыми или различными, и/или

R⁵ представляет собой

прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 4 атомов углерода и необязательно замещенную одним или несколькими атомами галогена, которые могут быть одинаковыми или различными, и

«галоген» представляет собой хлор, бром или фтор

3 Соединение по п. 1 или 2, в котором R представляет собой циклопропил

4 Соединение по п. 1 или 2, или 3, в котором R³ представляет собой атом водорода

5 Соединение по п. 1, в котором R представляет собой изопропил, циклопропил или 1-метилциклопропил,

R¹ представляет собой хлор, бром, трифторометил, -SR⁵, метокси-группу или метил,

R² представляет собой фтор, хлор, бром, трифторометил, -S(O)_qR⁵ или метил,

R³ представляет собой водород,

R⁴ представляет собой метил, этил или изопропил,

R⁵ представляет собой метил, этил или n-пропил, и

n равно 0 или 1 или 2

6 Соединение по п. 1, в котором

R представляет собой циклопропил,

R¹ представляет собой водород, метил, трифторометил, -SMe или метокси-группу,

R² представляет собой метил, метокси-группу, хлор или -SMe,

R³ представляет собой водород,

R⁴ представляет собой метил, этил или пропил, а n равно 0, 1 или 2

7 Соединение по п. 1, которое представляет собой

2-циано-3-циклопропил-1-(4-метил-3-метилсульфонилфенил)-пропан-1,3-дион,

2-циано-3-циклопропил-1-(4-метил-3-метилсульфонилфенил)-пропан-1,3-дион,

2-циано-3-циклопропил-1-(4-метил-3-метилсульфонилфенил)-пропан-1,3-дион,

2-циано-3-циклопропил-1-(4-хлоро-3-этилсульфонил-2-метилсульфонилфенил)-пропан-1,3-дион,

2-циано-3-циклопропил-1-(4-метокси-3-метилсульфонилфенил)-пропан-1,3-дион,

2-циано-3-циклопропил-1-(4-хлоро-3-метилсульфонилфенил)-пропан-1,3-дион,

2-циано-3-циклопропил-1-(4-хлоро-2-метил-3-метилсульфонилфенил)-пропан-1,3-дион,

2-циано-3-циклопропил-1-(3,4-бисметилсульфонил-2-трифторометилфенил)-пропан-1,3-дион,

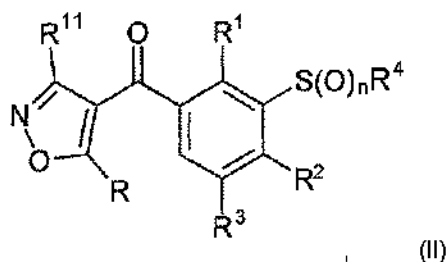
2-циано-3-циклопропил-1-(4-хлоро-2-метокси-3-метилсульфонилфенил)-пропан-1,3-дион, или

2-циано-3-циклопропил-1-(4-хлоро-2-метилсульфонил-3-пропилсульфонилфенил)-пропан-1,3-дион,

или его сельскохозяйственно приемлемая соль, комплекс металла, или енольная таутомерная форма

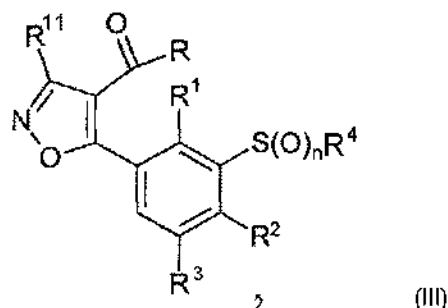
8 Способ получения 2-циано-1,3-дионовых производных формулы (I), определенных в п. 1, заключающийся в том, что

соединение формулы (II)



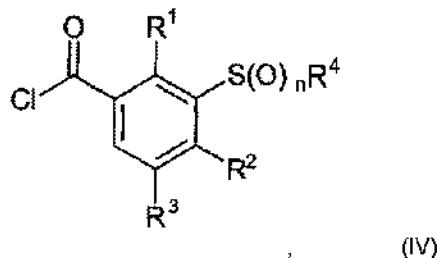
(II)

где R, R¹, R², R³, R⁴ и n определены в п. 1, а R¹¹ является атомом водорода или группой, выбранной из сложноэфирной группы карбоновой кислоты, амидной группы, нитрильной группы и ацильной группы, подвергают реакции с основанием, или соединение формулы (III)



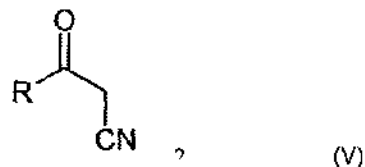
(III)

где R, R¹, R², R³, R⁴ и n определены в п. 1, а R¹¹ определен выше, подвергают реакции с основанием, или если n, r и q равны 0 или 2, то бензоилхлорид формулы (IV)



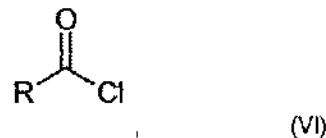
(IV)

где R¹, R², R³ и R⁴ определены в п. 1, а n, r и q равны 0 или 2, подвергают реакции с бета-кетонитрилом формулы (V)



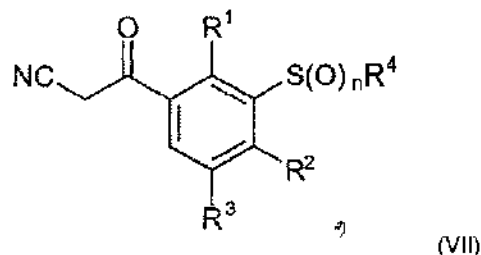
(V)

где R определен в п. 1, и если n, r и q равны 0 или 2, то хлорангидрид формулы (VI)



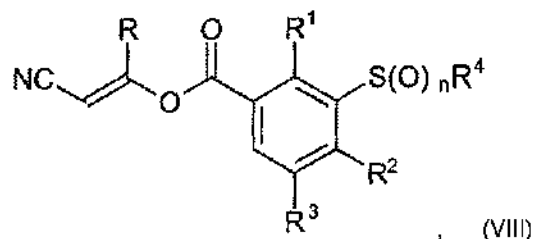
(VI)

где R определен в п. 1, подвергают реакции с бета-кетонитрилом формулы (VII)

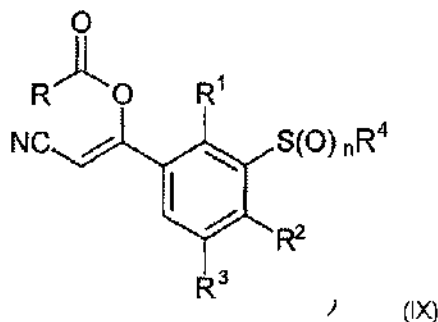


(VII)

где R^1 , R^2 , R^3 и R^4 определены в п. 1, а n , p и q равны 0 или 2, или если n , p и q равны 0 или 2, то бензоилхлорид формулы (IV), где R^1 , R^2 , R^3 и R^4 определены в п. 1, а n , p и q равны 0 или 2, подвергают реакции с бета-кетонитрилом формулы (V), где R определен в п. 1, с образованием промежуточного соединения формулы (VIII)

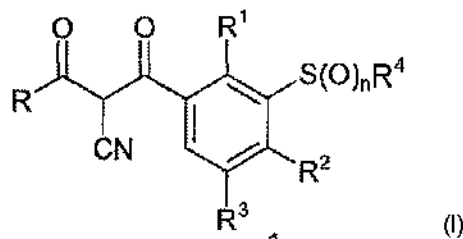


где R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 определены в п. 1, а n , p и q равны 0 или 2, или если n , p и q равны 0 или 2, то хлорангидрид формулы (VI), где R определен в п. 1, подвергают реакции с бета-кетонитрилом формулы (VII), где R^1 , R^2 , R^3 и R^4 определены в п. 1, а n , p и q равны 0 или 2, с образованием промежуточного соединения формулы (IX)



Настоящее изобретение относится к новым 2-циано-1,3-дионовым производным, к способам их получения, к композициям, содержащим указанные соединения, и к их использованию в качестве гербицидов

Настоящее изобретение относится к 2-циано-1,3-дионам формулы 1



где R представляет собой прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 6 атомов углерода, и необязательно

где R , R^1 , R^2 , R^3 и R^4 определены в п. 1, а n , p и q равны 0 или 2, или

если n , p и q равны 1 или 2, то соответствующее соединение формулы (I), где n , p и q равны 0 или 1, подвергают реакции окисления, и необязательно, полученное таким образом соединение превращают в его сельскохозяйственно приемлемую соль или комплекс металла

9 Гербицидная композиция, отличающаяся тем, что содержит в качестве активного ингредиента гербицидно эффективное количество 2-циано-1,3-дионного производного формулы (I), определенного в любом из пп. 1-7 настоящей формулы изобретения или его сельскохозяйственно приемлемой соли, комплекса металла, или енольной таутомерной формы, в сочетании с сельскохозяйственно приемлемым разбавителем или носителем и/или поверхностно-активным веществом

10 Гербицидная композиция по п. 9, отличающаяся тем, что изготовлена в виде концентрата водной суспензии, смачиваемого порошка, водорастворимого или вододиспергируемого порошка, жидкого водорастворимого концентрата, жидкого концентрата эмульгируемой суспензии, гранулированного или эмульгируемого концентрата

11 Способ подавления роста сорняков на участке их произрастания, отличающийся тем, что указанный участок обрабатывают гербицидно эффективным количеством 2-циано-1,3-дионного производного формулы (I), определенного в любом из пп. 1-7 настоящей формулы изобретения или его сельскохозяйственно приемлемой соли, комплекса металла, или енольной таутомерной формы

12 Способ по п. 11, отличающийся тем, что указанным участком является используемая площадь или площадь, предназначенная для выращивания культурных растений, и в котором обработку данным соединением осуществляют при норме внесения от 0,01 кг до 4,0 кг на гектар

тельно замещенную одним или несколькими атомами галогена, которые могут быть одинаковыми или различными, или

циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 6 атомов углерода, и необязательно замещенную одной или несколькими группами, выбранными из R^5 и одного или нескольких атомов галогена, которые могут быть одинаковыми или различными,

R^1 представляет собой

атом водорода, хлора или брома, или прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 6 атомов углерода и замещенную группой $-OR^5$, или

группу, выбранную из R^5 , нитро, циано, $-S(O)_pR^5$, $-OR^5$, $-O(CH_2)_mOR^5$ и $-CO_2R^5$,

R^2 и R^3 могут быть одинаковыми или различными, и каждый из них представляет собой атом галогена или водорода, или

прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 6 атомов углерода и замещенную группой $-OR^5$,

или группу, выбранную из R^5 , нитро, циано, $-OR^5$, $-O(CH_2)_mOR^5$, $-S(O)_qR^5$ и $-CO_2R^5$, R^4 и R^5 могут быть одинаковыми или различными, и каждый из них представляет собой

прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 6 атомов углерода, и необязательно замещенную одним или несколькими атомами галогена, которые могут быть одинаковыми или различными,

m является целым числом от 1 до 3,

$n = 0, 1$ или 2 , $p = 0, 1$ или 2 , $q = 0, 1$ или 2 ,

при условии, что, если R^1 представляет собой $-S(O)_pR^5$, то, по крайней мере, один из p и q равен нулю,

и кроме того, настоящее изобретение относится к металлическим комплексам вышеуказанных соединений, и их агрономически приемлемым солям, обладающим ценными гербицидными свойствами

Соединения формулы I могут существовать в енольных таутомерных формах, в результате чего могут образовываться геометрические изомеры вокруг енольной двойной связи

Кроме того, в некоторых случаях, заместители R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и R^5 могут способствовать образованию оптических изомеров и/или стереоизомеров. Все указанные изомеры входят в объем настоящего изобретения

Термин «сельскохозяйственно или агрономически приемлемые соли» означает соли, катионы которых являются известными и приемлемыми для получения солей в целях их использования в земледелии и садоводстве. Предпочтительно, если соли являются водорастворимыми

Подходящими солями, которые образуют соединения формулы I (являющиеся кислотными, т.е. соединения в енольной таутомерной форме) с основаниями, могут служить соли щелочных металлов (например, соли натрия и калия), соли щелочно-земельных металлов (например, соли кальция и магния), и соли аммония (например, диоктилметиламин и морфин)

Термин «комплексы металла» означает соединения, в которых один или оба атома кислорода 1,3-диона действуют как агенты, образующие хелатный комплекс с катионом металла. Примерами таких катионов являются цинк, марганец, медь (1), медь (2), железо (3), железо (2), титан и алюминий

В некоторых аспектах своей активности против таких злостных сорняков, как *Setaria viridis*, *Setaria faberii*, *Echinochloa crus-galli*, *Avena fatua* и *Alopecurus myosuroides*, соединения настоящего изобретения являются более эффективными, чем известные соединения

Предпочтительным классом соединений формулы I являются соединения, в которых заместители имеют следующие предпочтительные значения

(a) R представляет собой метил, изопропил, *t*-бутил, циклопропил или 1-метилциклопропил, и/или

(b) R^1 представляет собой атом водорода, хлора или брома, или группу, выбранную из $-OR^5$ (например, метокси, этокси или трифторометокси),

R^5 (например, метил или трифторометил, нитро), или $-SR^5$, и/или

(c) R^2 и R^3 могут быть одинаковыми или различными, и каждый представляет собой атом галогена или атом водорода,

прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 6 атомов углерода и замещенную группой $-OR^5$ (например, метоксиметил), или группу, выбранную из R^5 (например, метил или трифторометил), $-OR^5$ (например, метокси, этокси или изопропокси), $-O(CH_2)_mOR^5$,

где $m = 2$ или 3 (например, 2-этоксиэтокси или 2-метоксиэтокси), $-CO_2R^5$ (например, карбометокси, карбоэтокси или карбоизопропокси), или $-S(O)_qR^5$, при условии, что, по крайней мере, одна из групп R^2 и R^3 представляет собой водород, и/или

(d) R^4 представляет собой прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 4 атомов углерода, и необязательно замещенную одним или несколькими атомами галогена, которые могут быть одинаковыми или различными (например, изопропил, метил, или этил), и/или

(e) R^5 представляет собой прямую или разветвленную алкильную группу, содержащую до 4 атомов углерода, и необязательно замещенную одним или несколькими атомами галогена, которые могут быть одинаковыми или различными (например, метил, этил, изопропил, или трифторометил), и

(f) «галоген» представляет собой хлор, бром или фтор

Другим предпочтительным классом соединений формулы I являются соединения, в которых R представляет собой циклопропил

Другим предпочтительным классом соединений формулы I являются соединения, в которых R^3 представляет собой атом водорода

Еще одним предпочтительным классом соединений формулы I являются соединения, в которых

R представляет собой изопропил, циклопропил, или 1-метилциклопропил,

R^1 представляет собой хлор, бром, трифторометил, $-SR^5$, метокси, или метил,

R^2 представляет собой фтор, хлор, бром, трифторометил, $-S(O)_qR^5$, или метил,

R^3 представляет собой водород,

R^4 представляет собой метил, этил, или изопропил,

R^5 представляет собой, этил, или *n*-пропил, и $n = 0, 1$ или 2

Другим предпочтительным классом соединений формулы I являются соединения, в которых

R представляет собой циклопропил,

R^1 представляет собой водород или более предпочтительно метил, трифторометил, $-SMe$, или метокси,

R^2 представляет собой метил или метокси, а наиболее предпочтительно хлор или $-SMe$,

R^3 представляет собой водород,

R^4 представляет собой метил, этил, или пропил, и $n = 0, 1$, или 2

Особенно ценными соединениями формулы I являются следующие соединения

- 1 2-циано-3-циклопропил-1-(4-метил-3-метилсульфенилфенил)пропан-1,3-дион,
- 2 2-циано-3-циклопропил-1-(4-метил-3-метилсульфенилфенил)пропан-1,3-дион,
- 3 2-циано-3-циклопропил-1-(4-метил-3-метилсульфенилфенил)пропан-1,3-дион,
- 4 2-циано-3-циклопропил-1-(4-хлоро-3-этилсульфенил-2-метилсульфенилфенил)пропан-1,3-дион,
- 5 2-циано-3-циклопропил-1-(4-метокси-3-метилсульфонил-фенил)пропан-1,3-дион,
- 6 2-циано-3-циклопропил-1-(4-хлоро-3-метилсульфенилфенил)пропан-1,3-дион,
- 7 2-циано-3-циклопропил-1-(4-хлоро-2-метил-3-метилсульфенилфенил)пропан-1,3-дион,
- 8 2-циано-3-циклопропил-1-(3,4-бисметилсульфенил-2-трифторометилфенил)пропан-1,3-дион,
- 9 2-циано-3-циклопропил-1-(4-хлоро-2-метокси-3-метилсульфонилфенил)пропан-1,3-дион, и
- 10 2-циано-3-циклопропил-1-(4-хлоро-2-метилсульфенил-3-пропилсульфенилфенил)пропан-1,3-дион,

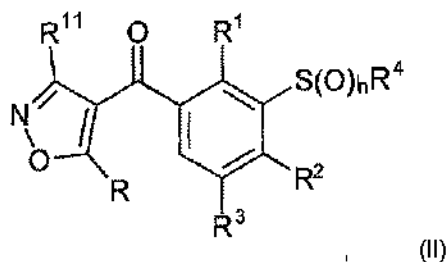
Соединения 1-10 будут далее обозначаться просто цифрами 1-10

Соединения формулы I могут быть получены способами, описанными ниже

При этом следует отметить, что если в нижеприведенных формулах буквенные обозначения не определяются конкретно, то это означает, что они являются такими, как они были определены ранее, то есть, в соответствии с первым определением этого символа в данном описании

Следует также отметить, что последовательность описываемых ниже процедур может быть осуществлена в другом порядке, и для получения целевых соединений могут потребоваться соответствующие защитные группы

В соответствии с настоящим изобретением, соединения формулы (I) могут быть получены из соединения формулы (II)

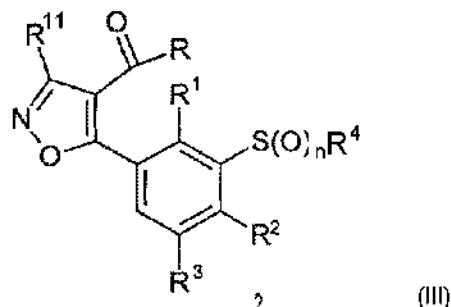


где R, R¹, R², R³, R⁴ и n определены выше, а R¹¹ представляет собой атом водорода или группу, выбранную из сложного эфира карбоновой кислоты, амида, нитрила и ацила

Если R¹¹ является водородом или ацильной группой, то реакцию осуществляют путем обработки основанием. Примерами подходящих оснований являются гидроксиды или алкоксиды щелочных или щелочно-земельных металлов, такие, как этоксид натрия, или органические основания, такие, как триэтиламин

Если R¹¹ представляет собой такую группу, как сложный эфир, амид, или нитрил, то целевое соединение получают с помощью гидролитической реакции. Такая гидролитическая реакция может быть проведена в присутствии кислоты или основания. Кислотный гидролиз может быть осуществлен, например, с использованием водного раствора соляной кислоты. Основной гидролиз может быть осуществлен, например, с использованием гидроксида натрия в смеси спирта и воды. Указанные реакции проводят при температуре от комнатной до температуры перегонки указанной смеси

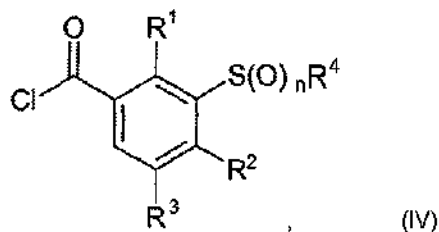
В соответствии с другим признаком настоящего изобретения, соединения формулы (I) могут быть получены из соединения формулы (III)



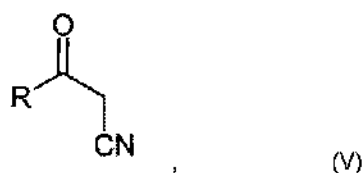
где R, R¹, R², R³, R⁴, n и R¹¹ определены выше. Если R¹¹ является водородом или ацильной группой, то реакцию проводят путем обработки основанием. Примерами подходящих оснований являются гидроксиды или алкоксиды щелочных или щелочно-земельных металлов, например, этоксид натрия, или органические основания, например, триэтиламин

Если R¹¹ представляет собой такую группу, как сложный эфир, амид, или нитрил, то нужное соединение получают посредством гидролитической реакции. Эта реакция может быть осуществлена в присутствии кислоты или основания. Кислотный гидролиз может быть проведен с использованием водного раствора соляной кислоты. Основной гидролиз может быть проведен, например, с использованием гидроксида натрия в смеси спирта и воды. Эти реакции осуществляют при температуре от комнатной до температуры перегонки указанной смеси

В соответствии с другим отличительным признаком настоящего изобретения, соединения формулы (I), в которых n, p и q равны нулю или двум, могут быть также получены посредством реакции бензоилхлорида формулы (IV)



(где R^1 , R^2 , R^3 и R^4 определены выше, а n , p и q равны 0 или 2) с бета-кетонитрилом формулы (V)

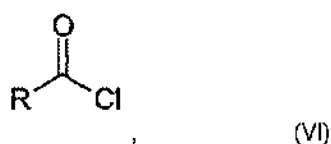


где R определен выше

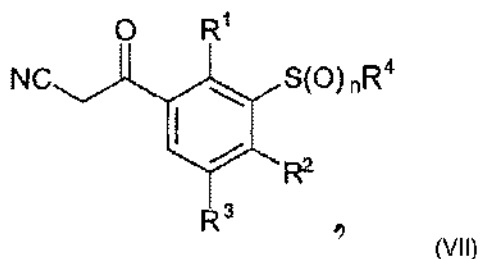
Эту реакцию осуществляют, в основном, в присутствии основания в растворителе или смеси растворителей. Подходящими основаниями являются гидриды, гидроксиды, или алкоксиды металлов (например, гидрид натрия или лития, гидроксид натрия, гидроксид калия, этоксид магния, или метоксид магния).

Подходящими растворителями являются, например, тетрагидрофуран, углеводороды, такие, как толуол, или галогенированные углеводороды, такие, как дихлорометан. В основном, реакцию осуществляют при температуре от 0°C до температуры перегонки.

В соответствии со следующим признаком настоящего изобретения, соединения формулы (I), в которых n , p и q равны нулю или двум, могут быть также получены с помощью реакции хлорангидрида формулы (VI)

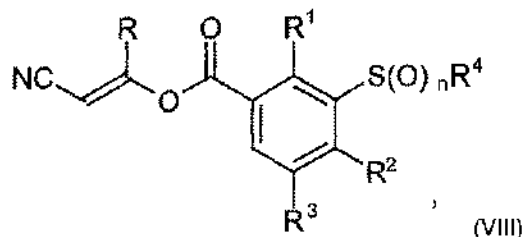


где R определен выше, с бета-кетонитрилом формулы (VII)



где R^1 , R^2 , R^3 , R^4 определены выше и n , p и q равны нулю или двум. Эту реакцию осуществляют, в основном, в условиях, аналогичных описанным выше условиям проведения реакции соединений формулы (IV) с соединениями формулы (V).

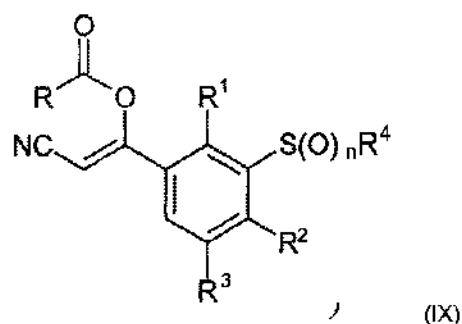
В соответствии со следующим отличительным признаком настоящего изобретения, соединения формулы (I), в которых n , p и q равны нулю или двум, могут быть получены с помощью реакции бензоилхлорида формулы (IV) (где R^1 , R^2 , R^3 и R^4 определены выше, а n , p и q равны нулю или двум) с бета-кетонитрилом формулы (V) (где R определен выше) посредством промежуточного соединения формулы (VIII)



где R, R^1 , R^2 , R^3 и R^4 определены выше, а n , p и q равны нулю или двум. Промежуточное соединение формулы (VIII) может быть получено в присутствии слабого основания, такого, как органическое основание, например, триэтиламин, в инертном растворителе, таком, как ацетонитрил или дихлорометан, при температуре в диапазоне от комнатной температуры до температуры перегонки смеси. Реакция перегруппировки промежуточного соединения формулы (VIII) с образованием соединения формулы (I) может быть осуществлена (но необязательно) *in situ* в инертном растворителе, таком, как ацетонитрил или дихлорометан, в присутствии катализатора, такого, как источник цианида.

Примерами таких источников цианида могут служить ацетонцианогидрин или цианид щелочного металла, например, цианид калия, необязательно в присутствии краун-фира, такого, как 18-краун-6.

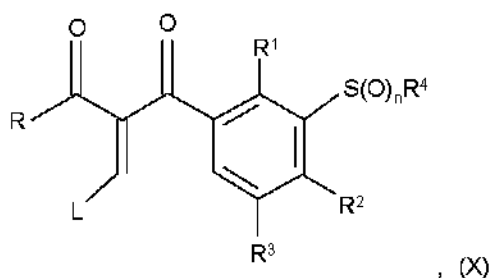
В соответствии с другим отличительным признаком настоящего изобретения, соединения формулы (I), в которых n , p и q равны нулю или двум, могут быть получены с помощью реакции хлорангидрида формулы (VI) (где R определен выше) с бета-кетонитрилом формулы (VII) (где R^1 , R^2 , R^3 и R^4 определены выше, а n , p и q равны нулю или двум) посредством промежуточного соединения формулы (IX)



где R, R^1 , R^2 , R^3 и R^4 определены выше, а n , p и q равны нулю или двум. Получение и перегруппировка промежуточного соединения формулы (IX) могут быть осуществлены в условиях, аналогичных описанным выше условиям получения и перегруппировки соединений формулы (VIII).

Промежуточные соединения при получении соединений формулы (I) могут быть получены с использованием или модификацией известных методов.

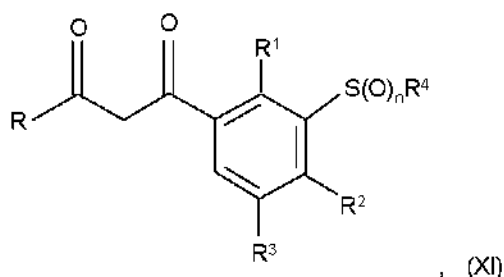
Соединения формул (II) или (III), в которых R^{11} является водородом, могут быть получены с помощью реакции соединения формулы (X)



(где R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и n определены выше, а L представляет собой $-\text{OR}^{72}$ или $-\text{N}(\text{R}^{72})$, где R^{72} является алкильной группой) с солью гидроксиламина в присутствии основания или акцептора кислоты. Эту реакцию, в основном, осуществляют с использованием гидрохлорида гидроксиламина в присутствии ацетата натрия или органического основания, такого, как триэтиламина.

Предпочтительно, если реакция протекает в растворителе. Подходящими растворителями являются спирты, такие, как этанол, или инертные растворители, такие, как ацетонитрил. Эту реакцию осуществляют, в основном, при температуре в диапазоне от комнатной температуры до температуры кипения растворителя.

Соединения формулы (X), в которых L представляет собой $-\text{OR}^{72}$, могут быть получены с помощью реакции diketона формулы (XI).

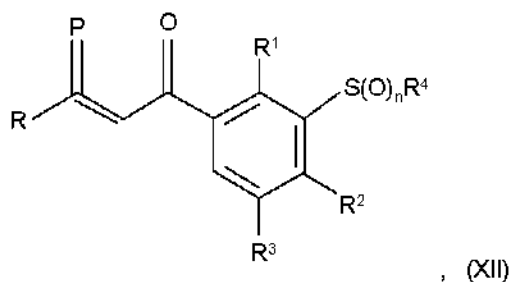


где R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и n определены выше, с ортоэфиром $\text{HC}(\text{OR}^{72})_3$, где R^{72} определен выше. Эту реакцию проводят, в основном, с использованием триэтилортоформата в присутствии кислотного катализатора, такого, как ангидрида уксусной кислоты. Реакция протекает при температуре в диапазоне от комнатной температуры до температуры кипения смеси.

Соединения формулы (X), в которых L представляет собой $-\text{N}(\text{R}^{72})_2$, могут быть получены с помощью реакции diketона формулы (XI) (где R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и n определены выше) с амидоацеталем формулы $(\text{R}^{72})_2\text{N}-\text{CH}(\text{OR}^{72})_2$, где R^{72} определен выше.

Эта реакция протекает (но необязательно) в инертном растворителе, таком, как толуол, при температуре в диапазоне от комнатной температуры до температуры кипения смеси.

Соединения формулы (II), где R^{11} представляет собой сложный эфир, нитрил, или ацил, могут быть получены с помощью реакции соединения формулы (XII).



(где R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и n определены выше, а P является уходящей группой, такой, как N,N -диалкиламино) с соединением формулы $\text{R}^{11}-\text{C}(\text{Z})=\text{NOH}$, где R^{11} представляет собой сложноэфирную, нитрильную или ацильную группу, а Z является атомом галогена. В основном, Z является атомом хлора или брома. Эту реакцию осуществляют, в основном, в инертном растворителе, таком, как толуол или дихлорометан, в присутствии основания, такого, как триэтиламин, или катализатора, такого, как молекулярное сито в 4 Ангстрем или ион фторид.

Соединения формулы (XII) могут быть получены с помощью реакции соединения формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{11})\text{P}$, где R^{11} и P определены выше, с бензоилхлоридом формулы (IV). Эту реакцию, в основном, осуществляют в присутствии органического основания, такого, как триэтиламин, в инертном растворителе, таком, как толуол или дихлорометан, при температуре от -20°C до комнатной температуры.

Соединения формулы (II) или (III), где R^{11} представляет собой сложноэфирную, нитрильную или ацильную группу, могут быть получены с помощью реакции соединения формулы (XI) с соединением формулы $\text{R}^{11}-\text{C}(\text{Z})=\text{NOH}$, где R^{11} представляет собой сложноэфирную, нитрильную или ацильную группу, а Z определен выше.

Обычно, эту реакцию осуществляют в инертном растворителе, таком, как дихлорометан или ацетонитрил, в присутствии основания.

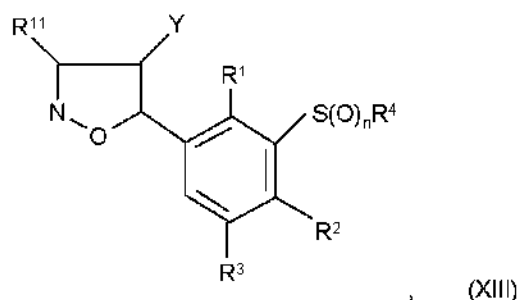
Примерами подходящих оснований являются алкоксиды щелочно-земельных металлов, такие, как метоксид магния.

В основном, реакцию проводят при температуре в диапазоне от комнатной температуры до температуры перегонки смеси.

Соединения формулы (II) или (III), где R^{11} представляет собой амидную группу, могут быть получены с помощью реакции соответствующего соединения формулы (II) или (III), где R^{11} является сложноэфирной группой, с аммиаком или амином.

Эту реакцию осуществляют в растворителе или в смеси растворителей, такой, как водный этанол, при температуре от комнатной до температуры перегонки смеси.

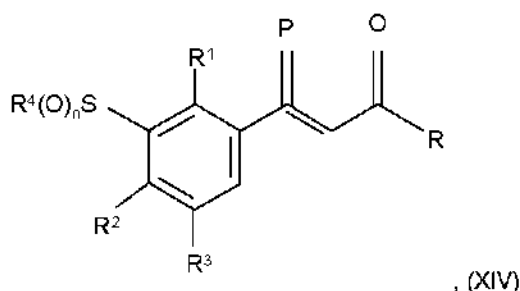
Соединения формулы (III), где R^{11} является водородом, могут быть получены с помощью реакции соединения формулы (XIII).



где R^{11} является водородом, а Y является карбоксильной группой, или ее реактивным производным (таким, как хлорангидрид карбоновой кислоты или сложный эфир карбоновой кислоты), или цианогруппой, с соответствующим металлоорганическим реагентом, таким, как реагент Гриньяра или литийорганический реагент

В результате этой реакции вводят группу $-COR$ в 4-положение изоксазольного кольца. В основном, реакцию осуществляют в инертном растворителе, таком, как простой эфир или тетрагидрофуран, при температуре от 0°C до температуры перегонки растворителя

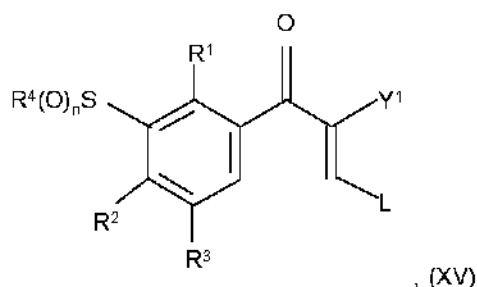
Соединения формулы (III), где R^{11} представляет собой сложноэфирную, нитрильную или ацильную группу, могут быть получены с помощью реакции соединения формулы (XIV)



где R^1, R^2, R^3, R^4 и n определены выше, а P является уходящей группой, такой, как N,N-диалкиламин, с соединением формулы $R^{11}C(Z) = N-OH$, где Z определен выше, а R^{11} представляет собой сложноэфирную группу, нитрильную или ацильную группу

В основном, Z является хлором или бромом. Эту реакцию, в основном, осуществляют в инертном растворителе, таком, как толуол или дихлорометан, в присутствии основания, такого, как триэтиламин, или катализатора, такого, как молекулярное сито 4Å или ион фторида

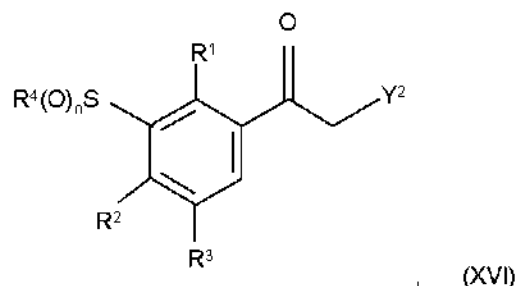
Соединения формулы (XIII), где R^{11} является водородом, а Y является $-CO_2$ -алкилом или $-CN$, могут быть получены с помощью реакции соединения формулы (XV)



где R^1, R^2, R^3, R^4 и n определены выше, Y^1 является CO_2 -алкилом или $-CN$, а L определена выше, с солью гидроксиламина, такой, как гидрохлорид гидроксиламина, в растворителе, таком, как этанол или ацетонитрил, необязательно в присутствии основания или акцептора кислоты, такого, как триэтиламин или ацетат натрия

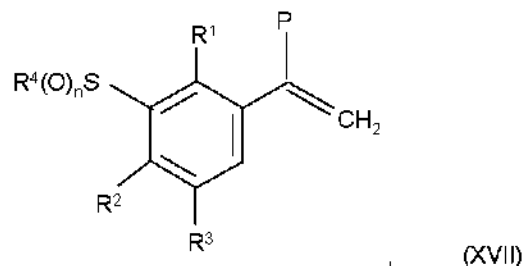
Соединения формулы (XIII), в которых R^{11} является водородом, а Y является карбоновой кислотой или хлорангидридом карбоновой кислоты, могут быть получены из соответствующего соединения формулы (XIII), в котором R^{11} является водородом, а Y представляет собой сложноэфирную группу карбоновой кислоты, посредством гидролиза указанной сложноэфирной группы, с последующим превращением, если это необходимо, полученной таким образом кислоты в хлорангидрид, например, путем нагревания с тионилхлоридом

Соединения формулы (XV) могут быть получены с помощью реакции соединения формулы (VII) или сложного кетоэфира формулы (XVI)



где R^1, R^2, R^3, R^4 и n определены выше, а Y^2 представляет собой $-CO_2$ -алкил, либо с триалкилортоформатом (например, триэтилортоформатом) в присутствии ангидрида уксусной кислоты при температуре перегонки смеси, либо с диалкилацеталем диалкилформамида (например, диметилацеталем диметилформамида) необязательно в инертном растворителе, таком, как толуол при температуре от комнатной температуры до температуры перегонки смеси

Соединения формулы (XIV) могут быть получены с помощью реакции соединения формулы (XVII)



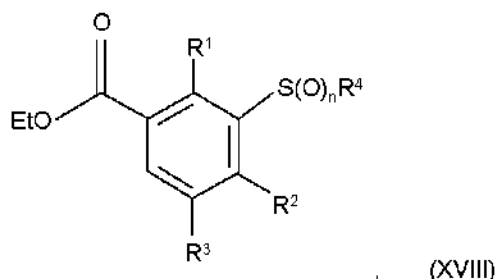
где R^1, R^2, R^3, R^4 , n и P определены выше, с хлорангидридом формулы (VI), где R определен выше, в инертном растворителе, таком, как дихлорометан или толуол, в присутствии основания, такого, как триэтиламин

Хлорангидриды формулы (IV) или (VI) обычно являются известными соединениями, либо они могут быть получены традиционными способами

из соответствующей карбоновой кислоты, например, с использованием тионилхлорида в хлороформе в условиях нагревания с обратным холодильником

Бета-кетонитрилы формулы (V) могут быть получены из хлорангидридов формулы (VI) стандартными методами, хорошо описанными в литературе (например, см Krauss et al Synthesis, 1983, 308 или Muth et al, J Org Chem 1960, 25, 736) Альтернативно, бета-кетонитрилы формулы (V) могут быть получены с помощью реакции сложного эфира формулы $R-CO_2Et$, где R определен выше, с ацетонитрилом Эта реакция описана в литературе, см, например, статью Abramovitch и Hauser, J Am Chem Soc, 1942, 64, 2720

Бета-кетонитрилы формулы (VII) могут быть получены из бензоилхлоридов формулы (IV) или из этилбензоатов формулы (XVIII)



(где R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и n определены выше) способом, аналогичным способу, описанному выше для получения бета-кетонитрилов формулы (V)

Соединения формулы (V), (XI), (XIV), (XVI), (XVII) и (XVIII) являются известными, либо они могут быть получены с использованием известных способов или путем адаптации известных способов

Взаимопревращение соединений формулы (I) или промежуточных соединений может быть осуществлено известными методами либо путем модификации известных методов Соединения, в которых n, p и q равны 1 или 2, могут быть получены путем окисления соответствующих соединений, в которых n, p и q равны 0 или 1, например, с использованием 3-хлоропероксибензойной кислоты в инертном растворителе, таком, как дихлорметан, при температуре от $-30^\circ C$ до температуры кипения растворителя

Соединения, в которых R^1 , R^2 или R^3 являются атомом галогена, могут быть получены из соответствующих соединений, в которых R^1 , R^2 или R^3 являются замещенными незамещенной аминогруппой с помощью реакции Зандмейера Эту реакцию осуществляют в присутствии кислоты, такой, как хлористоводородная или бромистоводородная кислота, с последующей обработкой, например, хлоридом меди (I) или бромидом меди (I) при температуре от комнатной до $80^\circ C$ Альтернативно, диазотирование может быть осуществлено с использованием алкилнитрита, такого, как т-бутилнитрит, в присутствии галогенирующего агента, такого, как хлорид меди (II) или бромформ, в инертном растворителе, таком, как ацетонитрил

Соединения, в которых R^1 , R^2 или R^3 заменены на незамещенную аминогруппу, могут быть получены с помощью реакции соединений, в которых R^1 , R^2 или R^3 являются нитрогруппой, например, с хлоридом олова (II) и соляной кислотой

Соединения, в которых R^1 , R^2 или R^3 являются циано-группой, могут быть получены из соединений, в которых R^1 , R^2 или R^3 являются группой $-CO_2R^5$, посредством гидролиза с получением соответствующей карбоновой кислоты, в которой R^5 заменяется водородом, с последующей конверсией в соответствующий галогидангидрид, например, путем обработки тионилхлоридом, а затем аммиаком, с образованием амида, и наконец, с последующей дегидратацией, например, в присутствии оксихлорида фосфора Соединения, в которых R^1 , R^2 или R^3 являются нитрогруппой, могут быть получены путем окисления соединений, в которых R^1 , R^2 или R^3 заменены на незамещенную аминогруппу, например, при помощи реакции с трифторуксусной кислотой

Агрономически приемлемые соли и металлокомплексы соединений формулы (I) могут быть получены известными методами

Нижеприведенные примеры иллюстрируют получение соединений формулы (I) В настоящем описании т кип (в р) означает точку кипения, т пл (т р) означает точку плавления, сРг означает циклопропил ЯМР означает спектр протонного (ядерного) магнитного резонанса Если это не указано особо, то все процентные содержания даны в массовых процентах

Пример 1

К раствору 5-циклопропил-4-(4-метил-3-метилсульфенил-бензоил) изоксазола (0,66 г) в дихлорметане, добавляли 0,5 г триэтиламина Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи После этого добавляли еще 0,2 г триэтиламина, и полученную смесь перемешивали в течение 24 часов К смеси добавляли соляную кислоту (2M), и слои отделяли Органический слой промывали водным раствором хлорида натрия, осушали сульфатом натрия и фильтровали Полученный фильтрат выпаривали досуха, и получали 2-циано-3-циклопропил-1-(4-метил-3-метилсульфенилфенил)пропан-1,3-дион (соединение 1, 0,12 г) в виде камеди оранжевого цвета, которая отверждается, т пл $64,7-67,9^\circ C$

Пример 2

К раствору 0,05 г натрия в этаноле (10 мл) добавляли 0,43 г 5-циклопропил-4-(4-хлоро-3-этилсульфенил-2-метилсульфенил-2-бензоил)изоксазола Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов Затем добавляли соляную кислоту (2M), и смесь экстрагировали эфиром, а слои отделяли Органический слой промывали водой, осушали безводным сульфатом натрия и фильтровали Фильтрат выпаривали досуха, и получали кремообразное твердое вещество Это вещество растирали с эфиром, и получали 2-циано-3-циклопропил-1-(4-хлоро-3-этилсульфенил-2-метилсульфенилфенил)пропан-1,3-дион (соединение 4, 0,15 г) в виде белого твердого вещества, т пл $63-65^\circ C$

С использованием аналогичной процедуры и соответствующим образом замещенных исход-

ных материалов, были получены следующие соединения формулы 1

| Соед. | R | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | n | Т.пл. (°C) |
|-------|-----|-----------------|----------------|----------------|----------------|---|-------------|
| 7 | cPr | Me | Cl | H | Me | 0 | 133,4-133,9 |
| 8 | cPr | CF ₃ | SMe | H | Me | 0 | 115,0-116,0 |
| 9 | cPr | OMe | Cl | H | Me | 2 | 101-102 |
| 10 | cPr | SMe | Cl | H | nPr | 0 | 65,1-66,3 |

Пример 3

К раствору 5-(4-метил-3-метилсульфонилфенил)-4-циклопропилкарбонилизоксазола (0,74 г) в дихлорметане, добавляли 0,5 г триэтиламина. Полученную смесь перемешивали в течение ночи. К смеси добавляли соляную кислоту (2M), и слои разделяли. Органический слой промывали водным раствором хлорида натрия, осушали безводным сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, и получали 2-циано-3-циклопропил-1-(4-метил-3-метилсульфонилфенил)пропан-1,3-дион (соединение 2, 0,55 г) в виде твердого вещества с т.пл. 133,6–135,6 °C.

С использованием аналогичной процедуры и соответствующим образом замещенных исходных материалов были получены следующие соединения формулы 1.

Соединение 3

2-Циано-3-циклопропил-1-(4-метил-3-метилсульфинилфенил)пропан-1,3-дион (т.пл. 104,3 °C) – из исходного 5-(4-метил-3-метилсульфинилфенил)-4-циклопропилкарбонилизоксазола.

Соединение 6

2-Циано-3-циклопропил-1-(4-хлоро-3-метилсульфонилфенил)пропан-1,3-дион (т.пл. 115,8–116,7 °C) – из исходного 5-(4-хлоро-3-метилсульфонилфенил)-4-циклопропилкарбонилизоксазола.

Пример 4

К раствору смеси (1:1) 5-циклопропил-4-(4-метокси-3-метилсульфонилбензоил)изоксазола и 5-(4-метокси-3-метилсульфонилфенил)-4-циклопропилкарбонилизоксазола (0,65 г) в дихлорметане, добавляли 0,5 мл триэтиламина. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. После этого к смеси добавляли соляную кислоту (2M) и слои отделяли.

Органический слой промывали водным раствором хлорида натрия, осушали безводным сульфатом натрия и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, и получали 2-циано-3-циклопропил-1-(4-метокси-3-метилсульфонилфенил)пропан-1,3-дион (соединение 5, 0,5 г) в виде твердого вещества бежевого цвета с т.пл. 151–153,1 °C.

Ссылочный пример 1

Смесь 3-циклопропил-2-(N,N-диметиламинометил)-1-(4-метил-3-метилсульфонилфенил)пропан-1,3-диона (10,6 г) и гидрохлорида

гидроксиламина (2,92 г) в этаноле, перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Затем добавляли воду и полученную смесь выпаривали для удаления этанола.

После этого смесь экстрагировали этилацетатом, промывали водным раствором хлорида натрия, осушали сульфатом натрия и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, и образовавшийся остаток очищали с помощью хроматографии на двуокиси кремния (элюент: смесь эфира и циклогексана). В результате этой процедуры получали 2,77 г 5-циклопропил-4-(4-метил-3-метилсульфонилбензоил)изоксазола в виде белого твердого вещества, т.пл. 85,5–86,1 °C.

С использованием аналогичной процедуры, из соответствующим образом замещенных исходных материалов, были получены следующие соединения.

5-(4-метил-3-метилсульфонилфенил)-4-циклопропилкарбонилизоксазол (т.пл. 78,9–79,9 °C) – из 3-циклопропил-2-(N,N-диметиламинометил)-1-(4-метил-3-метилсульфонилфенил)пропан-1,3-диона.

Смесь (1:1) 4-(4-метокси-3-метилсульфонилбензоил)-5-циклопропил-2-этоксиметилпропан-1,3-диона (3,4 г) и гидрохлорида гидроксиламина (0,83 г) в этаноле, добавляли 0,98 г ацетата натрия, и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи.

Ссылочный пример 2

К смеси 1-[4-хлоро-3-(этилсульфонил)-2-(метилсульфонил)-фенил]-3-циклопропил-2-этоксиметилпропан-1,3-диона (3,4 г) и гидрохлорида гидроксиламина (0,83 г) в этаноле, добавляли 0,98 г ацетата натрия, и полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи.

Твердое вещество отделяли, фильтровали, тщательно промывали водой и осушали. В результате этой процедуры получали 4-[4-хлоро-3-(этилсульфонил)-2-(метилсульфонил)бензоил]-5-циклопропил-2-этоксиметилпропан-1,3-дион (соединение 11, 1,45 г) в виде желтого твердого вещества, т.пл. 105–106 °C.

С использованием аналогичной процедуры, из соответствующим образом замещенных исходных материалов, были получены следующие соединения формулы II, в которых R¹¹ является водородом.

| R | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | n | Т.пл. (°C) |
|-----|-----------------|----------------|----------------|----------------|---|---------------|
| cPr | Me | Cl | H | Me | 0 | 83 |
| cPr | CP ₃ | SMe | H | Me | 0 | 96-97 |
| cPr | OMe | Cl | H | Me | 0 | 75,1 |
| cPr | SMe | Cl | H | Pr | 0 | 67-69 |

Ссылочный пример 3 К перемешанному охлажденному раствору 4-(4-хлоро-2-метокси-3-метилсульфонилбензоил)-5-циклопропилзоксазола (2,66 г) в дихлорметане при 2° С добавляли 3,55 г 3-хлоро-пероксибензойной кислоты. Полученную смесь перемешивали 1 час. Затем эту смесь фильтровали, промывали водой, водным раствором метабисульфита натрия, затем снова водой, а после этого сушили безводным сульфатом магния, и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, и остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на двуокиси кремния (элюент: смесь гексана и этилацетата) (7/3).

В результате этой процедуры получали белое твердое вещество. Это твердое вещество растворяли с этилацетата и промывали насыщенным бикарбонатом натрия и водой, а затем сушили безводным сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, и получали 1,3 г 4-(4-хлоро-2-метокси-3-метилсульфонилбензоил)-5-циклопропилзоксазола в виде белого твердого вещества, т.пл. 133,2° С.

С использованием аналогичной процедуры, из соответствующим образом замещенных исходных материалов, были получены следующие соединения.

5-(4-метил-3-метилсульфонилфенил)-4-циклопропилкарбонилизоксазол (т.пл. 110,8-112,2° С) – из исходного 5-(4-метил-3-метилсульфонилфенил)-4-циклопропилкарбонилизоксазола,

5-(4-метил-3-метилсульфинилфенил)-4-циклопропилкарбонилизоксазол (т.пл. 169,2-172,6°С) – из 5-(4-хлоро-3-метилсульфонилфенил)-4-циклопропилкарбонилизоксазола.

Ссылочный пример 4

К смеси 3-циклопропил-2-этоксиметил-1-(4-хлоро-3-метилсульфонилфенил)пропан-1,3-диола (12,3 г) и гидрохлорида гидроксиламина (3,0 г) в этаноле добавляли 3,0 г ацетата натрия. Полученную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Эту смесь фильтровали, и образовавшееся твердое вещество про-

мывали этанолом, а затем водой. После сушки, получали 3,3 г 5-(4-хлоро-3-метилсульфонил)-4-циклопропилкарбонилизоксазола в виде белого твердого вещества, т.пл. 114,8-115,3° С.

Ссылочный пример 5

К раствору 3-циклопропил-1-(4-метил-3-метилсульфонилфенил)пропан-1,3-диола (8,71 г) в толуоле добавляли 6,0 мл диметилацетата диметилформамида. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. После этого добавляли 2,0 мл диметилацетата диметилформамида, и смесь перемешивали и нагревали при 50° С в течение 24 часов. Эту смесь охлаждали и выпаривали досуха, в результате чего получали 10,6 г 3-циклопропил-2-(N,N-диметиламинометил)-1-(4-метил-3-метилсульфонилфенил)пропан-1,3-диола в виде коричневого маслообразного вещества.

С использованием аналогичной процедуры был получен 3-циклопропил-2-(N-метиламинометил)-1-(4-метокси-3-метилсульфонилфенил)пропан-1,3-диол.

Ссылочный пример 6

Смесь 1-[4-хлоро-2-(метилсульфонил)-3-(пропилсульфонилфенил)-3-циклопропилпропан-1,3-диола (3,4 г), триэтилортоформата (2,96 г) и уксусного ангидрида (3,06 г) перемешивали и нагревали с обратным холодильником в течение 3 часов. Полученную смесь охлаждали и выпаривали досуха.

Образовавшийся остаток растворяли в толуоле и снова выпаривали, в результате чего получали 4,4 г 1-[4-хлоро-2-метилсульфонил-3-пропилсульфонилфенил]-2-этоксиметил-3-циклопропилпропан-1,3-диола в виде красного маслообразного вещества, которое использовали без очистки.

С использованием аналогичной процедуры и соответствующим образом замещенных исходных материалов были получены следующие соединения формулы (X), в которых L представляет собой этокси-группу.

| R | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | n |
|-----|-----------------|----------------|----------------|----------------|---|
| cPr | H | Cl | H | Me | 0 |
| cPr | Me | Cl | H | Me | 0 |
| cPr | CF ₃ | SMe | H | Me | 0 |
| cPr | OMe | Cl | H | Me | 0 |
| cPr | SMe | Cl | H | Et | 0 |

Ссылочный пример 7

Суспензию магния (2,4 г) в метаноле слегка нагревали для инициации реакции, и добавляли т-бутил-3-циклопропил-3-оксипропионат (18,4 г). Полученную смесь перемешивали в течение 0,75 часа, после чего метанол выпаривали. Затем добавляли толуол, и смесь снова выпаривали для удаления последних следовых количеств метанола. Остаток суспендировали в ацетонитриле и добавляли раствор 4-метил-3-метилсульфенилбензоил-хлорида (20,0 г) в ацетонитриле. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи.

Затем добавляли соляную кислоту (2M) и смесь перемешивали в течение часа. Эту смесь экстрагировали этилацетатом, промывали водным раствором хлорида натрия, осушали сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, и получали оранжевое маслообразное вещество. Затем это вещество растворяли в толуоле и добавляли 1,5 г 4-толуолсульфоновой кислоты. Полученную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 4 часов, охлаждали до комнатной температуры и выпаривали досуха.

Образовавшийся остаток растворяли в этилацетате и промывали водой и водным раствором хлорида натрия, а затем осушали сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха. Остаток очищали с помощью хроматографии (элюент: смесь этилацетата и циклогексана), в результате чего получали 3-циклопропил-1-(4-метил-3-метилсульфенилфенил)пропан-1,3-диона (9,99 г) в виде коричневого маслообразного вещества.

¹H-ЯМР (CDCl₃) δ 0,9-1,05 (м, 2H), 1,15-1,25 (м, 2H), 1,75-1,85 (м, 1H), 2,4 (с, 3H), 2,5 (с, 3H), 6,25 (с, 1H), 7,2 (д, 1H), 7,5 (д, 1H), 7,65 (с, 1H), 16,2-16,4 (шир с, 1H).

С использованием аналогичной процедуры и соответствующим образом замещенных исходных материалов, был получен 3-циклопропил-1-(4-метокси-3-метилсульфонилфенил)пропан-1,3-дион.

ЯМР (CDCl₃) 0,95 (м, 2H), 1,2 (м, 2H), 1,8 (м, 2H), 3,7 (с, 3H), 4,05 (с, 3H), 6,3 (с, 1H), 7,1 (д, 1H), 8,15 (д, 1H), 8,45 (д, 1H), 16,3 (шир с, 1H).

Бензоилхлориды были получены из соответствующим образом замещенных бензойных кислот путем нагревания этих кислот с обратным холодильником в тионилхлориде. Избыточное количество тионилхлорида удаляли путем выпаривания, и остаточные продукты (бензоилхлориды) использовали без дополнительной очистки.

Ссылочный пример 8

Смесь магния (0,33 г) и метанола, содержащего тетрагорметан (0,1 г) нагревали с обратным холодильником в течение получаса. После этого по капле добавляли 2,4 г т-бутил-3-циклопропил-3-оксипропионата, и полученную суспензию нагревали с обратным холодильником в течение 1 часа.

Эту суспензию охлаждали и выпаривали досуха. Остаток растворяли в толуоле, и добавляли 3,24 г 4-хлоро-2-(метилсульфенил)-3-(пропилсульфенил)бензоилхлорида. Полученную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. После этого добавляли соляную кислоту (2M) и смесь перемешивали в течение получаса.

Слой отделяли, а органический слой промывали водой и осушали путем азеотропного удаления воды с использованием аппарата Дина-Старка. К смеси добавляли 0,1 г 4-толуолсульфоновой кислоты, и смесь нагревали с обратным холодильником в течение 2 часов. Смесь охлаждали, промывали водой, осушали безводным сульфатом натрия и фильтровали. Фильтрат обрабатывали углем и фильтровали через двуокись кремния (Hyflo), а затем выпаривали. В результате этой процедуры получали 1-[4-хлоро-2-метилсульфенил-3-пропилсульфенилфенил]-3-циклопропилпропан-1,3-дион в виде коричневого вещества.

ЯМР (CDCl₃) 1,0 (м, 5H), 1,2 (м, 2H), 1,6 (м, 2H), 1,7 (м, 1H), 2,45 (с, 3H), 2,9 (т, 2H), 6,05 (с, 1H), 7,25 (д, 1H), 7,55 (д, 1H), 16 (шир с, 1H).

С использованием аналогичной процедуры и соответствующим образом замещенных исходных материалов, были получены следующие соединения формулы (XI).

| R | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | n | ЯМР/ т.пл. |
|-----|-----------------|----------------|----------------|----------------|---|------------|
| cPr | Me | Cl | H | Me | 0 | (a) |
| cPr | CF ₃ | SMe | H | Me | 0 | 96-97°C |
| cPr | SMe | Cl | H | Et | 0 | (b) |
| cPr | OMe | Cl | H | Me | 0 | (c) |

(a) ЯМР (CDCl₃) 0,9 (м, 2H), 1,2 (м, 2H), 1,7 (м, 1H), 2, 35 (с, 3H), 2,75 (с, 3H), 5,8 (с, 1H), 7,35 (м, 2H).

(b) ЯМР (CDCl₃) 0,95 (м, 2H), 1,15 (м, 2H), 1,7 (м, 1H), 2,4 (с, 3H), 2,95 (кв, 2H), 5,9 (с, 1H), 7,2 (д, 1H), 7,4 (д, 1H), 16 (шир с, 1H).

(c) ЯМР (CDCl₃) 1,0 (м, 2H), 1,2 (м, 2H), 1,75 (м, 2H), 2,5 (с, 3H), 3,95 (с, 3H), 6,5 (с, 1H), 7,25 (д, 1H), 7,65 (д, 1H), 16,3 (шир с, 1H).

Ссылочный пример 9

К перемешанному раствору гидрида натрия (80% дисперсия в масле) (4,20 г) в тетрагидрофуране, по капле в течение 2,5 часа, добавляли

раствор циклопропилметилкетона (10,86 г) и метил (3-метилсульфенил-4-хлоро)бензоата (14,0 г) в тетрагидрофуране.

Полученную смесь перемешивали при нагревании с обратным холодильником еще в течение 1,5 часа, а затем оставляли для охлаждения в течение ночи. После этого добавляли соляную кислоту (2M). Полученную смесь экстрагировали этилацетатом. Органический экстракт промывали водой, осушали безводным сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на двуокиси кремния (элюент: циклогексан и этилацетат, 10 : 1) и получали 11,3 г 3-циклопропил-1-(4-хлоро-3-метилсульфенилфенил)пропан-1,3-диона в виде твердого вещества, т пл 76,5–79,4°С.

Ссылочный пример 10

При температуре от 0°С до 5°С к перемешанной и охлажденной суспензии 3-амино-4-метилбензойной кислоты (30,23 г) в смеси уксусной кислоты и концентрированной соляной кислоты, добавляли 14,5 г раствора нитрита натрия в воде. Полученную смесь перемешивали при 0–5°С в течение часа, а затем добавляли к перемешанной смеси диметилдисульфида и медного порошка (0,25 г) в уксусной кислоте, поддерживая при этом температуру около 35°С.

Затем, на всем протяжении реакции, к смеси добавляли 3 г медного порошка для того, чтобы продолжалось выделение газа. После этого смесь перемешивали еще 1 час, после чего ее выливали в воду, а твердый осадок отфильтровывали. После обработки этилацетатом и гексаном, смесь нагревали, а нерастворимые вещества отфильтровывали. В результате этой процедуры получали 19,5 г 4-метил-3-метилсульфенилбензойной кислоты в виде белого твердого вещества, т пл 174,6–175,2°С.

С использованием аналогичной процедуры, из соответствующим образом замещенных исходных материалов, были получены следующие соединения.

4-хлоро-3-метилсульфенилбензойная кислота (белое твердое вещество, т пл 208,0–209,3°С) – из 3-амино-4-хлоробензойной кислоты,

4-метокси-3-метилсульфенилбензойная кислота – из 3-амино-4-метоксибензойной кислоты.

Ссылочный пример 11

К перемешанному раствору 4-хлоро-3-фторо-2-метилсульфенилбензойной кислоты (4,4 г) и этилмеркаптана (3,73 г) в N,N-диметилформамиде, добавляли гидроксид лития (3,35 г). Полученную смесь перемешивали и нагревали при 80°С в течение ночи. После этого добавляли дополнительную порцию этилмеркаптана (0,6 г) и гидроксида лития (1,26 г). Смесь нагревали при 80°С в течение ночи, а затем охлаждали и выливали в воду. Затем эту смесь подкисляли до pH = 1, путем добавления соляной кислоты (2M) и экстрагировали эфиром.

Органический экстракт промывали водой, осушали безводным сульфатом натрия и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, а после этого перетирали с гексан-4-хлоро-3-этилсульфенил-3-метилсульфенилбензойной кислотой (2,57 г), в результате чего получали белое твердое вещество.

ЯМР ($CDCl_3$) 1,25 (т, 3H), 2,55 (с, 3H), 3,0 (кв, 2H), 7,5 (д, 1H), 7,85 (д, 1H).

С использованием аналогичной процедуры 4-хлоро-2-метилсульфенил-3-пропилсульфенилбензойную кислоту (т пл 92–93°С) получали из 4-хлоро-3-фторо-2-метилсульфенилбензойной кислоты.

Ссылочный пример 12

К перемешанному раствору 3-фторо-4-метилсульфенил-2-трифторометилбензойной кислоты (2,5 г) в N,N-диметилформамиде добавляли 3,5 г тиометоксида натрия. Полученную смесь нагревали в течение 5 часов при 70°С, а затем в течение 4 часов при 110°С. После охлаждения смесь разбавляли водой и экстрагировали эфиром.

Органический экстракт промывали водой, осушали безводным сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, и полученный остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на двуокиси кремния (элюент: этилацетат).

В результате этой процедуры получали 0,8 г 3,4-бисметилсульфенил-2-трифторометилбензойной кислоты в виде твердого вещества бежевого цвета.

ЯМР (d_6 -ацетон) 1,3 (с, 3H), 1,4 (с, 3H), 7,5 (д, 1H), 8,1 (д, 1H).

Ссылочный пример 13

При температуре ниже –70°С к перемешанному, охлажденному раствору 6-бromo-2-фторо-3-(метилсульфенил)бензотрифторида (30,6 г) в эфире добавляли n-бутиллитий (2,5 M в гексане, 51 мл). После этого смесь перемешивали при –78°С в течение 4 часов, а затем выливали на гранулированную двуокись углерода. Смесь перемешивали 2 часа и разбавляли водой. После промывки смеси эфиром, водный слой подкисляли, экстрагировали эфиром, промывали водой, осушали сульфатом магния и фильтровали.

Фильтрат выпаривали досуха, и получали 23,4 г 3-фторо-4-(метилсульфенил)-2-трифторометилбензойной кислоты в виде твердого вещества бежевого цвета.

ЯМР ($DMCO-d_6$) 3,14 (с, 3H), 7,99 (д, 1H), 8,19 (т, 1H).

Ссылочный пример 14

При температуре ниже 5°С к перемешанной и охлажденной суспензии 4-бromo-2-фторо-3-трифторометиланилина (40 г) в ледяной уксусной кислоте добавляли раствор нитрита натрия (11,2 г) в концентрированной серной кислоте. Полученную смесь перемешивали при 5°С в течение 1,5 часа. После этого смесь постепенно добавляли к смеси диметилдисульфида (20 мл) и медного порошка (0,224 г) в ледяной уксусной кислоте при 45°С.

Полученную таким образом смесь перемешивали и нагревали при 70°С в течение 3 часов, а затем охлаждали, выливали в воду, экстрагировали эфиром, промывали водой, осушали сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха и очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент: петролейный эфир, т кип 60–80°С).

В результате этой процедуры получали 30,6 г 6-бromo-2-фторо-3-(метилсульфенил)бензотрифторида в виде оранжевого маслообразного вещества.

ЯМР (CDCl_3) 2,45 (с, 3H), 7,25 (т, 1H), 7,5 (д, 1H)

Ссылочный пример 15

Раствор N-бромосукцинимида (24,9 г) в N,N-диметилформамиде добавляли к раствору 2-фторо-3-трифторометиланилина (25 г) в диметилформамиде. Полученную смесь перемешивали 4,5 часа, выливали в воду, и образовавшееся маслообразное вещество отделяли. Водные слои экстрагировали эфиром, а объединенные органические слои промывали водой, осушали сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, а остаток подвергали дистилляции, в результате чего получали 27,44 г 4-бромо-2-фторо-3-трифторометиланилина в виде оранжевого маслообразного вещества, т кип 88–94°C/4мБар

Ссылочный пример 16

В атмосфере инертного газа к перемешанному раствору 1-хлоро-3-фторобензола (10 г) в тетрагидрофуране (при –78°С) добавляли n-бутиллитий (37 мл, 2,5 М в гексане)

После этого смесь перемешивали при –78°С в течение 3 часов, а затем добавляли 17,1 г диметилдисульфида

Полученную смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение ночи. Реакционную смесь гасили водой и экстрагировали эфиром. Органический экстракт промывали водой, осушали безводным сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, в результате чего получали 13,4 г 2-хлоро-6-фторотианизола в виде прозрачного маслообразного вещества

ЯМР (CDCl_3) 2,5 (с, 3H), 7,0 (м, 1H), 7,25 (м, 2H)

Ссылочный пример 17

В атмосфере инертного газа (при –78°С) к перемешанному раствору 2-хлоро-6-фторотианизола (13,4 г) в тетрагидрофуране добавляли 36 мл n-бутиллития (2,5 М в гексане). Смесь перемешивали при –78°С в течение 3 часов, а затем выливали в 40 г твердой двуокиси углерода. Полученную смесь нагревали до комнатной температуры и выпаривали. Образовавшийся остаток суспендировали в эфире и промывали водой

Водный экстракт промывали, подкисляли до pH = 1 путем добавления соляной кислоты и экстрагировали эфиром. Органический экстракт промывали водой, осушали безводным сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, а остаток перетирали с гексаном, в результате чего получали 4-хлоро-2-фторо-3-метилсульфенилбензойную кислоту в виде белого твердого вещества, т пл 183–185°С

Ссылочный пример 18

Суспензию 4-хлоро-2-фторо-3-метилсульфенилбензойной кислоты (21,1 г) в тионилхлориде (200 мл) нагревали с обратным холодильником в течение 5 часов. После охлаждения смесь выпаривали досуха. Полученный остаток суспендировали в толуоле и снова выпаривали досуха. В результате этой процедуры получали 22,9 г 4-хлоро-2-фторо-3-метилсульфенилбензоилхлорида в виде прозрачного маслообразного вещества

Ссылочный пример 19

При 0°С к раствору 2-амино-3-метилпропанола (17 г) в дихлорметане добавляли 22,9 г раствора 4-хлоро-2-фторо-3-метилсульфенил-

бензоилхлорида в дихлорметане. Смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Полученную суспензию фильтровали, а фильтрат выпаривали досуха, в результате чего получили 27,8 г N-(2,2-диметил-1-гидроксизтил)-4-хлоро-2-фторо-3-метилсульфенилбензамида в виде камеди коричневого цвета

ЯМР (CDCl_3) 1,45 (с, 6H), 2,4 (с, 3H), 3,7 (с, 2H), 6,7 (шир д, 1H), 7,25 (дд, 1H), 7,9 (т, 1H)

Ссылочный пример 20

При перемешивании к N-(2,2-диметил-1-гидроксизтил)-4-хлоро-2-фторо-3-метилсульфенилбензамиду (27,8 г) добавляли 40 г тионилхлорида. После этого смесь перемешивали в течение часа, медленно добавляли к воде и экстрагировали эфиром. Водный слой подщелачивали двумя молями гидроксида натрия и экстрагировали дихлорметаном

Органический экстракт промывали водой, осушали безводным сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, а остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на двуокиси кремния (элюент: смесь эфира и гексана, 1 : 9), в результате чего получали 12,8 г 2-(4-хлоро-2-фторо-3-метилсульфенилфенил)-4,4-диметил-2-оксазолина в виде желтого твердого вещества с т пл 41,4–42,1°С

Ссылочный пример 21

При нагревании с обратным холодильником, по капле, к суспензии магния (4,3 г) и кристаллы йода в эфире добавляли метилиодид (25,1 г). Полученную смесь нагревали с обратным холодильником в течение часа, а затем добавляли к раствору 2-(4-хлоро-2-фторо-3-метилсульфенилфенил)-4,4-диметил-2-оксазолина (13,5 г) в эфире. После этого смесь перемешивали в течение ночи, а затем медленно выливали в смесь льда и соляной кислоты (2М)

Полученную таким образом смесь нейтрализовали путем добавления гидроксида натрия (2М) и экстрагировали эфиром. Органический экстракт осушали безводным сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха, и получали 12,4 г 2-(4-хлоро-2-метил-3-метилсульфенилфенил)-4,4-диметил-2-оксазолина в виде желтого маслообразного вещества

ЯМР (CDCl_3) 1,3 (с, 6H), 2,2 (с, 3H), 2,7 (с, 3H), 3,95 (с, 2H), 7,2 (д, 1H), 7,4 (д, 1H)

Ссылочный пример 22

2-(4-хлоро-2-метил-3-метилсульфенилфенил)-4,4-диметил-2-оксазолин (12,4 г) и раствор соляной кислоты (364 мл, 5М) нагревали с обратным холодильником в течение ночи. После охлаждения, смесь экстрагировали этилацетатом, осушали безводным сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха и получали 4-хлоро-2-метил-3-метилсульфенилбензойную кислоту (10,0 г) в виде коричневого твердого вещества, т пл 131,5°С

Ссылочный пример 23

4-хлоро-2-фторо-3-метилсульфенилбензоилхлорид (19,9 г) и метанол перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Полученную смесь выпаривали досуха, а остаток растворяли в эфире, промывали насыщенным бикарбонатом натрия, водой, осушали безводным сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали

досуха и получали метил 4-хлоро-2-фторо-3-метилсульфенилбензоат (19,2 г) в виде желтого маслообразного вещества

ЯМР (CDCl_3) 2,5 (с, 3H), 4,0 (с, 3H), 7,3 (дд, 1H), 7,8 (т, 1H)

Ссылочный пример 24

К раствору метил 4-хлоро-2-фторо-3-метилсульфенилбензоата в тетрагидрофуране добавляли метоксид натрия (5,6 г). Полученную смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре, разбавляли водой и экстрагировали эфиром. Органический экстракт осушали безводным сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха и получали 4-хлоро-2-метокси-3-метилсульфенилбензоат (17,1 г) в виде желтого маслообразного вещества

ЯМР (CDCl_3) 2,5 (с, 3H), 3,9 (с, 3H), 4,0 (с, 3H), 7,2 (д, 1H), 7,65 (д, 1H)

Ссылочный пример 25

Раствор метил 4-хлоро-2-метокси-3-метилсульфенилбензоата (6 г) и гидроксида натрия (12 г) в метаноле и воде перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. Полученную смесь выпаривали, а остаток суспендировали в воде и подкисляли путем добавления соляной кислоты (2M) до pH = 1. Образовавшееся твердое вещество фильтровали, промывали водой и осушали в вакуумной печи, в результате чего получали 4,95 г 4-хлоро-2-метокси-3-метилсульфенилбензойной кислоты в виде белого твердого вещества, т.пл. 131-132°C

Ссылочный пример 26

Раствор 4-метокси-3-метилсульфенилбензойной кислоты (27,3 г) и серной кислоты (10 мл) в метаноле нагревали с обратным холодильником в течение ночи. После охлаждения смесь выпаривали, разбавляли водой и экстрагировали этилацетатом. Органический экстракт промывали раствором бикарбоната натрия, водой и соевым раствором, а затем осушали безводным сульфатом магния и фильтровали. После выпаривания, получали 26,39 г метил 4-метокси-3-метилсульфенилбензоата

К раствору метил 4-метокси-3-метилсульфенилбензоата (13,7 г) в дихлорметане, добавляли 36 г 3-хлоропероксибензойной кислоты (55% чистого материала). После этого смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи, а затем промывали насыщенным бикарбонатом натрия и соевым раствором. Затем эту смесь осушали безводным сульфатом магния и фильтровали. Фильтрат выпаривали досуха и получали метил 4-метокси-3-метилсульфонилбензоат (11,62 г) в виде белого твердого вещества с т.пл. 125,7-127,4°C

Настоящее изобретение относится к способу борьбы с сорняками (т.е., нежелательной растительностью), заключающемуся в том, что места произрастания указанных сорняков обрабатывают гербицидно эффективным количеством, по крайней мере, одного 2-циано-1,3-дионового производного формулы (I) или его агрономически приемлемой соли, металлокомплекса, или енольной таутомерией формы. Для этих целей 2-циано-1,3-дионовые производные обычно используют в виде гербицидных композиций (т.е., в сочетании с приемлемыми разбавителями и/или но-

сителями и/или поверхностно-активными веществами, обычно применяемыми в гербицидных композициях), например, таких, как композиции, описанные ниже

Соединения формулы (I) обладают гербицидной активностью против двудольных (т.е., широколистных) и однодольных (т.е., травянистых) сорных растений при довсходовом и/или послевсходовом их применении

Под термином «довсходовое применение» подразумевается внесение соединений в почву, в которой имеются семена сорняков или их проростки, до того, как эти сорняки появятся над поверхностью почвы. Под термином «послевсходовое применение» подразумевается внесение указанных соединений с самолета или обработка отдельных участков уже появившихся на поверхности земли всходов сорных растений. Например, соединения формулы (I) могут быть использованы для борьбы против следующих сорняков

* широколистных сорняков, например, *Abutilon theophrasti*,

Amaranthus retroflexus, *Bidens pilosa*, *Chenopodium album*, *Galium aparine*, *Ipomoea* spp., например, *Ipomoea purpurea*, *Sesbania exaltata*, *Sinapis arvensis*, *Solanum nigrum* и *Xanthium strumarium*, и

* травянистых сорняков, например, *Alopecurus myosuroides*,

Avena fatua, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa crus-galli*, *Eleusine indica* и *Setaria* spp., например, *Setaria faberii* или *Setaria viridis*,

* осоки, например, *Cyperus esculentus*

Количество вносимых соединений формулы (I) может варьироваться в зависимости от природы сорняка, используемой композиции, времени применения, климатических и эдафических (т.е. почвенных) условий, и природы культурных растений (если борьбу с сорняками проводят в районах возделывания сельскохозяйственных культур). При применении указанных соединений на сельскохозяйственных угодьях необходимо следить, чтобы норма внесения этих соединений была достаточной для уничтожения сорняков, но при этом не оказывала значительного и длительного неблагоприятного воздействия на культурное растение. В основном, с учетом вышеуказанных факторов, норма внесения активного материала в пределах от 0,01 кг до 5 кг на гектар дает хорошие результаты

Однако при этом следует отметить, что в зависимости от конкретных целей и условий могут быть использованы более высокие или более низкие нормы внесения активных соединений

Соединения формулы (I) могут быть использованы для селективного подавления роста сорняков, например, для подавления роста вышеуказанных видов сорняков, путем направленного или ненаправленного опрыскивания участков зарастания сорняками, имеющихся на используемых площадях как при довсходовой, так и при послевсходовой обработке, либо они могут быть использованы для защиты культуры на корню, например, злаковых культур, таких, как пшеница, ячмень, овес, кукуруза и рис, кормовых бобов и карликовой фасоли, гороха, люцерны, хлопка, арахиса, льна, лука, моркови, капусты, масличного рапса, подсолнечника, сахарной свеклы, долголетних

пастбищ и сеянных лугов, как перед, так и после посева культурных растений, либо перед или после появления их всходов

Для селективного уничтожения сорняков на участках их произрастания, которыми являются площади, используемые под сельскохозяйственные культуры, либо для защиты культурных растений на корню (например, вышеупомянутых культурных растений) могут быть применены дозы внесения активного материала, составляющие от 0,01 кг до 4,0 кг, а предпочтительно от 0,01 кг до 2 кг на гектар

Соединения формулы (I) могут быть также использованы для подавления роста сорняков, в частности, сорняков, упомянутых выше, посредством довсходовой или послевсходовой обработки площадей, занятых под плодовые деревья или лесные посадки, например, лесных массивов, зеленых зон и парков, а также плантаций, например, сахарного тростника, масличных пальм и каучуковых плантаций. Для этих целей, соединения формулы (I) могут быть нанесены направленным или ненаправленным способом (например, путем направленного или ненаправленного опрыскивания) на деревья или почву, где, как предполагается, могут появиться сорняки как перед, так и после посадки деревьев или засева плантаций, при норме внесения активного материала от 0,25 кг до 5 кг, а предпочтительно от 0,5 кг до 4 кг на гектар

Соединения формулы (I) могут быть также использованы для подавления роста сорняков, например, таких, как были указаны выше, на участках, которые не являются сельскохозяйственными удобствами, но на которых, тем не менее, желательно проводить борьбу с сорняками

Примерами таких не занятых под сельскохозяйственные культуры площадей являются взлетные полосы на аэродромах, промышленные площади, железнодорожные пути, обочины автотрасс, берега рек, ирригационные и другие водные сооружения, лесные массивы, земли под паром или некультуренные земли, в частности, площади, которые желательно защитить от зарастания сорными растениями во избежание пожаров

При использовании активных соединений в указанных целях, то есть, в тех случаях, когда желательно получить общий гербицидный эффект, норма внесения этих соединений может быть выше, чем норма, используемая для обработки сельскохозяйственных площадей (см выше). В этих случаях точная доза будет зависеть от вида обрабатываемых сорняков и желаемого эффекта обработки

Указанные цели могут быть с успехом достигнуты при довсходовой или послевсходовой обработке, а предпочтительно довсходовой обработке направленным или ненаправленным способом (например, путем направленного или ненаправленного опрыскивания) при дозах внесения от 1 кг до 20 кг, а предпочтительно от 5 до 10 кг активного материала на гектар

При подавлении роста сорняков путем довсходовой обработки соединения формулы (I) могут быть внесены в почву, в которой, как предполагается, могут произрастать сорняки. При этом следует отметить, что при использовании соединений формулы (I) для борьбы с сорняками пу-

тем послевсходовой обработки, то есть путем внесения с самолета, или путем обработки участков произрастания сорняков, эти соединения будут также контактировать с почвой, в результате чего они „могут к тому же оказывать довсходовое ингибирующее действие на сорняки, прорастающие в более позднее время

Если требуется воздействовать на более поздние виды сорняков, то соединения формулы (I) могут быть внесены повторно

В соответствии с другим своим признаком, настоящее изобретение относится к композициям, которые могут быть использованы в качестве гербицидов, и содержат одно или несколько 2-циано-1,3-дионовых производных формулы (I), либо их агрономически приемлемых солей, металлокомплекс, или енольных таутомерных форм в сочетании с одним или несколькими совместимыми гербицидно приемлемыми разбавителями или носителями и/или поверхностно-активными веществами (т.е., разбавителями или носителями и/или поверхностно-активными веществами, обычно используемыми в гербицидных композициях и совместимыми с соединениями формулы (I)), при этом, предпочтительно, чтобы вышеуказанные соединения были гомогенно диспергированы в упомянутых разбавителях, носителях и/или поверхностно-активных веществах

Термин «гомогенно диспергированный», используемый по отношению к композициям, означает, что в этих композициях соединения формулы (I) растворены в других компонентах

Термин «гербицидные композиции» используется в настоящем описании в широком смысле и означает не только композиции, уже готовые к использованию в качестве гербицидов, но и также концентраты, которые перед их использованием необходимо разводить. Указанные композиции содержат предпочтительно от 0,05 до 90% масс одного или нескольких соединений формулы (I)

Гербицидные композиции могут содержать разбавитель или носитель и поверхностно-активное вещество (ПАВ) (например, смачивающий, диспергирующий или эмульгирующий агент). Примерами ПАВ, которые могут быть использованы в гербицидных композициях настоящего изобретения, являются ионогенные или неионогенные ПАВ (такие, как сульфорициноолеаты, производные четвертичного аммония, продукты, образованные в результате конденсации этиленоксида с алкил- и полиарилфенолами, например, нонил- или октил-фенолами, или карбоновые сложные эфиры ангидросорбитов, которые делаются растворимыми благодаря этерификации свободных гидроксильных групп посредством конденсации с этиленоксидом, щелочные или щелочно-земельные металлические соли сложных эфиров серной кислоты и сульфоновых кислот, такие, как сульфатноуксинаты динонил- и диоктил-натрия, и щелочные и щелочно-земельные металлические соли высокомолекулярных производных сульфоновой кислоты, такие, как лигносульфонаты натрия и кальция и алкилбензолсульфонаты натрия и кальция)

В соответствии с этим, гербицидные композиции настоящего изобретения могут содержать до 10% масс, например, от 0,05 до 10% масс по-

верхностно-активного агента, однако если это необходимо, то гербицидные композиции настоящего изобретения могут содержать и более высокие количества ПАВ, например, до 15% масс в концентратах в виде жидкой эмульгируемой суспензии и до 25% масс в водорастворимых концентратах

Примерами подходящих твердых разбавителей или носителей могут служить силикат алюминия, тальк, оксид магния, кизельгур, трикальций-фосфат, измельченная в порошок пробка, адсорбент в виде углеродной сажи, и глины, такие, как каолин и бентонит

Твердые композиции (которые могут быть изготовлены в виде дустов, гранул или смачиваемых порошков) получают предпочтительно путем измельчения соединений формулы (I) с твердыми разбавителями, либо путем пропитывания твердых разбавителей или носителей растворами соединений формулы (I) в летучих растворителях с последующим выпариванием растворителей, и если необходимо, измельчением полученных таким образом продуктов в порошок

Гранулированные композиции могут быть получены путем адсорбирования соединений формулы (I) (растворенных в соответствующих растворителях, которые могут быть, если это необходимо, летучими) на твердых разбавителях или носителях в форме гранул, и если это необходимо, с последующим выпариванием растворителей, либо путем гранулирования порошковых композиций, полученных, как описано выше. Твердые гербицидные композиции, например, смачиваемые порошки и гранулы, могут содержать смачивающие или диспергирующие агенты (например, такие, как указано выше), которые, если они используются в твердом виде, могут также служить в качестве разбавителей или носителей

Жидкие композиции настоящего изобретения могут быть изготовлены в виде водных, органических, или водоорганических растворов, суспензий, и эмульсий, которые могут содержать поверхностно-активное вещество. Подходящими для использования в жидких композициях являются такие жидкие разбавители, как вода, гликоли, тетрагидрофуриловый спирт, ацетофенон, циклогексанон, изофорон, толуол, ксилол, минеральное, животное и растительное масло, легкие ароматические и нафталиновые фракции нефти (и смеси указанных разбавителей)

Поверхностно-активные вещества, используемые в жидких композициях настоящего изобретения, могут быть ионогенными или неионогенными (например, такими, как указано выше), а если они являются жидкими, то они также могут служить в качестве разбавителей или носителей

Порошки, диспергируемые гранулы и жидкие композиции, изготовленные в виде концентратов, могут быть разведены водой или другими подходящими разбавителями, например, минеральными или растительными маслами, особенно, в случае жидких концентратов, в которых разбавителем или носителем является масло, в результате чего могут быть получены уже готовые к использованию композиции

Если необходимо, жидкие композиции соединений формулы (I) могут быть изготовлены в ви-

де самоэмульгируемых концентратов, содержащих активные вещества, растворенные в эмульгаторах или в растворителях, содержащих эмульгаторы, совместимые с активными веществами, и после простого добавления к этим концентратам воды могут быть получены готовые для использования композиции

Жидкие концентраты, в которых разбавителем или носителем является масло, могут быть использованы без дополнительного разведения с применением техники электростатического опрыскивания

Гербицидные композиции настоящего изобретения могут также содержать, если необходимо, стандартные адъюванты, такие, как адгезивы, защитные коллоиды, загустители, агенты для повышения проницаемости, стабилизаторы, пассиваторы, средство против слеживания, красители, и ингибиторы коррозии. Указанные адъюванты могут также служить в качестве носителей или разбавителей

Предпочтительными гербицидными композициями настоящего изобретения являются следующие композиции (если это не указано особо, то все нижеприведенные процентные содержания даны по массе)

* водные суспензионные концентраты, которые содержат от 10% до 70% одного или нескольких соединений формулы (I), от 2% до 10% поверхностно-активного вещества, от 0,1% до 5% загустителя, и от 15% до 87,9% воды,

* смачиваемые порошки, которые содержат от 10% до 90% одного или нескольких соединений формулы (I), от 2% до 10% поверхностно-активного вещества, и от 8% до 88% твердого разбавителя или носителя,

* растворимые порошки, которые содержат от 10% до 90% одного или нескольких соединений формулы (I), от 2 до 40% карбоната натрия, и от 0 до 88% твердого наполнителя,

* жидкие водорастворимые концентраты, которые содержат от 5% до 50%, например, от 10% до 30%, одного или нескольких соединений формулы (I), от 5 до 25% поверхностно-активного вещества, и от 25% до 90%, например, 45% до 85% смешиваемого с водой растворителя, например, диметилформамида, или смеси смешиваемого с водой растворителя и воды,

* жидкие эмульгируемые суспензионные концентраты, которые содержат от 10% до 70% одного или нескольких соединений формулы (I), от 5% до 15% поверхностно-активного вещества, от 0,1% до 5% загустителя, и от 10% до 84,9% органического растворителя,

* гранулы, которые содержат от 1% до 90%, например, от 2% до 10% одного или нескольких соединений формулы (I), от 0,5% до 7%, например, 0,5–2% поверхностно-активного вещества, и от 3 до 98,5%, например, 88–97,5% гранулированного носителя, и

* эмульгируемые концентраты, которые содержат от 0,05% до 90%, а предпочтительно от 1 до 60% одного или нескольких соединений формулы (I), от 0,01 до 10%, а предпочтительно от 1 до 10% поверхностно-активного вещества, и от 9,99 до 99,94%, а предпочтительно от 39% до 98,99% органического растворителя

Гербицидные композиции настоящего изобретения могут также содержать соединения формулы (I) в сочетании с одним или несколькими другими пестицидно активными соединениями, и если необходимо, с одним или несколькими совместимыми пестицидно приемлемыми разбавителями или носителями, поверхностно-активными веществами, и стандартными адъювантами, указанными выше, при этом, предпочтительно, чтобы вышеупомянутое соединение формулы (I) было гомогенно диспергировано в смеси перечисленных ингредиентов

Примерами других пестицидно активных соединений, которые могут быть использованы в гербицидных композициях настоящего изобретения или в сочетании с ними в целях расширения диапазона уничтожаемых видов сорняков, являются следующие гербициды

алахлор, [2-хлоро-2,6'-диэтил-N-(метоксиметил)-ацетанилид],

атразил, [2-хлоро-4-этиламино-6-изопропиламино-1,3,5-триазин],

бромоксинил, [3,5-дибромо-4-гидроксibenзонитрил],

хлортолурун, [N'-(3-хлоро-4-метилфенил)-N,N-диметилмочевина],

цианазин, [2-хлоро-4-(1-циано-1-метилэтиламино)-этиламино-1,3,5-триазин],

2,4-D, [2,4-дихлорофенокси-уксусная кислота],

дикамба, [3,6-дихлоро-2-метоксибензойная кислота],

дифензокват, [1,2-диметил-3,5-дифенилпиразолие-вые соли],

флампрометил, [метил N-2-(N-бензоил-3-хлоро-4-фторанилино)-пропионат],

флуометурон, [N'-(3-трифторо-метилфенил)-N,N-диметилмочевина],

изопротурон, [N'-(4-изопропилфенил)-N,N-диметилмочевина],

никосульфурон, [2-(4,6-диметоксипиридин-2-ил-карбамоилсульфамоил)-N,N-диметилникотинамид],

инсектициды, например, синтетические пиретроиды, такие, как перметрин и циперметрин, фунгициды, например, карбаматы, такие, как метил N-(1-бутил-карбамоил-бензимидазол-2-ил)карбамат, и триазолы, такие, как 1-(4-хлорофенокси)-3,3-диметил-1-(1,2,4-триазол-1-ил)-бутан-2-он

Пестицидно активные соединения и другие биологически активные материалы, которые могут быть включены в состав гербицидных композиций настоящего изобретения или использованы в сочетании с ними (например, такие, как указано выше) и которые являются кислотами, могут быть, если это необходимо, получены в виде соответствующих производных, например, солей щелочных металлов и амина, и сложных эфиров

В соответствии с другим признаком настоящего изобретения относится к промышленному продукту, содержащему, по крайней мере, одно из 2-циано-1,3-дионовых производных формулы (I) или его агрономически приемлемую соль, металлокомплекс или енольную таутомерную форму, либо, что предпочтительно, гербицидную композицию, описанную выше, а предпочтительно гер-

бицидный концентрат, который перед использованием необходимо разводить и который содержит, по крайней мере, одно из 2-циано-1,3-дионовых производных формулы (I), находящееся внутри контейнера, предназначенного для вышеуказанного производного или производных формулы (I), либо указанную гербицидную композицию, а также инструкции, непосредственно прилагаемые к этому контейнеру, составляющему вместе с этими инструкциями и содержащимся в нем вышеуказанным производным (или производными) формулы (I) или гербицидной композицией комплект, предназначенный для использования в целях борьбы с сорняками

Указанными контейнерами могут служить емкости, обычно используемые для хранения химических веществ (которые являются твердыми при нормальной температуре окружающей среды) и гербицидных композиций (в основном, в виде концентратов), например, такие, как жестяные ящики и металлические канистры, которые изнутри могут быть покрыты лаком, пластиковые материалы, бутылки или стеклянные и пластиковые упаковки, и если содержимое контейнера является твердым (например, в случае гранулированных гербицидных композиций), то могут быть использованы коробки, например, из картона, пластмассы и металла, или мешки

Указанные контейнеры должны иметь емкость, достаточную для содержания определенного количества 2-циано-1,3-дионного производного или гербицидных композиций, необходимого для обработки, по крайней мере, одного акра земли в целях уничтожения сорняков, однако эта емкость не должна превышать размеры, соответствующие стандартным требованиям транспортировки

Указанные инструкции обычно непосредственно прилагаются к контейнеру. Они могут быть, например, напечатаны на самом контейнере, либо на ярлыке или на бирке, прикрепленных к контейнеру

В этих инструкциях обычно указывается, какое содержимое контейнера (после разведения, если оно необходимо) требуется для обработки в целях борьбы с сорняками при норме расхода от 0,01 до 20 кг активного материала на гектар в соответствии с вышеописанными процедурами и целями

Композиции настоящего изобретения иллюстрируются в нижеприведенных примерах

Пример С1

Смачиваемый порошок получали из следующих ингредиентов

| | |
|---|----------|
| активный ингредиент | |
| (соединение 1) | 50% масс |
| конденсат нонифенола/этиленоксида, содержащий 9 М этиленоксида на 1М фенола | 5% масс |
| тонкоизмельченный (микро-частицы) диоксид кремния | 5% масс |
| синтетический силикат магния (носитель) | 40% масс |

путем абсорбирования конденсата на диоксиде кремния, с последующим смешиванием с другими ингредиентами, а затем путем размалывания на

молотковой мельнице с образованием смачиваемого порошка

Повторяя процедуру, описанную выше, и используя вместо 2-циано-1,3-диона (соединение 1) другие соединения формулы (I), получали аналогичные смачиваемые порошки

Пример С2

Концентрат в виде водной суспензии получали из следующих ингредиентов

| | |
|---|------------------|
| активный ингредиент (соединение 1) | 50% масс |
| конденсат нонилфенола/этиленоксида, содержащий 9 М этиленоксида на 1 М фенола | 1% масс/об |
| натриевая соль поликарбоновой кислоты | 0,2% масс/об |
| этиленгликоль | 5% масс/об |
| ксантановая камедь, полисахарид (загуститель) | 0,15% масс/об |
| вода | до 100% объем |

путем тщательного размешивания ингредиентов и измельчения в течение 24 часов в шаровой мельнице

Повторяя процедуру, описанную выше, и используя вместо 2-циано-1,3-диона (соединение 1) другие соединения формулы (I), получали аналогичные водные концентраты

Характерное соединение формулы (I) было использовано для гербицидной обработки в соответствии со следующими процедурами

Метод использования гербицидных соединений Гербицидная активность

Соответствующие количества соединения, используемого для обработки растения, растворяли в ацетоне и получали растворы, эквивалентные норме применения от 1000 г соединений, используемых для обработки растения, на гектар (г/га) Эти растворы использовали в количестве 260 литров жидкости для опрыскивания на гектар

(а) Довсходовая обработка в целях борьбы с сорняками

Семена (сорняков или культурных растений) высевали в горшки с суглинистой почвой Соединения настоящего изобретения наносили на поверхность почвы, как описано выше

(b) После всходовая обработка в целях борьбы с сорняками

Несколько видов сорняков выращивали до тех пор, пока они не достигали стадии, подходящей для опрыскивания соединением настоящего изобретения Это опрыскивание проводили на следующих стадиях роста растений

(1) Широколистные сорняки

| | |
|-------------------------------|-------------|
| <i>Abutilon theophrasti</i> | 1-2 листа |
| <i>Amaranthus retroflexus</i> | 1-2 листа |
| <i>Galium aparine</i> | 1-2 мутовки |
| <i>Sinapis arvensis</i> | 2 листа |
| <i>Ipomoea purpurea</i> | 1-2 листа |
| <i>Xanthium strumarium</i> | 2 листа |

(2) Травянистые сорняки

| | |
|-------------------------------|-----------|
| <i>Alopecurus myosuroides</i> | 2 листа |
| <i>Avena fatua</i> | 1-2 листа |
| <i>Echinochloa crus-galli</i> | 2-3 листа |
| <i>Setaria viridis</i> | 2-3 листа |

(3) Осокообразные

| | |
|---------------------------|---------|
| <i>Cyperus esculentus</i> | 3 листа |
|---------------------------|---------|

с) Толерантность культурных растений

Соединения настоящего изобретения использовали для до всходовой обработки (как описано в п (а)) или после всходовой обработки (на стадии 3 листа) следующих культурных растений пшеницы, кукурузы, риса, сои и хлопчатника

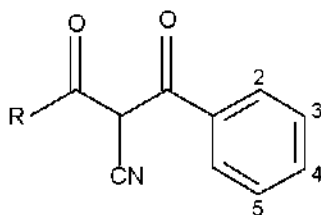
Один горшок с каждым видом растения был предназначен для контрольной обработки без опрыскивания и один горшок для контрольной обработки с опрыскиванием лишь одним ацетоном

После обработки горшки помещали в теплицу и поливали с помощью дождевальной установки

Через 17-20 дней после опрыскивания проводили визуальные оценки фитотоксичности Результаты эксперимента по борьбе с сорняками выражали как процент снижения роста или уничтожения сорняков по отношению к контрольным растениям Толерантность культурных растений выражали как процент повреждения, ведущего к снижению урожая

При использовании нормы внесения 1 кг/га или менее соединения 1-10 дали, по меньшей мере, 90% уничтожения одного или нескольких из перечисленных выше видов сорняков, при этом указанные соединения показали также селективность в отношении одного или нескольких из перечисленных выше культурных растений

Биологические результаты для соединений украинской патентной заявки № 94005255
в сравнении с соединением ближайшего приоритетного документа EP-A-213892



| Cpd | R | Положение в фенильном кольце | | | | R ⁴ | n | App | Доза (r/ra) | set | alo | ave | ech |
|-----|------|------------------------------|----------------------------------|----|----|----------------|---|-----|----------------|-----|-----|-----|-----|
| | | 2- | 3- | 4- | 5- | | | | | | | | |
| 1 | c-Pr | H | S(O) _n R ⁴ | Me | H | Me | 0 | POS | 250 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| 1 | | | | | | | | POS | 1000 | 60 | 60 | 20 | 100 |
| 1 | | | | | | | | PRE | 250 | 10 | 40 | 0 | 70 |
| 1 | | | | | | | | PRE | 1000 | 40 | 60 | 10 | 90 |
| 2 | c-Pr | H | S(O) _n R ⁴ | Me | H | Me | 2 | POS | 250 | 0 | 0 | 0 | 90 |
| 2 | | | | | | | | POS | 1000 | 0 | 0 | 0 | 90 |
| 2 | | | | | | | | PRE | 250 | 0 | 0 | 0 | 30 |

2

Продолжение таблицы

| Cpd | R | Положение в фенильном кольце | | | | R4 | n | App | Доза (г/га) | set | alo | ave | ech |
|------|------|------------------------------|----------------------|--------------------|----|-----|---|-----|----------------|-----|-----|-----|-----|
| | | 2- | 3- | 4- | 5- | | | | | | | | |
| 10 | c-Pr | SMe | S(O) _n R4 | Cl | H | nPr | 0 | POS | 250 | 70 | 70 | 100 | 100 |
| 10 | | | | | | | | POS | 1000 | 70 | 90 | 100 | 100 |
| 10 | | | | | | | | PRE | 250 | 0 | 10 | 20 | 50 |
| 10 | | | | | | | | PRE | 1000 | 30 | 70 | 40 | 100 |
| P115 | tBu | NO ₂ | H | SO ₂ Me | H | - | - | POS | 250 | 10 | 0 | 0 | 10 |
| P115 | | | | | | | | POS | 1000 | 20 | 0 | 10 | 20 |
| P115 | | | | | | | | PRE | 250 | 10 | 0 | 0 | 70 |
| P115 | | | | | | | | PRE | 1000 | 10 | 0 | 0 | 80 |

Используются следующие аббревиатуры

срд - номер соединения, c-Pr - циклопропил, Me - метил, Et - этил, Pr - пропил, Bu- бутил,
 APP = тип применения, PRE = до появления всходов, POS = после появления всходов,
 P115 = Соединение № 115 EP-A-0113892 (Документ D1)

В таблице используются следующие аббревиатуры для видов сорняков

set = *Setaria viridis* alo = *Alopecurus myosuroides*
 ave = *Avena fatua* ech = *Echinochloa crus-galli*

Тираж 50 экз

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03