



УКРАЇНА

(19) UA (11) 49795 (13) C2

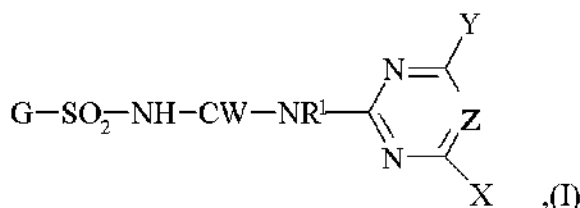
(51) B C09D239/69, A01N43/54

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД(54) ПОХІДНІ АЦИЛОВАНОЇ АМІНОФЕНІЛСУЛЬФОНІЛСЕЧОВИНИ, СПОСІБ ЇХ ОДЕРЖАННЯ,
ГЕРБИЦИДНИЙ ЗАСІБ

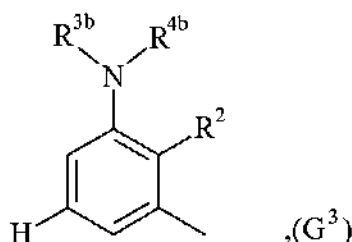
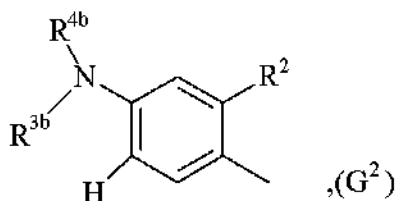
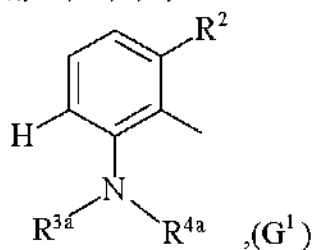
1

2

(21) 96010391
 (22) 28 06 1994
 (24) 15 10 2002
 (86) PCT/EP94/02091, 28 06 1994
 (31) P43 22 087 3
 (32) 02 07 1993
 (33) DE
 (46) 15 10 2002, Бюл. № 10, 2002 р.
 (72) Шнабель Герхард, DE, Вільмс Лотар, DE,
 Бауер Клаус, DE, Бірінгер Херманн, DE
 (73) ХЕХСТ ШЕРІНГ АГРЕВО ГМБХ, DE
 (56) US, A, 4892946, 09 01 1990
 EP, A, 0116518, 22 08 1984
 (57) 1 Производные ацилированной аминифенил-
 сульфониломочевины формулы (I)



где
 R^1 – водород или алкил,
 G – замещенный N-ациламинофенил, выбранный
 из группы, включающей остатки G^1 , G^2 и G^3 сле-
 дующих формул



где
 R^2 – карбоксил, тиокарбоксил или производное карбоксильной или тиокарбоксильной группы с 1-20 атомами углерода, предпочтительно 1-12 атомами углерода, или ацил типа $CO-R^\circ$ с 1-12 атомами углерода, причем, R° означает водород или ненасыщенный или насыщенный ациклический или циклический алифатический остаток, или иминовое, гидразоновое или оксимовое производное группы $CO-R^\circ$,
 R^{3a} – незамещенный или замещенный углеводород с 1-18 атомами углерода, предпочтительно с 1-10 атомами углерода,
 R^{3b} – незамещенный или замещенный углеводород с 1-18 атомами углерода, предпочтительно с 1-10 атомами углерода,
 R^{4a} – алкилкарбонил или алкоксикарбонил с 2-12 атомами углерода, незамещенный или замещенный одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей гидроксил, амина, замещенную аминогруппу, азидо, циано, карбоксил, алкоксикарбонил с 1-4 атомами углерода в алкоксильной части, алкилтио, алкилсульфинил и алкилсульфонил, каждый с 1-4 атомами углерода, или аминокарбонил и аминосульфони, которые могут быть N-монозамещены или N,N-дизамещены,
 R^{4b} – формил или алифатический ацил, выбранный из группы, включающей остатки $CO-R$, $CS-R$, $CO-OR$, $CS-OR$ и $CS-SR$ с 2-12 атомами углерода, $R'SO$ или $R'SO_2$, причем R и R' означают углеводород, незамещенный или замещенный, например, одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, циано, азидо, карбоксил, алкоксикарбонил, гидроксил, амина, моно- или дизамещенную аминогруппу, аминокарбонил, N-моно- и N,N-дизамещенный аминокарбонил, алкоксил, алкилтио, алкилсуль-

(13) C2

(11) 49795

(19) UA

финил и алкилсульфонил, или аминокарбонил и аминосульфонил, которые могут быть N-монозамещены или N,N-дизамещены,
W – атом кислорода или серы,

X, Y – независимы друг от друга и означают водород, галоген, алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода или алкилтио с 1-4 атомами углерода, причем указанные алкильные остатки могут быть замещены одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-4 атомами углерода и алкилтио с 1-4 атомами углерода, моноалкиламино с 1-4 атомами углерода, диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, циклоалкил с 3-6 атомами углерода в алкильной части, алкенил с 3-5 атомами углерода, алкенилокси с 3-5 атомами углерода и алкинилокси с 3-5 атомами углерода,
Z – CH или азот,
и их соли

2 Производные ацилированной аминифенилсульфонилмочевины формулы (I) по п 1, где R^1 – водород или алкил с 1-3 атомами углерода, R^2 – группа CO-OR⁵, CS-SR⁶, CO-SR⁷, CS-OR⁸, CO-R⁹, CO-NR¹⁰R¹¹, CO-O-N=CR¹²R¹³, C(=NR¹⁴)R¹⁵ или CS-NR¹⁶R¹⁷,

R^{3a} – алкил с 1-5 атомами углерода, алкенил с 2-5 атомами углерода и алкинил с 2-5 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-4 атомами углерода, циано, диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, азидо, и алкилтио с 1-3 атомами углерода,

R^{3b} – алкил с 1-5 атомами углерода, циклоалкил с 3-6 атомами углерода, алкенил с 2-5 атомами углерода и алкинил с 2-5 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-4 атомами углерода, циано, диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, азидо и алкилтио с 1-3 атомами углерода,

R^{4a} – алкилкарбонил с 1-5 атомами углерода в алкильной части и алкоксикарбонил с 1-5 атомами углерода в алкильной части, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей гидроксил, группу NR¹⁸R¹⁹, азидо, циано, карбоксил, группы S(O)_x-алкил с 1-4 атомами углерода в алкильной части и CO₂-алкил с 1-3 атомами углерода, или аминокарбонил и аминосульфонил, незамещенные или N-замещенные одинаковыми или различными радикалами, выбранными из группы, включающей алкил с 1-4 атомами углерода и галоидалкил,

R^{4b} – группы CHO, CO-алкил с 1-5 атомами углерода в алкильной части, CO-циклоалкил с 3-6 атомами углерода в циклоалкильной части, алкоксикарбонил с 1-5 атомами углерода в алкильной части, CO-алкенил с 2-5 атомами углерода в алкенильной части, CS-алкил с 1-5 атомами углерода в алкильной части, CO-алкинил с 2-5 атомами углерода в алкинильной части, CO-S-алкил с 1-6 атомами углерода в алкильной части, CS-O-алкил

с 1-6 атомами углерода в алкильной части, и CS-S-алкил с 1-6 атомами углерода в алкильной части, причем за исключением формула указанные группы могут быть замещены одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей галоген, циано, азидо, карбоксил, CO₂-алкил с 1-3 атомами углерода в алкильной части, гидроксил, группы NR²⁰R²¹, S(O)_x-алкил с 1-4 атомами углерода, CONR²²R²³ и алкоксил с 1-3 атомами углерода, или группы CO-NR²⁴R²⁵, CS-NR²⁶R²⁷, SO₂R²⁸ и SO₂NR²⁹R³⁰, причем

R^5 – алкил с 1-5 атомами углерода, алкенил с 2-5 атомами углерода, алкинил с 2-5 атомами углерода, циклоалкил с 3-6 атомами углерода и циклоалкилалкил с 4-7 атомами углерода в циклоалкильной части, незамещенные или замещенные одним из радикалов, выбранных из группы, включающей галоген, циано, азидо, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода, амина, моноалкиламино с 1-4 атомами углерода, диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, нитро, SCN, галоалкокси с 1-3 атомами углерода и галоалкилтио с 1-3 атомами углерода,

R^6 имеет значение радикала R^5 ,

R^7 имеет значение радикала R^5 ,

R^8 имеет значение радикала R^5 ,

R^9 – водород, алкил с 1-6 атомами углерода, алкенил с 2-6 атомами углерода, алкинил с 2-6 атомами углерода, циклоалкил с 3-7 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-4 атомами углерода, алкилтио с 1-4 атомами углерода, галоидалкоксил с 1-4 атомами углерода, галоидалкилтио с 1-4 атомами углерода и цианогруппу,

R^{10} – водород, алкил с 1-6 атомами углерода, алкенил с 2-6 атомами углерода, алкинил с 2-6 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода, галоген, циано, амина, алкиламино с 1-4 атомами углерода, и диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, или алкоксил с 1-4 атомами углерода и гидроксил,

R^{11} – водород, алкил с 1-6 атомами углерода, алкенил с 2-6 атомами углерода, алкинил с 2-6 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, циано, амина, моноалкиламино с 1-4 атомами углерода и диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, алкоксил с 1-3 атомами углерода и алкилтио с 1-3 атомами углерода, или

NR¹⁰R¹¹ вместе означают гетероциклическое кольцо, которое кроме кольцевого атома азота может еще содержать до 2 кольцевых гетероатомов, выбранных из группы, включающей азот, кислород и серу и может быть замещено,

R^{12} и R^{13} – независимы друг от друга и означают водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{12} и R^{13} вместе означают алкипеновую цепь с 3 или 4 атомами углерода, незамещенную или замещенную алкилом с 1-4 атомами углерода или алкоксилем с 1-4 атомами углерода, R^{14} – водород, гидроксил, амина, группы NHR^{31} , NR^{31}_2 , алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, при этом указанные углеводородные остатки могут быть замещены одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода и алкилтио с 1-3 атомами углерода,

R^{15} – водород, алкил с 1-6 атомами углерода, алкоксил с 1-6 атомами углерода, алкенил с 2-6 атомами углерода, алкинил с 2-6 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода,

R^{16} имеет значение радикала R^{10} ,

R^{17} имеет значение радикала R^{11} ,

R^{18} независимо от радикала R^{19} означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-5 атомами углерода или алкинил с 2-5 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода и цианогруппу,

R^{19} независимо от R^{18} имеет значение радикала R^{18} или означает алкоксил с 1-3 атомами углерода и гидроксил,

$NR^{18}R^{19}$ вместе означают гетероциклическое кольцо, которое кроме кольцевого атома может содержать еще до 2 кольцевых гетероатомов, выбранных из группы, включающей азот, кислород и серу, и может быть далее замещено,

R^{20} независимо от R^{21} означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, циано, амина, моноалкиламино с 1-4 атомами углерода, диалкиламино с 1-4 атомами углерода в алкильной части, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода и CO_2 -алкил с 1-3 атомами углерода,

R^{21} независимо от R^{20} имеет значение радикала R^{20} или CHO , CO -алкил с 1-5 атомами углерода, CO_2 -алкил с 1-5 атомами углерода,

$NR^{20}R^{21}$ означает гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{18}R^{19}$,

R^{22} и R^{23} – независимы друг от друга и означают водород, алкил с 1-3 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

$NR^{22}R^{23}$ означает гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{18}R^{19}$,

R^{24} независимо от R^{25} означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-5 атомами углерода, алкинил с 2-5 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей

галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода и циано,

R^{25} независимо от R^{24} означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-5 атомами углерода и алкинил с 2-5 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода и циано, или алкоксил с 1-3 атомами углерода, гидроксил, $NR^{24}R^{25}$ означает гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{18}R^{19}$,

R^{26} независимо от R^{27} имеет значение радикала R^{24} ,

R^{27} независимо от R^{26} означает радикал как R^{26} или алкоксил с 1-3 атомами углерода, гидроксил, $NR^{26}R^{27}$ означает гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{18}R^{19}$,

R^{28} – алкил с 1-5 атомами углерода, алкенил с 2-5 атомами углерода, алкинил с 2-5 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, циано, алкоксил с 1-3 атомами углерода и алкилмеркапто с 1-3 атомами углерода,

R^{29} независимо от R^{30} имеет значение радикала R^{24} ,

R^{30} независимо от R^{29} имеет значение радикала R^{25} ,

$NR^{29}R^{30}$ означает гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{18}R^{19}$,

R^{31} – алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-4 атомами углерода и алкилтио с 1-4 атомами углерода, x независимо от остальных индексов x означает 0, 1 или 2,

X , Y – независимы друг от друга и означают водород, галоген, алкил с 1-2 атомами углерода, алкоксил с 1-2 атомами углерода и алкилтио с 1-2 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-2 атомами углерода и алкилтио с 1-2 атомами углерода, моноалкиламино с 1-2 атомами углерода, диалкиламино с 1-2 атомами углерода в каждой алкильной части, алкенил с 3-4 атомами углерода, алкенилокси с 3-4 атомами углерода или алкинилокси с 3-4 атомами углерода,

Z – CH или азот,

и их соли

3 Производные ацилированной аминаофенилсульфонилмочевин формулы (I) по п. 1, где G – радикал формулы (G1),

R^1 – водород или алкил с 1-3 атомами углерода, предпочтительно водород или метил,

R^2 – группы $CO-OR^5$, $CS-SR^6$, $CO-SR^7$, $CS-OR^8$, $CO-R^9$, $CO-NR^{10}R^{11}$, $CO-O-N=CR^{12}R^{13}$, $C(=NR^{14})R^{15}$ и $CS-NR^{16}R^{17}$, предпочтительно $CO-OR^5$,

R^{3a} – алкил с 1-4 атомами углерода, галоидалкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{4a} – группы CO-алкил с 1-4 атомами углерода, CO-галоидалкил с 1-4 атомами углерода, CO₂-алкил с 1-5 атомами углерода или CO₂-галоидалкил с 1-5 атомами углерода, CO-NH₂, CO-NH-алкил с 1-4 атомами углерода, CO-N(C₁-C₄-алкил)₂, SO₂-NH₂, SO₂-NH-алкил с 1-4 атомами углерода, SO₂N(C₁-C₄-алкил)₂, предпочтительно ацетил, пропионил, метоксикарбонил, этоксикарбонил, пропоксикарбонил, изопроксикарбонил, 2-хлорэтоксикарбонил, моно- или диметиламинокарбонил, моно- или ди-этиламинокарбонил, моно- или дипропиламинокарбонил или моно- или диизопропиламинокарбонил,

R^5 – алкил с 1-4 атомами углерода, галоидалкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, циклоалкил с 3-6 атомами углерода или циклоалкилметил с 4-7 атомами углерода в циклоалкильной части,

R^6 имеет значение радикала $R^{5'}$,

R^7 имеет значение радикала $R^{5'}$,

R^8 имеет значение радикала $R^{5'}$,

R^9 – водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода и циклоалкил с 3-6 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-2 атомами углерода, алкилтио с 1-2 атомами углерода, галоидалкоксил с 1-2 атомами углерода, галоидалкилтио с 1-2 атомами углерода и циано,

R^{10} и R^{11} – независимы друг от друга и означают водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{12} и R^{13} – независимы друг от друга и означают водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода, и

R^{12} и R^{13} вместе означают алкиленовую цепь с 3 или 4 атомами углерода, незамещенную или замещенную алкилом с 1-4 атомами углерода или алкоксилем с 1-4 атомами углерода,

R^{14} – аминогруппа, группы NHR^{31} , NR_2^{31} , алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{15} – водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{16} имеет значение радикала $R^{11'}$,

R^{17} имеет значение радикала $R^{11'}$,

R^{31} – алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода,

W – кислород или сера,

X, Y – независимы друг от друга и означают галоген, алкил с 1-2 атомами углерода, галоидалкил с 1-2 атомами углерода, алкоксил с 1-2 атомами углерода, галоидалкоксил с 1-2 атомами углерода, алкилтио с 1-2 атомами углерода, моноалкиламино с 1-2 атомами углерода, диалкиламино с 1-2 атомами углерода в каждой алкильной части, алкенил с 3-4 атомами углерода, алкенилокси с 3-4

атомами углерода и алкинилокси с 3-4 атомами углерода,

Z – группа CH или азот,

и их соли

4 Производные ацилированной аминифенилсульфонилмочевины формулы (I) по п 1, где

G – радикал формулы (G²) и (G³),

R^1 – водород или алкил с 1-3 атомами углерода, предпочтительно водород или метил,

R^2 – группы CO-OR⁵, CS-SR⁶, CO-SR⁷, CS-OR⁸, CO-R⁹, CO-NR¹⁰R¹¹, CO-O-N=CR¹²R¹³, C=(NR¹⁴)R¹⁵ или CS-NR¹⁶R¹⁷, предпочтительно CO-OR⁵,

R^{3b} – алкил с 1-4 атомами углерода, циклоалкил с 3-6 атомами углерода, галоидалкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{4b} – группы CHO, CO-алкил с 1-4 атомами углерода, CO-циклоалкил с 3-6 атомами углерода, CO₂-алкил с 1-4 атомами углерода, CO-алкенил с 2-4 атомами углерода, и CO-алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из

группы, включающей галоген, цианогруппу, группы $NR^{20}R^{21}$, S(O)_x-алкил с 1-4 атомами углерода, CO-NR²²R²³ и алкоксил с 1-3 атомами углерода, и группы CO-NR²⁴R²⁵, SO₂R²⁸ или SO₂NR²⁹R³⁰,

R^5 – алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, циклоалкил с 3-6 атомами углерода или циклоалкилметил с 4-7 атомами углерода в циклоалкильной части, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-2 атомами углерода и галоидалкоксил с 1-2 атомами углерода,

R^6 имеет значение радикала $R^{5'}$,

R^7 имеет значение радикала $R^{5'}$,

R^8 имеет значение радикала $R^{5'}$,

R^9 – водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода и циклоалкил с 3-6 атомами углерода, независимо друг от друга незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-2 атомами углерода, алкилтио с 1-2 атомами углерода, галоидалкокси с 1-2 атомами углерода, галоидалкилтио с 1-2 атомами углерода и цианогруппу,

R^{10} и R^{11} – независимы друг от друга и означают водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{12} и R^{13} – независимы друг от друга и означают водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{12} и R^{13} вместе означают алкиленовую цепь с 3-4 атомами углерода, незамещенную или замещенную алкилом с 1-4 атомами углерода или алкоксилем с 1-4 атомами углерода,

R^{14} – аминогруппа, группы NHR^{31} , NR_2^{31} , алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{15} – водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода, R^{16} имеет значение радикала R^{10} , R^{17} имеет значение радикала R^{11} , R^{20} независимо от R^{21} означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген и алкоксил с 1-2 атомами углерода,

R^{21} независимо от R^{20} имеет значение радикала R^{20} или означает группы CHO, CO-алкил с 1-4 атомами углерода, CO₂-алкил с 1-4 атомами углерода,

$NR^{20}R^{21}$ вместе означают гетероциклическое кольцо, которое кроме кольцевого атома азота может содержать еще один кольцевой гетероатом, выбранный из группы, включающей азот, кислород и серу, и может быть замещено радикалами, выбранными из группы, включающей алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода и галоген, при этом в случае серы в качестве кольцевого гетероатома может быть окислено у атома серы, например,

R^{22} и R^{23} – независимы друг от друга и означают алкил с 1-3 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода, $NR^{22}R^{23}$ означают гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{20}R^{21}$,

R^{24} независимо от R^{25} означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода и цианогруппу,

R^{25} независимо от R^{24} означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода и цианогруппу, или алкоксил с 1-3 атомами углерода или гидроксильную группу,

$NR^{24}R^{25}$ означает гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{20}R^{21}$,

R^{28} – алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген и алкоксил с 1-2 атомами углерода,

R^{29} независимо от R^{30} имеет значение радикала R^{24} или

R^{30} независимо от R^{29} имеет значение радикала R^{25} или $NR^{29}R^{30}$ означает гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{20}R^{21}$,

R^{31} – алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

x независимо от других индексов x – 0, 1 или 2,

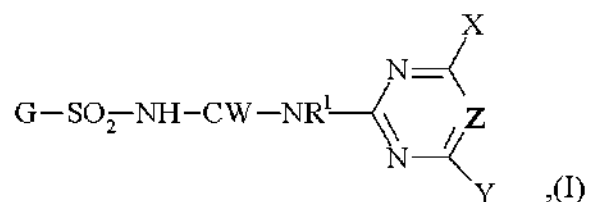
W – кислород или сера, предпочтительно кислород,

X, Y – независимы друг от друга и означают галоген, алкил с 1-2 атомами углерода, галоидалкил с 1-2 атомами углерода, алкоксил с 1-2 атомами углерода, алкилтио с 1-2 атомами углерода, моноалкиламино с 1-2 атомами углерода, диапиламино с 1-2 атомами углерода в каждой алкильной части, алкенил с 3-4 атомами углерода, алкенилокси с 3-4 атомами углерода или алкинилокси с 3-4 атомами углерода, и

Z – группа CH или азот,

и их соли

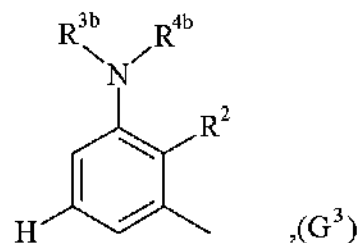
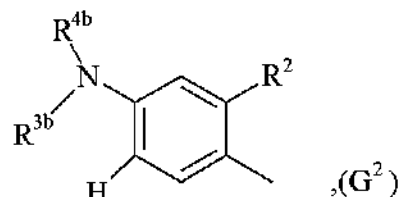
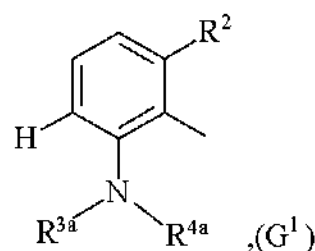
5 Способ получения производных ацилированной аминифенилсульфонилмочевины формулы (I),



где

R^1 – водород или алкил,

G – замещенный N-аминафенил, выбранный из группы, включающей остатки G^1, G^2 и G^3 следующих формул



где

R^2 – карбоксил, тиокарбоксил или производное карбоксильной или тиокарбоксильной группы с 1-20 атомами углерода, предпочтительно 1-12 атомами углерода, ацил типа CO-R° с 1-12 атомами углерода, причем R° означает водород или ненасыщенный или насыщенный ациклический или циклический алифатический остаток, или имино-

вое, гидразоновое или оксимовое производное группы CO-R^0 ,

R^{3a} - незамещенный или замещенный углеводород с 1-18 атомами углерода, предпочтительно с 1-10 атомами углерода,

R^{3b} - незамещенный или замещенный углеводород с 1-18 атомами углерода, предпочтительно с 1-10 атомами углерода,

R^{4a} - алкилкарбонил или алкоксикарбонил с 2-12 атомами углерода, незамещенный или замещенный одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей гидроксил, amino, замещенную аминогруппу, азидо, циано, карбоксил, алкоксикарбонил с 1-4 атомами углерода в алкоксильной части, а также алкилтио, алкилсульфонил, каждый с 1-4 атомами углерода, или аминикарбонил и аминосульфони́л, которые могут быть N-монозамещены или N,N-дизамещены,

R^{4b} - формил или алифатический ацил, выбранный из группы, включающей остатки CO-R , CS-R , CO-OR , CS-OR и CS-SR с 2-12 атомами углерода, $\text{R}'\text{SO}$ или $\text{R}'\text{SO}_2$, причем R и R' означают углеводород, незамещенный или замещенный, например, одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, циано, азидо, карбоксил, алкоксикарбонил, гидроксил, amino, моно- или дизамещенную аминогруппу, аминикарбонил, N-моно- и N,N-дизамещенный аминикарбонил, алкоксил, алкилтио, алкилсульфинил и алкилсульфонил, или аминикарбонил и аминосульфони́л, которые могут быть N-монозамещены или N,N-дизамещены,

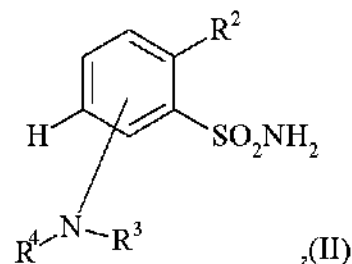
W - атом кислорода или серы,

X , Y - независимы друг от друга и означают водород, галоген, алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода или алкилтио с 1-4 атомами углерода, причем указанные алкильные остатки могут быть замещены одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-4 атомами углерода и алкилтио с 1-4 атомами углерода, моноалкиламино с 1-4 атомами углерода, диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, циклоалкил с 3-6 атомами углерода в алкильной час-

ти, алкенил с 3-5 атомами углерода, алкенилокси с 3-5 атомами углерода и алкинилокси с 3-5 атомами углерода,

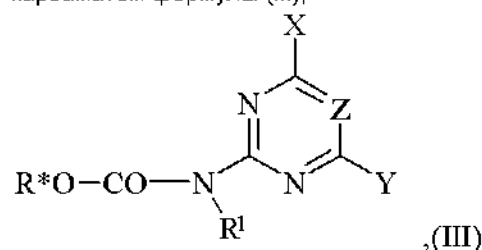
Z - CH или азот,

отличающийся тем, что соединение формулы (II)



где

R^2 - R^4 имеют вышеуказанное значение, подвергают взаимодействию с гетероциклическим карбаматом формулы (III),



где R^1 , X и Y имеют вышеуказанное значение, а R^* означает незамещенный или замещенный фенил или алкил с 1-4 атомами углерода, с последующим выделением целевого продукта в свободном виде или в виде соли

6 Гербицидное средство, содержащее активное вещество на основе производных фенилсульфонилмочевины и по меньшей мере одну целевую добавку, отличающееся тем, что в качестве производных фенилсульфонилмочевины оно содержит по меньшей мере одно соединение формулы (I) по одному из пп 1-4 или его соль в эффективном количестве

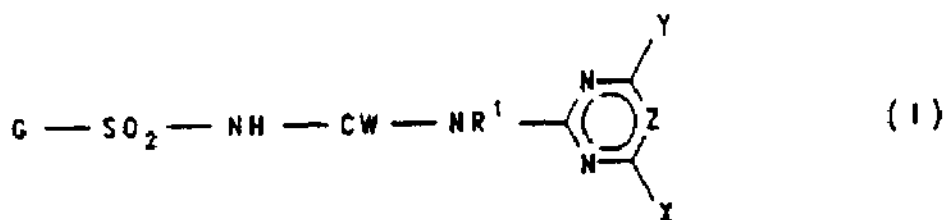
Изобретение относится к технической области гербицидов и регуляторов роста растений, в частности гербицидов для избирательной борьбы с сорной растительностью в культурных растениях

Известно, что гетероциклически замещенные фенилсульфонилмочевины, имеющие у фенильного кольца аминогруппу или функционализированную аминогруппу, обладают гербицидными и регулирующими рост растений свойствами (см заявки EP № 1515 и 116518, патенты US № 4892948, 4981509, 4664695 и 4632695)

Кроме того, в заявке DE № P 42389029 предлагаются фенилсульфонилмочевины, имеющие в положении 2 фенильного кольца карбоксильную группу или производное карбоксильной группы, а в положении 5-N-алкил-М-ацил-аминогруппу

Неожиданно было найдено, что определенные гетероциклически замещенные фенилсульфонилмочевины особенно хорошо пригодны в качестве гербицидов или регуляторов роста растений

Объектом настоящего изобретения являются соединения формулы (I) и их соли,

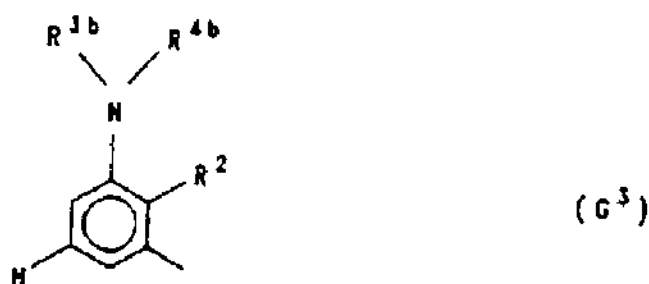
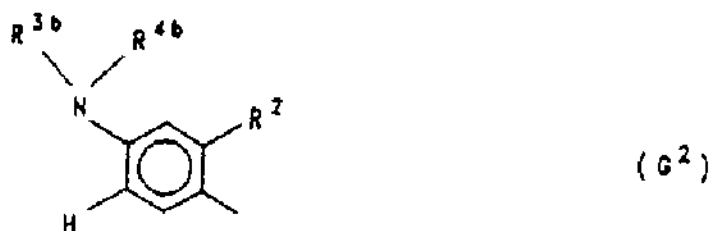
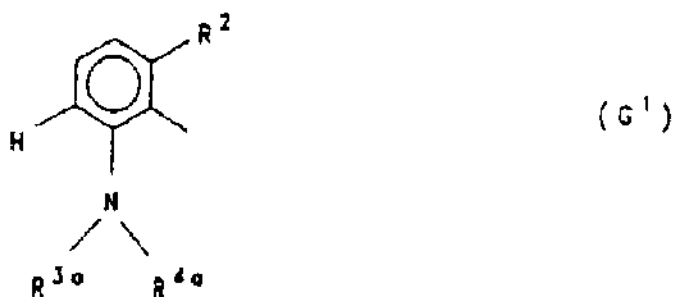


где

R — водород или алкил,

G — замещенный N-ацил-аминофенил, вы-

бранный из группы, включающей остатки G¹, G² и G³ следующих формул



где

R² — карбоксил, тиокарбоксил или производное карбоксильной или тиокарбоксильной группы с 1-20 атомами углерода, предпочтительно 1-12 атомами углерода, или ацил типа CO-R⁰ с 1-12 атомами углерода, причем R⁰ означает водород или ненасыщенный или насыщенный ациклический или циклический алифатический остаток, или иминное, гидразоновое или оксимовое производное группы CO-R⁰,

R^{3a} — водород или незамещенный или замещенный углеводород с 1-18 атомами углерода,

предпочтительно с 1-10 атомами углерода,

R^{3b} — водород или незамещенный или замещенный углеводород с 1-18 атомами углерода, предпочтительно 1-10 атомами углерода,

R^{4a} — алкилкарбонил или алкоксикарбонил с 2-12 атомами углерода, незамещенный или замещенный одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей гидроксил, amino, замещенная аминогруппа, азида, циано, карбоксил, алкоксикарбонил с 1-4 атомами углерода в алкоксильной части, а также алкилтио, алкил-сульфинил и алкилсульфонил, каждый с 1-4

атомами углерода, аминокарбонил и аминосульфони́л, которые могут быть N-монозамещены или N, N-дизамещены,

R^{1b} — формил или алифатический ацил, выбранный из группы, включающей остатки CO-R, CS-R, CO-OR, CS-OR и CS-SR с 2-12 атомами углерода, R'SO или R'SO₂, причем R и R' означают углеводород, незамещенный или замещенный, например, одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, циано, азидо, карбоксил, алкоксикарбонил, гидроксил, амино, моно- или дизамещенную аминогруппу, аминокарбонил, N-моно- и N, N-дизамещенный аминокарбонил, алкоксил, алкилтио, алкилсульфинил и алкилсульфинил, или аминокарбонил и аминосульфони́л, которые могут быть N-монозамещены или N, N-дизамещены,

W — атом кислорода или серы,

X, Y — независимы друг от друга и означают водород, галоген, алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода или алкилтио с 1-4 атомами углерода, причем указанные алкильные остатки могут быть замещены одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-4 атомами углерода и алкилтио с 1-4 атомами углерода, моноалкиламино с 1-4 атомами углерода, диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, циклоалкил с 3-6 атомами углерода в алкильной части, алкенил с 3-5 атомами углерода, алкенилокси с 3-5 атомами углерода и алкинилокси с 3-5 атомами углерода,

Z — CH или азот

В формуле (I) или следующих формулах алкил, алкоксил, галоидалкил, галоид-алкоксил, алкиламино и алкилтио, а также соответствующие ненасыщенные и/или замещенные остатки в углеводном скелете могут быть линейными или разветвленными. Если ничего не указано, то для этих радикалов предпочитается углеводные скелеты с 1-4 атомами углерода, а для ненасыщенных групп — углеводные скелеты с 2-4 атомами углерода. Алкильные остатки как таковые, так и в сочетании с другими радикалами, как, например, алкоксил, галоидалкил и т.д. означают, например, метил, этил, n- или изопропил, n-, iso-, трет- или 2-бутил, пентилы, гексилы, как, например, гексил, iso-гексил и 1,3-диметилбутил, гептилы, как, например, n-гептил, 1-метилгексил и 1,4-диметилпентил, алкенил и алкинил, имеют значения соответствующих алкильным радикалам возможных ненасыщенных остатков. При этом алкенил означает, например, аллил, 1-метилпроп-2-ен-1-ил, 2-метилпроп-2-ен-1-ил, бут-2-ен-1-ил, бут-3-ен-1-ил, 1-метил-бут-3-ен-1-ил и 1-метил-бут-2-ен-1-ил, а алкинил означает, например, пропаргил, бут-2-ин-1-ил, бут-3-ин-1-ил, 1-метил-бут-3-ин-1-ил

Алифатический остаток означает ненасыщенный или насыщенный, ациклический или циклический углеводород, который может быть прерван гетероатомами, такими, как, например, кислород, сера и азот, и иметь дальнейшие функциональные группы, такие, как, например, нитро, циано, карбоксил, алкилкарбонил, алкоксикарбонил, карбонамид и т.д.

В качестве незамещенного или замещенного углеводорода, следует, например, назвать, алкил, алкенил, алкинил, циклоалкил, циклоалкенил, арил (включая гетероарил), как, например, фенил, нафтил, пиридил и тиенил, аралкил, как, например, бензил, алкиларил, как, например, топил, причем упомянутые радикалы могут быть замещены одним или несколькими радикалами, выбранными, например, из группы, включающей галоген, алкоксил, циано, амино, моно- и диалкиламино, азидо, алкилтио, незамещенную или замещенную карбоамидогруппу, нитро, алканаол, карбоксил, алкоксикарбонил, алкилсульфинил, алкилсульфонил и другие, предпочтительно низкомолекулярные, остатки или функциональные группы, которые в соответствующем соединении при комнатной температуре являются сравнительно стабильными и в водно-нейтральных условиях не являются реакционноспособными или же имеют только незначительную реакционноспособность

Под замещенным аминокарбонилем или аминосульфони́лом понимают, например, соответствующий N-монозамещенный или N, N-дизамещенный радикал, заместителями которого являются одинаковые или различные радикалы, выбранные из группы, включающей алкил, галоид алкил, арил (включая гетероарил), как, например, незамещенный или замещенный фенил, ацил, например, алканаол, как, например, ацетил, и арилкарбонил, как, например, бензоил, предпочтительно алкил

Связанным через атом азота гетероциклическим радикалом, который может быть далее замещен, являются, например, 1-пиперидинил, 1-пиперазинил, 4-морфолинил, 1-пирролидинил, 1-окса-3-аза-циклопент-3-ил, 1-окса-2-аза-циклопент-2-ил, которые могут быть замещены дальнейшими радикалами, такими, как, например, алкил, алкокси и галоген

Заместителем фенила может быть, по меньшей мере, один остаток, предпочтительно 2 или 3 остатка из группы, включающей галоген, алкил, алкокси, галоидалкокси, нитро, циано, алкоксикарбонил, алкилкарбонил, алканаол, карбамоил, моно- и диалкиламинокарбонил, моно- и диалкиламино, алкилсульфинил и алкилсульфонил, причем углеводсодержащие остатки предпочтительно имеют 1-4 атома углерода, в частности 1 или 2 атома, как провалило предпочтительными являются заместители, выбранные из группы, включающей галоген, как, например, фтор и хлор, алкил с 1-4 атомами углерода, предпочтительно метил или этил, галоид-алкил с 1-4 атомами углерода, предпочтительно трифторметил, алкокси с 1-4 атомами углерода, предпочтительно метокси или этокси, галоидалкоксил с 1-4 атомами углерода, нитро и циано, при этом предпочитают метил, метокси и хлор

Галоген означает фтор, хлор, бром, или йод. Галоидалкил галоидалкенил и галоидалкинил означают алкил, алкенил и алкинил, частично или полностью замещенные галогеном, предпочтительно фтором, хлором и/или бромом, в частности фтором или хлором, например, CF₃, CHF₂, CH₂F,

CF_3CF_2 , CH_2FCHCl , CCl_3 , CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, причем галоидалкоксилот является, например, OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$, OCH_2CF_3 и $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. То же самое относится также к галогеналкенилу и другим замещенным галогеном остаткам.

Объектом изобретения являются также все стереоизомеры, охваченные формулой (I), и их смеси. Такие соединения формулы (I) содержат один или несколько ассиметричных атомов углерода или также двойные связи, которые в общей формуле (I) специально не указаны. Все определенные специфической конфигурацией стереоизомеры, такие, как, например, энантиомеры, диастереомеры, Z- и E-изомеры охвачены формулой (I) и их можно получать обычными методами из смесей стереоизомеров или также путем стереоизбирательной реакции с использованием стереохимически чистых исходных веществ.

Соединения формулы (I) могут образовывать соли, у которых водород группы $-\text{SO}_2\text{NH}-$ или также другие кислотные атомы водорода (например, группы COOH и др.) заменяют пригодным для сельского хозяйства катионом. Такими солями являются, например, соли металлов, в частности соли щелочных или щелочно-земельных металлов, таких, как, например, соли натрия и калия, или также аммониевые соли или соли с органическими аминами. Кроме того, солеобразование можно осуществлять путем присоединения кислоты к основным группам, как, например, к амино- и алкиламиногруппе. Пригодными для этого кислотами являются сильно неорганические и органические кислоты, как, например, соляная кислота, бромистоводородная кислота, серная кислота, азотная кислота.

Особенный интерес представляют предлагаемые соединения формулы (I) и их соли, где одно или больше значений действительны для радикалов $\text{R}^1 - \text{Z}$.

R^1 — водород или алкил с 1 — 3 атомами углерода,

R^2 — группа $\text{CO}-\text{OR}^5$, $\text{CS}-\text{SR}^6$, $\text{CO}-\text{SR}^7$, $\text{CS}-\text{OR}^8$, $\text{CO}-\text{R}^9$, $\text{CO}-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$,

$\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{CR}^{12}\text{R}^{13}$, $\text{C}(=\text{NR}^{14})\text{R}^{15}$ или $\text{CS}-\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$,

R^{3a} — водород, алкил с 1-5 атомами углерода, алкенил с 2-5 атомами углерода и алкинил с 2-5 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-4 атомами углерода, циано, диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, ази́до, и алкилтио с 1-3 атомами углерода,

R^{3b} — водород, алкил с 1-5 атомами углерода, циклоалкил с 3-6 атомами углерода, алкенил с 2-5 атомами углерода и алкинил с 2-5 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-4 атомами углерода, циано, диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, ази́до и алкилтио с 1-3 атомами углерода,

R^{4a} — алкилкарбонил с 1-5 атомами углерода в алкильной части и алкоксикарбонил с 1-5 атомами углерода в алкильной части, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами,

выбранными из группы, включающей гидроксил, группу $\text{NR}^{18}\text{R}^{19}$, ази́до, циано, карбоксил, группы $\text{S}(\text{O})_x$ — алкил с 1-4 атомами углерода в алкильной части и CO_2 -алкил с 1-3 атомами углерода, или аминокарбонил и аминсульфонил, незамещенные или N-замещенные одинаковыми или различными радикалами, выбранными из группы, включающей алкил с 1-4 атомами углерода и галоидалкил,

R^{4b} — группы CHO , CO -алкил с 1-5 атомами углерода в алкильной части, CO -циклоалкил с 3-6 атомами углерода в циклоалкильной части, алкоксикарбонил с 1-5 атомами углерода в алкильной части, CO -алкенил с 2-5 атомами углерода в алкенильной части, CS -алкил с 1-5 атомами углерода в алкильной части, CO -алкилнил с 2-5 атомами углерода в алкилной части, $\text{CO}-\text{S}$ -алкил с 1-6 атомами углерода в алкильной части, $\text{CS}-\text{O}$ -алкил с 1-6 атомами углерода в алкильной части, и $\text{CS}-\text{S}$ -алкил с 1-6 атомами углерода в алкильной части, причем за исключением формула указанные группы могут быть замещены одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей галоген, циано, ази́до, карбоксил, CO_2 -алкил с 1-3 атомами углерода в алкильной части, гидроксил, группы $\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$, $\text{S}(\text{O})_x$ -алкил с 1-4 атомами углерода, $\text{CONR}^{22}\text{R}^{23}$ и алкоксил с 1-3 атомами углерода, или группы $\text{CO}-\text{NR}^{24}\text{R}^{25}$, $\text{CS}-\text{NR}^{26}\text{R}^{27}$, SO_2R^{28} и $\text{SO}_2\text{NR}^{29}\text{R}^{30}$, причем

R^5 — алкил с 1-5 атомами углерода, алкенил с 2-5 атомами углерода, алкинил с 2-5 атомами углерода, циклоалкил с 3-6 атомами углерода и циклоалкилалкил с 4-7 атомами углерода в циклоалкильной части незамещенные или замещенные одним из радикалов, выбранных из группы, включающей галоген, циано, ази́до, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода, ами́да, моноалкиламино с 1-4 атомами углерода, диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, нитро, SCN , галоалкокси с 1-3 атомами углерода и галоалкилтио с 1-3 атомами углерода,

R^6 — имеет значение радикала R^5 ,

R^7 — имеет значение радикала R^5 ,

R^8 — имеет значение радикала R^5 ,

R^9 — водород, алкил с 1-6 атомами углерода, алкенил с 2-6 атомами углерода, алкинил с 2-6 атомами углерода, циклоалкил с 3-7 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-4 атомами углерода, алкилтио с 1-4 атомами углерода, галоид алкоксил с 1-4 атомами углерода, галоид алкилтио с 1-4 атомами углерода и цианогруппу,

R^{10} — водород, алкил с 1-6 атомами углерода, алкенил с 2-6 атомами углерода, алкинил с 2-6 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода, галоген, циано, а́мино, алкиламино с 1-4 атомами углерода, и диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, или алкоксил с 1-4 атомами углерода и гидроксил,

R^{11} — водород, алкил с 1-6 атомами углерода,

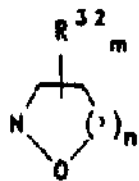
алкенил с 2-6 атомами углерода, алкинил с 2-6 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей циано, amino, моноалкиламино с 1-4 атомами углерода и диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, алкоксил с 1-3 атомами углерода и алкилтио с 1-3 атомами углерода, или

$NR^{10}R^{11}$ вместе означают гетероциклическое кольцо, которое кроме кольцевого атома азота может еще содержать до 2 кольцевых гетероатомов, выбранных из группы, включающей азот, кислород и серу и может быть замещено,

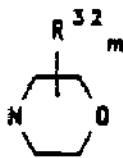
R^{12} и R^{13} независимы друг от друга и означают водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода или

R^{12} и R^{13} вместе означают алкиленовую цепь с 3 или 4 атомами углерода, незамещенную или замещенную алкилом с 1-4 атомами углерода или алкоксилем с 1-4 атомами углерода,

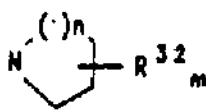
R^{14} — водород, гидроксил, amino, группы NHR^{31} , NR^{31}_2 , алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода, при этом указанные углеводородные остатки могут быть замещены одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей



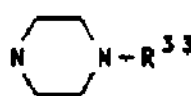
K 1



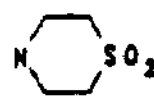
K 2



K 3



K 4



K 5

R^{20} независимо от R^{21} означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, циано, amino, моноалкиламино с 1-4 атомами углерода, диалкиламино с 1-4 атомами углерода в каждой алкильной части, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода и CO_2 -алкил с 1-3 атомами углерода,

R^{21} — независимо от R^{20} имеет значение радикала R^{20} или CHO , CO -алкил с 1-5 атомами углерода, CO_2 -алкил с 1-5 атомами углерода,

$NR^{20}R^{21}$ означают гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{18}R^{19}$,

R^{22} и R^{23} независимы друг от друга и означают водород, алкил с 1-3 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

$NR^{22}R^{23}$ означает гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{18}R^{19}$,

R^{24} независимо от R^{25} означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-5 атома-

галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода и алкилтио с 1-3 атомами углерода,

R^{15} — водород, алкил с 1-6 атомами углерода, алкоксил с 1-6 атомами углерода, алкенил с 2-6 атомами углерода, алкинил с 2-6 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода,

R^{16} — имеет значение радикала R^{10} ,

R^{17} — имеет значение радикала R^{11} ,

R^{18} — независимо от радикала R^{19} означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-5 атомами углерода или алкинил с 2-5 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода и цианогруппу,

R^{19} — независимо от R^{18} имеет значение радикала R^{18} или означает алкоксил с 1-3 атомами углерода и гидроксил,

$NR^{18}R^{19}$ вместе означают гетероциклическое кольцо, которое кроме кольцевого атома может содержать еще до 2 кольцевых гетероатомов, выбранных из группы, включающей азот, кислород и серу, и может быть замещено, например, группой формул K1 — K5,

ми углерода, алкинил с 2-5 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода и циано,

R^{25} независимо от R^{24} означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-5 атомами углерода и алкинил с 2-5 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода и циано, или алкоксил с 1-3 атомами углерода, гидроксил,

$NR^{24}R^{25}$ означает гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{18}R^{19}$,

R^{26} — независимо от R^{27} имеет значение радикала R^{24} ,

R^{27} — независимо от R^{26} означает радикал как R^{26} или алкоксил с 1-3 атомами углерода, гидроксил,

$NR^{26}R^{27}$ означает гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{18}R^{19}$,

R^{28} — алкил с 1-5 атомами углерода углерода, алкенил с 2-5 атомами углерода, алкинил с 2-5

атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, циано, алкоксил с 1-3 атомами углерода и алкилмеркапто с 1-3 атомами углерода,

R^{29} – независимо от R^{30} имеет значение радикала R^{24} ,

R^{30} – независимо от R^{29} имеет значение радикала R^{25} ,

$NR^{29}R^{30}$ означает гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{18}R^{19}$,

R^{31} – алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-4 атомами углерода и алкилтио с 1-4 атомами углерода,

R^{32} – водород, алкил с 1-3 атомами углерода, галоид алкил с 1-3 атомами углерода, алкоксиалкил с 1-3 атомами углерода, галоген или циано,

R^{33} – водород, алкил с 1-3 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные радикалом, выбранным из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-4 атомами углерода, циано и алкилтио с 1-4 атомами углерода,

x – независимо от остальных индексов x означает 0, 1 или 2,

n – независимо от остальных индексов n означает 1, 2, 3 или 4

m – независимо от остальных индексов m означает 1 или 2,

W – кислород или сера, предпочтительно кислород,

X , Y независимы друг от друга n означают водород, галоген, алкил с 1-2 атомами углерода, алкоксил с 1-2 атомами углерода и алкилтио с 1-2 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-2 атомами углерода и алкилтио с 1-2 атомами углерода, моноалкиламино с 1-2 атомами углерода, диаалкиламино с 1-2 атомами углерода в каждой алкильной части, алкенил с 3-4 атомами углерода, алкенилокси с 3-4 атомами углерода или алкинилокси с 3-4 атомами углерода,

Z – CH или азот, предпочтительно CH

Особый интерес также представляют предлагаемые соединения общей формулы (I) и их соли, где

G – радикал формулы (G1),

R^1 – водород или алкил с 1-3 атомами углерода, предпочтительно водород или метил,

R^2 – группы $CO-OR^5$, $CS-SR^6$, $CO-SR^7$, $CS-OR^8$, $CO-R^9$, $CO-NR^{10}R^{11}$, $CO-O-N=CR^{12}R^{13}$, $C(=NR^{14})R^{15}$ и $CS-NR^{16}R^{17}$, предпочтительно $CO-OR^5$,

R^{3a} – водород, алкил с 1-4 атомами углерода, галоидажил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{4a} – группы CO -алкил с 1-4 атомами углерода, CO -галоидалкил с 1-4 атомами углерода, CO_2 – алкил с 1-5 атомами углерода или CO_2 – галоидалкил с 1-5 атомами углерода, $CO-NH_2$, CO -

NH -алкил с 1-4 атомами углерода, $CO-N$ -алкил с 1-4 атомами углерода, SO_2-NH_2 , SO_2-NH -алкил с 1-4 атомами углерода, SO_2-N -алкил с 1-4 атомами углерода, предпочтительно ацетил, пропионил, метоксикарбонил, этоксикарбонил, пропоксикарбонил, изопропоксикарбонил, 2-хлор-этоксикарбонил, моно- или диметиламинокарбонил, моно- или диэтиламинокарбонил, моно- или дипропиламинокарбонил или моно- или диизопропиламинокарбонил,

R^5 – алкил с 1-4 атомами углерода, галоидалкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, цикло-алкил с 3-6 атомами углерода или циклоалкилметил с 4-7 атомами углерода в циклоалкильной части,

R^6 имеет значение радикала R^5 ,

R^7 имеет значение радикала R^5 ,

R^8 имеет значение радикала R ,

R^9 – водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода и циклоалкил с 3-6 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими остатками, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-2 атомами углерода, алкилтио с 1-2 атомами углерода, галоидалкоксил с 1-2 атомами углерода, галоидалкилтио с 1-2 атомами углерода и циано,

R^{10} и R^{11} независимы друг от друга и означают водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{12} и R^{13} независимы друг от друга и означают водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода и

R^{12} и R^{13} и R вместе означают алкиленовую цепь с 3 или 4 атомами углерода, незамещенную или замещенную алкилом с 1-4 атомами углерода или алкоксилем с 1-4 атомами углерода

R^{14} – аминогруппа, группа NHR^{31} , NR^{31}_2 , алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{15} – водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{16} – имеет значение радикала R^{10} ,

R^{17} – имеет значение радикала R^{11} ,

R^{31} – алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода,

W – кислород или сера, предпочтительно кислород,

X , Y – независимы друг от друга и означают галоген, алкил с 1-2 атомами углерода, галоидалкил с 1-2 атомами углерода, алкоксил с 1-2 атомами углерода, галоидалкоксил с 1-2 атомами углерода, алкилтио с 1-2 атомами углерода, моноалкиламино с 1-2 атомами углерода, диаалкиламино с 1-2 атомами углерода в каждой алкильной части, алкенил с 3-4 атомами углерода, алкенилокси с 3-4 атомами углерода и алкинилокси с 3-4 атомами углерода, предпочтительно один радикал

означает метил, метокси или хлор, а другой - метил или метоксил,

Z — группа CH или азот, предпочтительно группа CH

Предпочитаются также предлагаемые соединения формулы (I) и их соли, где

G — радикал формулы (G2) и (G3),

R¹ — водород или алкил с 1-3 атомами углерода, предпочтительно водород или метил,

R² — группы CO-OR⁵, CS-SR⁶, CO-SR⁷, CS-OR⁸, CO-R⁹, CO-NR¹⁰R¹¹, CO-O-N=CR¹²R¹³, C(=NR¹⁴)R¹⁵ или CS-NR¹⁶R¹⁷, предпочтительно CO-OR⁵,

R^{3b} — водород, алкил с 1-4 атомами углерода, циклоалкил с 3-6 атомами углерода, гапоидалкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода или алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{4b} — группы CHO, CO-алкил с 1-4 атомами углерода, CO-циклоалкил с 3-6 атомами углерода, CO₂-алкил с 1-4 атомами углерода, CO-алкенил с 2-4 атомами углерода, и CO-алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, цианогруппу, группы NR²⁰R²¹, S(O)_x-алкил с 1-4 атомами углерода, CO-NR²²R²³ и алкоксил с 1-3 атомами углерода, и группы CO-NR²⁴R²⁵, SO₂R²⁸ или SO₂NR²⁹R³⁰,

R⁵ — алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, циклоалкил с 3-6 атомами углерода или цикло-алкилметил с 4-7 атомами углерода в циклоалкильной части, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-2 атомами углерода и гапоидалкоксил с 1-2 атомами углерода,

R⁶ имеет значение радикала R⁵,

R⁷ имеет значение радикала R⁵,

R⁸ — имеет значение радикала R⁵,

R⁹ — водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода и циклоалкил с 3-6 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-2 атомами углерода, алкилтио с 1-2 атомами углерода,

гапоидалкокси с 1-2 атомами углерода, гапоидалкилтио с 1-2 атомами углерода и цианогруппу,

R¹⁰ и R¹¹ независимы друг от друга и означают водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

R¹² и R¹³ независимы друг от друга и означают водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

R¹² и R¹³ вместе означают алкиленовую цепь с 3-4 атомами углерода, незамещенную или замещенную алкилом с 1-4 атомами углерода или алкоксилем с 1-4 атомами углерода,

R¹⁴ — аминогруппа, группы NHR³¹, NR³¹, алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

R¹⁵ — водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1 — 4 атомами углерода, алкенил с 2 — 4 атомами углерода и алкинил с 2 — 4 атомами углерода,

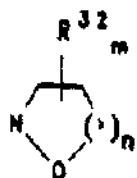
R¹⁶ имеет значение радикала R¹⁰,

R¹⁷ — имеет значение радикала R¹¹,

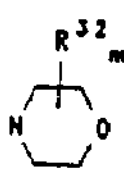
R²⁰ — независимо от R²¹ означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген и алкоксил с 1-2 атомами углерода,

R²¹ — независимо от R²⁰ и имеет значение радикала R²⁰ или означает группы CHO, CO-алкил с 1-4 атомами углерода, CO₂-алкил с 1-4 атомами углерода,

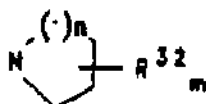
NR²⁰R²¹ вместе означают гетероциклическое кольцо, которое кроме кольцевого атома азота может еще содержать еще один кольцевой гетероатом, выбранный из группы, включающей азот, кислород и серу, и может быть замещено радикалами, выбранными из группы, включающей алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксил с 1-4 атомами углерода и галоген, при этом в случае серы в качестве кольцевого гетероатома может быть окислено у атома серы, например, может означать группу формул K1-K5,



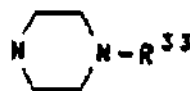
K1



K2



K3



K4



K5

R²² и R²³ независимы друг от друга и означают алкил с 1-3 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

NR²²R²³ означают гетероциклическое кольцо,

аналогичное NR²⁰R²¹,

R²⁴ — независимо от R²⁵ означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или не-

сколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода и циано-группу,

R^{25} — независимо от R^{24} означает водород, алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген, алкоксил с 1-3 атомами углерода, алкилтио с 1-3 атомами углерода и циано-группу, или алкоксил с 1-3 атомами углерода или гидроксильную группу,

$NR^{24}R^{25}$ означает гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{20}R^{21}$,

R^{26} — алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные одним или несколькими радикалами, выбранными из группы, включающей галоген и алкоксил с 1-2 атомами углерода,

R^{29} — независимо от R^{30} имеет значение радикала R^{24} ,

R^{30} — независимо от R^{29} имеет значение радикала R^{25} или

$NR^{28}R^{30}$ означает гетероциклическое кольцо, аналогичное $NR^{20}R^{21}$,

R^{31} — алкил с 1-4 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода и алкинил с 2-4 атомами углерода,

R^{32} — водород, алкил с 1-3 атомами углерода, галоидалкил с 1-3 атомами углерода, алкоксиалкил с 1-3 атомами углерода, галоген или циано-группа,

R^{33} — водород, алкил с 1-3 атомами углерода, алкенил с 2-4 атомами углерода, алкинил с 2-4 атомами углерода, незамещенные или замещенные галогеном, алкоксил с 1-2 атомами углерода и алкилтиогруппой с 1-2 атомами углерода,

x — независимо от других индексов $x = 0, 1$ или

2,

n — независимо от остальных индексов $n = 1, 2$ или 3

m — независимо от остальных индексов $m = 1$ или 2,

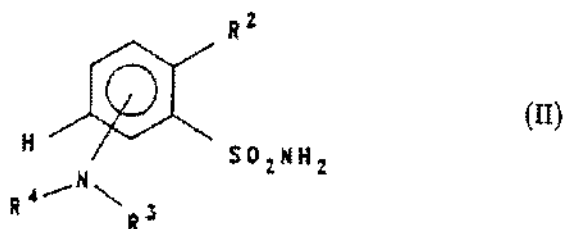
W — кислород или сера, предпочтительно кислород,

X, Y — независимы друг от друга и означают галоген, алкил с 1-2 атомами углерода, галоидалкил с 1-2 атомами углерода, алкоксил с 1-2 атомами углерода, алкилтио с 1-2 атомами углерода, моноалкиламино с 1-2 атомами углерода, диалкиламино с 1-2 атомами углерода в каждой алкильной части, алкенил с 3-4 атомами углерода, алкенилокси с 3-4 атомами углерода или алкинилокси с 3-4 атомами углерода, предпочтительно один остаток означает метил, метокси или хлор, а другой остаток — метил или метокси, и

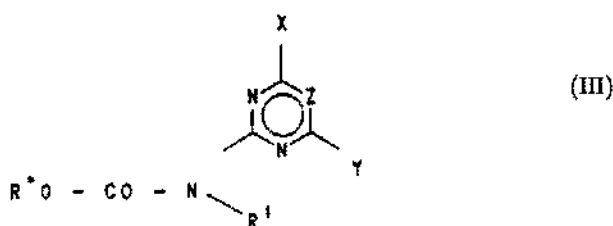
Z — группа CH или азот, предпочтительно группа CH

Дальнейшим объектом настоящего изобретения являются способ получения предлагаемых соединений формулы (I) или их солей, который заключается в том, что

а) соединение формулы (II)

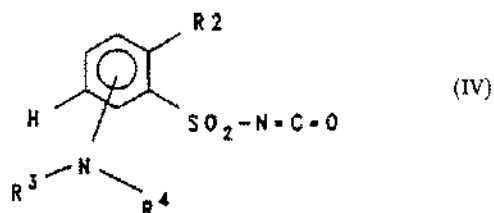


где R^2-R^4 имеют вышеуказанное значение, подвергают взаимодействию с гетероциклическим карбаматом формулы (III),

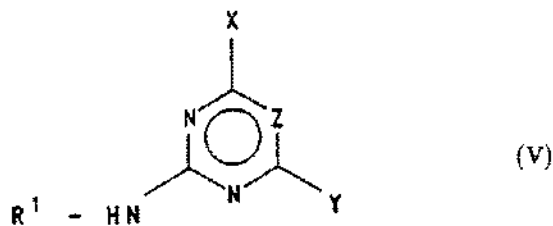


где R^1, X и Y имеют вышеуказанное значение, а R^2 означает незамещенный или замещенный фенил или алкил с 1-4 атомами углерода или

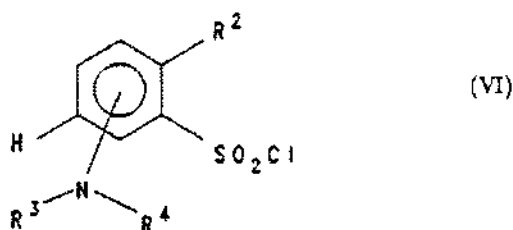
б) сульфонилизоцианат формулы (IV)



где R^2 имеет вышеуказанное значение, а R^3 и R^4 имеют указанные для R^{3a} и R^{4a} или R^{3b} или R^{4b} значение, подвергают взаимодействию с аминотероциклом формулы (V)

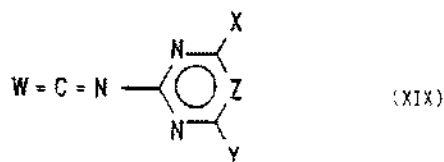


или где R^2 , X и Y имеют вышеуказанное значение,
в) сульфохлорид формулы (VI)



где R^2 имеет вышеуказанное значение, а R^3 и R^4 имеют указанное для R^{3a} и R^{4a} или R^{3b} и R^{4b} значение, подвергают взаимодействию с аминокетеродаклом вышеприведенной формулы (V) в присутствии соли изоцианата, например, натриевой или калиевой соли, или

г) сульфонамид вышеприведенной формулы (II) подвергают взаимодействию с (тио)изоцианатом формулы (XIX)



где X, Y, Z и W имеют вышеуказанное значение, в присутствии основания, например, карбона-

та калия или триэтиламина

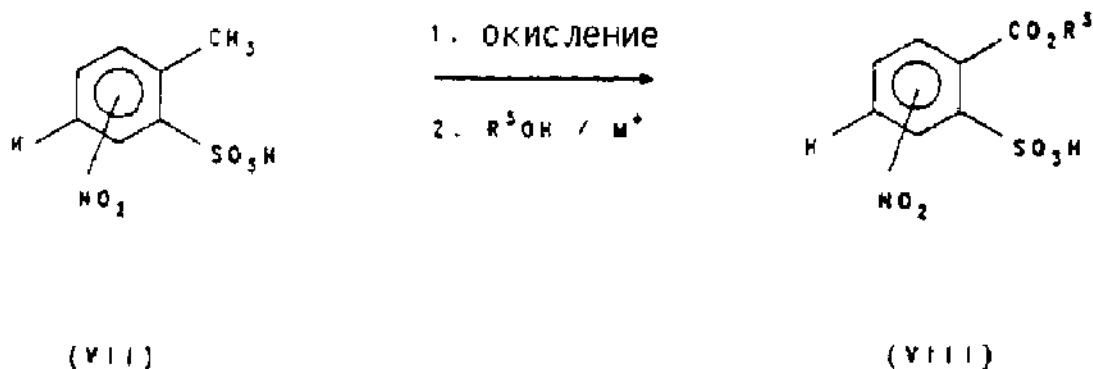
Сульфонамиды (II), сульфонилизопианаты (IV) и сульфонилхлориды (VI) являются новыми соединениями. Эти соединения и их получение также являются объектом изобретения.

Реакцию соединений формулы (II) и (III) предпочтительно осуществляют в присутствии служащего в качестве катализатора основания в среде инертных растворителей, таких, как, например, дихлорметан, ацетонитрил, диоксан или тетрагидрофуран, при температурах от -10°C до точки кипения соответствующего растворителя. При этом в качестве оснований используют, например, органические аминосоединения, такие, как, например, 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен, в частности при R^1 = (замещенный) фенил (см. заявку EP № 44807), или триметил- или триэтилалюминий, в частности при R^1 = алкил (см. заявку EP № 166 516).

Для синтеза соединений формулы (III) имеются в распоряжении различные альтернативы.

Исходя из соединения формулы (VII), например, 2-метил-4-нитро-бензосульфоты, окисление метильной группы пригодными окислителями, например, перманганатом калия, приводят к соответствующим карбоновым кислотам [аналогично методу по Org. Syn. Coll., том 3, 740 (1955)], которые этерификацией соответствующими спиртами $R^3\text{-OH}$ в присутствии кислотного катализатора переводят в сложные эфиры формулы (VIII), что представлено схемой 1 (см. Tetrahedron, 36, 2409 (1980)).

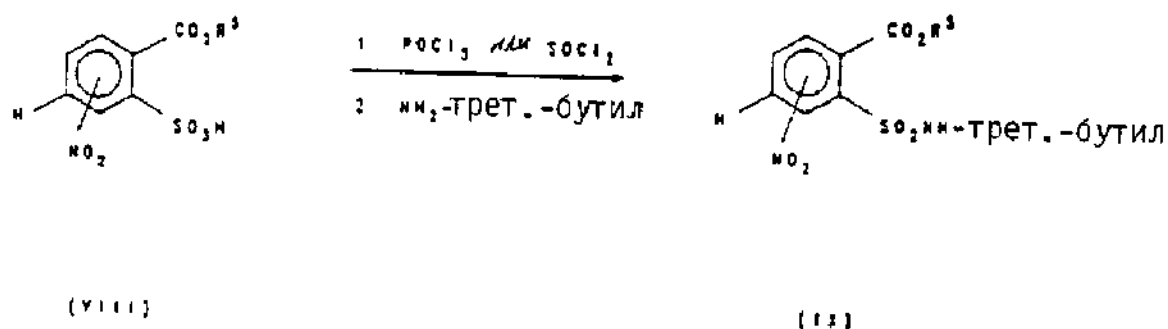
Схема 1



Сульфокислоты (VIII) можно переводить в трет-бутилсульфонамиды (IX) известными стандартными методами. Так, например, калиевые соли сульфокислот (VIII) подвергают взаимодействию с фосфороксихлоридом или тионилхлоридом в отсутствие или в среде инертных растворителей, как, например, ацетонитрил и/или тетраметилсульфон при нагревании с обратным холодильником (см. Хоубен-Вейль-Кламманн, "Methoden der organischen Chemie", 4-ое издание,

том E XI/2, стр. 1067-1073, издательство Тиме, г. Штуттгарт, DE, 1985). Получаемые при этом сульфохлориды переводят взаимодействием с трет-бутиламином в сульфонамиды формулы (IX) (см. схему 2). Эту реакцию проводят, как правило, при температурах от -78°C до $+80^\circ\text{C}$, предпочтительно от 0°C до 30°C в среде растворителей, таких, как, например, дихлорметан, трихлорметан, тетрагидрофуран, диоксан, метанол или этанол.

Схема 2

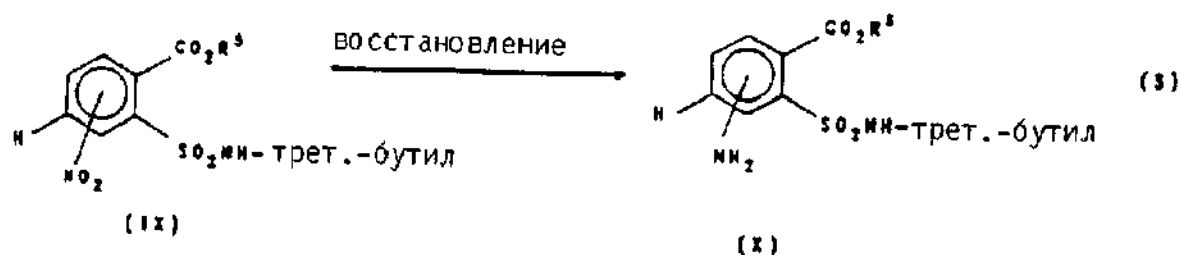


Нитрогруппу в соединении формулы (IX) затем переводят в аминогруппу (см. схему 3)

Восстановление можно осуществлять, например, с водородом в присутствии катализатора, такого, как палладия, или железом в уксуснокис-

лой среде (см. Х. Берри, Г.Т. Нойхоп, Ф.С. Спринг, И.Хем. Сок. 1952, 2042; М. Фрайфельдер, "Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis Procedures and Commentary", изд. Дж. Вайлей энд Соне, Нью Йорк (1978), глава 5)

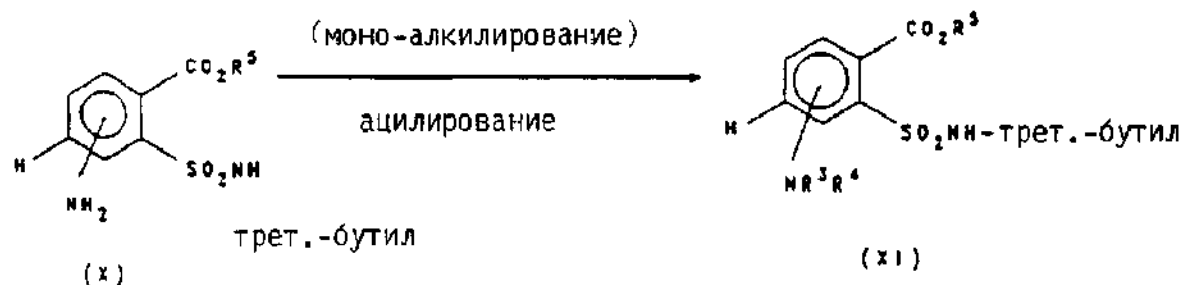
Схема 3



Получаемые анилины формулы (X) подвергают дериватизации у аминогруппы. В случае, если R^3 означает водород, то осуществляется ацили-

рование, в случае, если R^3 не означает водород, то осуществляется моноалкилирование с последующим ацилированием (см. схему 4)

Схема 4



Моноалкилирование аминогруппы соединений (X) можно легко осуществлять по методу С. Кришнамурти [Tetrahedron Lett. 23, 3315 (1982)]. Взаимодействие с пригодными электрофильными соединениями, такими, как, например,

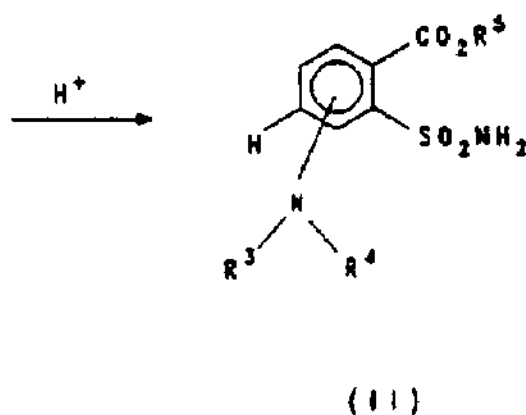
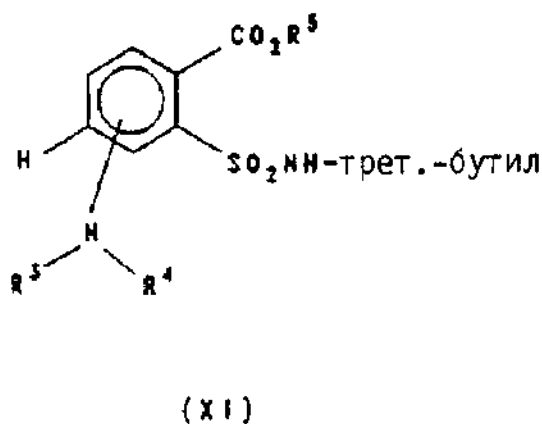
хлорангидриды кислот, ангидриды кислот, изоцианаты, тиоизоцианаты, сульфохлориды, амидо-сульфохлориды до N-ацилированных соединений (XI) можно проводить аналогично известными из литературы способами (см. А.Л. Дж. Бекнтер и

Дж Забицки, "The Chemistry of Amides", стр 73-185, изд Интерсайнс, Нью Йорк, 1970, Е Дж Корей и др, "Tetrahedron Lett" 1978, 1051, Х Дж Саундерс, Р Дж Слоукомб, Chem Rev 43, 203 (1948), С Озаки, Chem Rev 72, 457, 469 (1972), Дж Зольсс, Arzneim - Forsch 33, 2 (1983), Хоубен-Вейль-Хареманн, "Methoden der organischen Chemie", 4-ое изд том E4, стр 282, издательство Тиме Ферлаг г Штуттгарт, DE, 1963, Дж Голински, М Мэхоша, Synthesis 1978, 823, Хоубен-Вейль-Мюллер, "Methoden der organischen

Chemie" 4-ое издание, том IX, стр 338-400 и 505-622, издательство Тиме Ферлаг, г Штуттгарт, DE, 1955, Хоубен-Вейль-Кламманн, "Methoden der organischen Chemie", 4-ое издание, том EIII/2, стр 1020-22, издательство Тиме Ферлаг г Штуттгарт, DE, 1985)

Отщепление трет бутиловой группы из соединений формулы (XI) для получения сульфонамидов (II) осуществляют, например, сильными кислотами по следующей схеме 5 (см WO 89/10921)

Схема 5



В качестве сильных кислот используют, например, минеральные кислоты, как, например, серную кислоту или соляную кислоту, или сильные органические кислоты, как, например, трифторуксусную кислоту. Реакцию осуществляют, например, при температурах от -20°C до соответствующей температуры флегмы, предпочтительно при температуре 0°C – 40°C , в среде инертного растворителя, такого, как, например, дихлорметан или трихлорметан. Но реакцию можно также проводить в отсутствии растворителя.

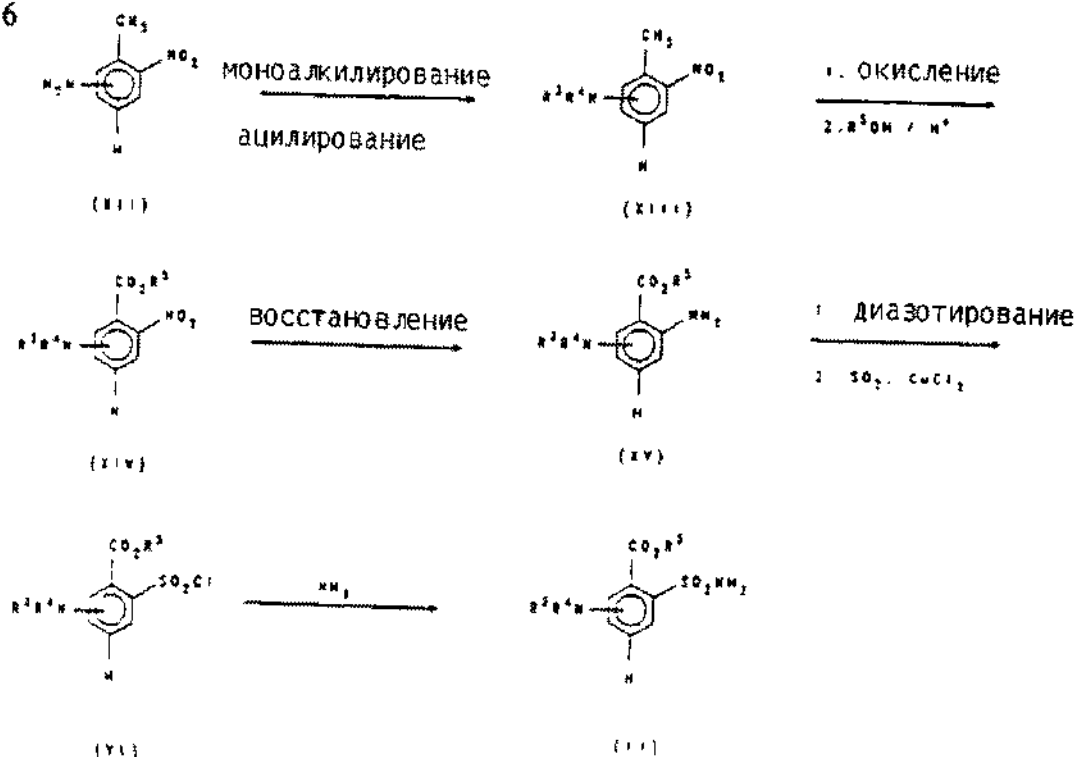
Другой способ получения соединений (II) представлен на нижеприведенной схеме 6.

В amino-нитротолуол формулы (XII), например, 3-амино-2-метил-нитробензол вводят заместители R^3 и R^4 путем моноалкилирования и ацилирования (аналогично схеме 4). Получаемые таким образом соединения (XIII) подвергают окислению, например, перманганатом калия (анало-

гично схеме 1). Получаемые при этом производные бензойной кислоты подвергают этерификации известными стандартными способами (аналогично схеме 1). Получаемые ароматические сложные эфиры (XIV) можно восстанавливать до анилинов формулы (XV) (аналогично схеме 3). После диазотирования анилинов (XV) и последующего взаимодействия с двуокисью серы получают сульфохлориды (VI) (см Хоубен-Вейль-Мюллер, "Methoden der organischen Chemie", 4-ое издание, том IX, стр 563 и следующие, издательство Тиме Ферлаг г Штуттгарт, DE, 1955).

Аммонолиз сульфохлоридов (IV) приводит к сульфонамидам (II). Эту реакцию осуществляют, например, при температурах от 0°C до 40°C в присутствии органических растворителей, таких, как, например, тетрагидрофуран, диоксан, дихлорметан, трихлорметан, метанол, этанол и т.п.

Схема 6

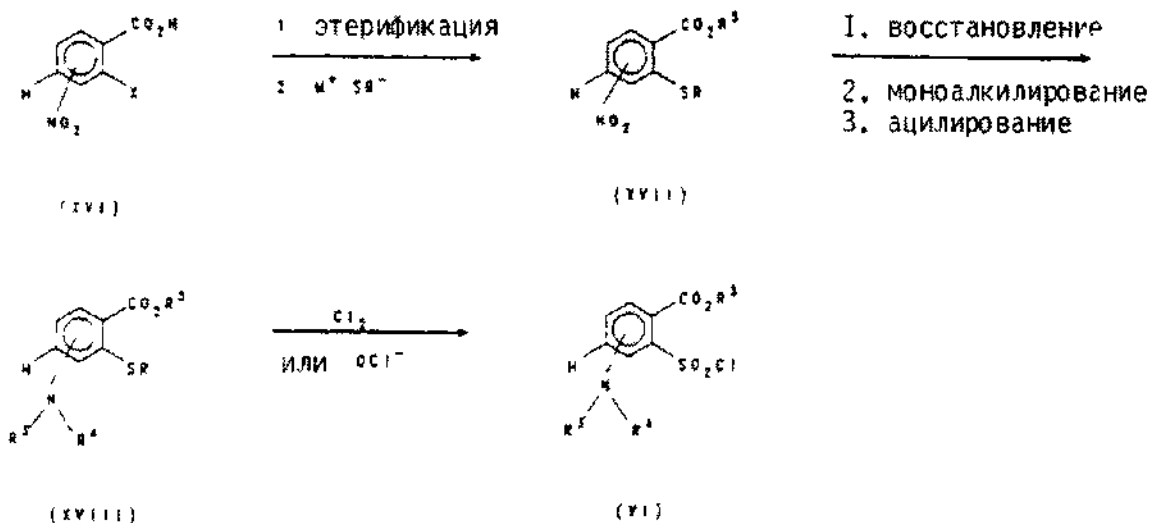


Альтернативный способ получения сульфохлоридов (VI) представлен на нижеприведенной схеме 7

Нитробензойные кислоты формулы (XVI), такие, как, например, 2-хлор-3-нитро-или 2-хлор-5-нитробензойная кислота, после этерификации (аналогично схеме 1, стадия 2) превращают до сульфидов формулы (XVII) взаимодействием с солью пригодного меркаптана при температурах от 0°C до 80°C в среде инертных растворителей, таких, как, например, ацетонитрил, метанол или этанол. В качестве солей меркаптанов пригодны, например, натриевые или калиевые соли бензилмеркаптана. После восстановления нитрогруппы соединения (XVII), а также введения заместителей

R^3 и R^4 (аналогично схеме 4) соединения формулы (XVIII) подвергают взаимодействию с хлором или гипохлоритом в окислительных условиях с получением сульфонилхлоридов (VI) (см например, Р.Т. Ланглер, Can. J. Chem. 54, 498 (1976), справочник Хоубен-Вейль-Мюллер, "Methoden der organischen Chemie", 4-ое издание, том 9, стр. 580-583, издательство Тиме Ферлаг, г. Штуттгарт, 1955). Эту реакцию проводят при температурах от -10°C до 60°C , предпочтительно от 0°C до 15°C , в двухфазной системе. В качестве водной фазы пригодны, например, вода, растворы фосфатного буфера ($\text{pH} = 7$) или соляная кислота, а в качестве органической фазы — например, ди- или трихлорметан.

Схема 7:



(R, например, бензил)

Необходимые для взаимодействия с соединениями (II) по варианту а) карбаматы формулы (III) известны из литературы или их можно получать аналогично известным способам (см. заявку EP № 70804 или патент США № 4480101)

Фенилсульфонилоизоцианаты формулы (IV) можно получать, например, аналогично способам, известным из заявки EP № 184385, например, путем взаимодействия соединения формулы (II), например, с фосгеном

Взаимодействие соединений (IV) с аминотетрациклами формулы (V) проводят предпочтительно в среде инертных апротонных растворителей, таких, как, например, диоксан, ацетонитрил или тетрагидрофуран, при температурах от 0°C до температуры кипения растворителя

Взаимодействие сульфохлоридов (VI) с аминотетрациклами формулы (V) и солями изоцианата, как, например, изоцианатом натрия и изоцианатом калия, проводят, например, в среде апротонных растворителей, таких, как, например, ацетонитрил, в присутствии 0,5-2 эквивалентов основания при температурах от -10°C до 60°C, предпочтительно при температурах от 15°C до 40°C. В качестве оснований используют, например, пиридин, пиколлин или пугидин или их смесь (см. патент США № 5157119)

(Тио)изоцианаты формулы (XIX) можно получать известными из литературы способами (см. заявки EP № 232067 и 186516). Взаимодействие (тио)изоцианатов (XIX) с соединениями (II) осуществляют при температурах от -10°C до 100°C, предпочтительно от 20 до 100°C, в среде инертного апротонного растворителя, как, например, ацетона или ацетонитрила, в присутствии пригодного основания, например, триэтиламина или карбоната калия

Соли соединений формулы (I) предпочтительно получают в среде инертных растворителей, таких, как, например, вода, метанол, ацетон, ди-

хлорметан, тетрагидрофуран, толуол или гептан, при температурах от 0 до 100°C. Пригодными основаниями для получения солей предлагаемых соединений являются, например, карбонат щелочных металлов, такой, как, например, карбонат калия, гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов, таких, как, например, гидроокиси натрия, калия и кальция, аммиак или пригодное аминосоединение, как, например, триэтиламин или этаноламин. В качестве кислот для образования солей пригодны, например, соляная кислота, бромистоводородная кислота, серная кислота или азотная кислота

Под термином "инертные растворители" понимают растворители, которые являются инертными в соответствующих условиях реакции, но которые не должны быть инертными в любых условиях

Предлагаемые соединения формулы (I) или их соли имеют очень хорошую гербицидную активность в отношении широкого спектра важных с экономической точки зрения моно- или двукотильных сорных растений. Предлагаемые активные вещества также хорошо пригодны для борьбы с трудноуничтожаемыми многолетними сорняками, которые прорастают из ризом, корневищ или других многолетних органов. При этом не является важным использовать ли вещества до посева, до или после всхода. При этом можно назвать, например, некоторые представители моно- и двукотильной сорной растительности, которые уничтожаются предлагаемыми соединениями (перечисление ни в коем случае не является ограничением уничтожаемых предлагаемыми соединениями сорных растений)

В качестве примеров двукотильных сорняков можно назвать, например, Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria, виды Cyperus из числа однолетних, долголетние виды из числа Agropyron, Cynodon, Imperata, а

также Sorghum и также долголетние виды Cyperus

В качестве дикотильных сорняков можно назвать также виды, как, например, Gallium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapsis, Ipomoea, Matricaria, Abutilon и Sida из группы однолетних, а также Convolvulus, Cirsium, Rumex и Artemisia из группы многолетних сорняков

Имеющиеся в рисовых культурах в определенных условиях сорняки, такие, как, например, Sagittaria, Alisma, Eleocharis и Cyperus, также уничтожаются предлагаемыми активными веществами

Если предлагаемые соединения наносят на поверхность почвы до прорастания, то прорастание зародышей сорняков или полностью предотвращается или же они растут до стадии развития зародышевых листьев, после чего они прекращают расти и по истечении 3-4 недель отмирают

При послевсходовом нанесении активных веществ на зеленые части растений также очень быстро после обработки прекращается рост и сорняки остаются в стадии развития в момент нанесения активного вещества или они отмирают через некоторое время, так что таким образом очень рано и эффективно предотвращается развитие вредных для культурных растений сорняков

Хотя предлагаемые соединения имеют очень хорошую гербицидную активность к в отношении моно- или дикотильных сорняков, они не оказывают никакого вредного влияния или только незначительное вредное влияние на важные с экономической точки зрения культурные растения, такие, как, например, пшеница, ячмень, рожь, рис, кукуруза, сахарная свекла, хлопок и соя. Поэтому предлагаемые соединения очень хорошо пригодны для избирательной борьбы с сорной растительностью в сельскохозяйственных плантациях полезных растений

Предлагаемые вещества имеют также очень хорошее рострегулирующее действие на культурные растения. Они регулируют обмен веществ растений и поэтому их можно использовать для целенаправленного влияния на ингредиенты растений и для улучшения уборки, например, путем вызывания десикации и задержки роста. Кроме того, они также пригодны для общего регулирования и торможения нежелательного вегетативного роста без уничтожения растений. Торможение вегетативного роста играет важную роль при многих моно- и дикотильных культурах, так как вследствие этого уменьшается или полностью предотвращается полегание

Предлагаемые соединения можно использовать в виде смачивающихся порошков, эмульгируемых концентратов, разбрызгиваемых растворов, пылевидных средств или гранулятов, имеющих в виде стандартных препаратов. Поэтому объектом изобретения являются также гербицидное средство и регулирующее рост растений средство, содержащие соединения формулы (I) или их соли

Соединения формулы (I) или их соли можно переводить в различного рода препараты в зависимости от заданных биологических и/или химико-

физических параметров. Такими препаратами могут быть, например смачивающиеся порошки, водорастворимые порошки, водорастворимые концентраты, эмульгируемые концентраты, эмульсии, как, например, эмульсии типов масла в воде и воды в масле, разбрызгиваемые растворы, суспензионные концентраты, дисперсии на основе масла или воды, смешиваемые с маслом растворы, заключенные в капсулы суспензии, протравливатели, разбрасываемые грануляты, грануляты для нанесения на почву, микрогрануляты, разбрызгиваемые грануляты, суспензионные грануляты и адсорбционные грануляты, вододиспергируемые грануляты, водорастворимые грануляты, препараты для распределения активного вещества в чрезвычайно низком объеме, микрокапсулы и воски. Указанные типы препаратов широко известны и они описаны, например, в справочнике Виннакер-Кюхлер, "Chemische Technologie", том 7, издательство К Хаузер Ферлаг, г Мюнхен, 4-ое издание 1986, DE, Ваде ван Валькенбург, "Pesticide Formulations", изд Марсель Деккер, г Нью Йорк, 1973, К Мартене, "Spray Drying" справочник, 3-е издание 1979, US, изд Г Гудвин Лтд г Лондон, GB

Кроме того, известны также необходимые вспомогательные вещества, такие, как, например, поверхностно-активные вещества, растворители и дальнейшие добавки и они описаны, например, в литературе Боткине, Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2-ое издание, изд Дерланг Букс, Кольдвелл Х Дж, Х ф Оляен, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2-ое издание, изд Дж Вайлей энд Соне, г Нью Йорк, К Марс ден, "Solvents Guide", 2-ое издание, изд Интерсайэнс, г Нью-Йорк, 1963, МакКатхенс, Detergents and Emulsifiers Annual", изд МЦ Пабл Корп, г Риджвуд, штат Нью Йорк, Н Дж Сислей энд Вуд, "Encyclopedia of Surface Active Agents", изд Кем Пабл Ко Инк, г Нью Йорк, 1964, US, Шенфельд, "Grenzflächenaktive Athylenoxidaddukte", издательство Висе Ферлагсгезельшафт, г Штутгарт 1976, DE, Виннакер-Кюхлер, "Chemische Technologie, том 7, издательство Маузер Ферлаг г Мюнхен, 4-ое издание, 1986, DE

На основе указанных препаратов можно также готовить смеси предлагаемых активных веществ с другими пестицидными веществами, такими, как, например, инсектициды, акарициды, другие гербициды, фунгициды, антидоты, удобрения и/или регуляторы роста растений. Такие комбинационные препараты могут поступать в торговлю уже в готовом виде или же могут готовиться в баках непосредственно перед употреблением

Смачивающиеся порошки являются равномерно диспергируемыми в воде препаратами, которые кроме активного вещества и разбавителя или инертного вещества содержат еще поверхностно-активные вещества ионного и/или неионного типа смачиватели (сшивающие агенты, диспергаторы), например, полиоксиэтилированные алкилфенолы, полиоксиэтилированные спирты жирного ряда, полиоксиэтилированные жирные амины, сульфаты простого полиглицевого эфи-

ра спирта жирного ряда, алкансульфонаты, алкилбензолсульфонаты, лигнинсульфонокислый натрий, 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфокислый натрий, дибутилнафталин-сульфонокислый натрий или также олеосилметилтауринкислый натрий. Для получения смачивающегося порошка гербицидные активные вещества тонко измельчают в обычной аппаратуре, такой, как, например, молотковая мельница, воздуходувная мельница и мельница со струйной воздуходувкой, и одновременно или после измельчения смешивают со вспомогательными веществами.

Эмульгируемые концентраты получают путем растворения активного вещества в органическом растворителе, таком, как, например, буганол, циклогексанон, диметилформамид, ксилитол или также высококипящие ароматы или углеводороды или смеси органических растворителей при добавлении одного или нескольких поверхностно-активных веществ ионного и/или неионного типа (эмульгаторы). В качестве эмульгаторов, можно применять, например, алкиларилсульфонокислые кальциевые соли, такие, как, например, додецилбензолсульфонат кальция или неионные эмульгаторы, такие, как, например, сложный полиглицерольный эфир жирной кислоты, простой алкиларилполиглицерольный эфир, простой полиглицерольный эфир спирта жирного ряда, продукты конденсации оксидов пропилена и этилена, простой алкилполиэфир, сложный сорбитановый эфир, как, например, сложный сорбитановый эфир жирной кислоты или сложный полиоксиэтиленсорбитановый эфир, как, например, сложный полиоксиэтиленсорбитановый эфир жирной кислоты.

Пылевидные препараты получают путем размалывания активного вещества вместе с тонкодисперсными твердыми веществами, такими, как, например, тальк, естественные глины, как, например, каолин, бентонит и пиррофиллит или диатомовые земли.

Суспензионные концентраты могут иметься на основе воды или масла. Их можно получать, например, путем мокрого помола посредством имеющихся в торговле мельниц, и в случае необходимости, при добавлении вышеупомянутых поверхностно-активных веществ.

Эмульсии, как, например, эмульсии типа масла в воде, можно получать, например, посредством мешалок, коллоидальных мельниц и/или статических смесителей при использовании водных органических растворителей и, в случае необходимости, вышеупомянутых поверхностно-активных веществ.

Грануляты можно получать или путем напыления активного вещества на способный к адсорбции, гранулированный инертный материал или путем нанесения концентрата активного вещества посредством клеящих веществ, таких, как, например, поливиниловый спирт, полиакриловый натрий или также минеральные масла, на поверхность носителей, как, например, песка, каолинитов или гранулированного инертного материала. Кроме того, пригодные активные вещества можно гранулировать известными для получения гранулированных удобрений приемами, в случае

необходимости в смеси с удобрениями.

Диспергируемые в воде грануляты получают, как правило, обычными способами, такими, как, например, распылительная сушка, гранулирование в псевдоожиженном слое, гранулирование на тарелках, смешивание при помощи высокоскоростных смесителей и экструзия без применения твердого инертного материала.

Агрохимические препараты, как правило, содержат 0,1-99 вес %, в частности 0,1-5 вес % активного вещества формулы (I) или его соли.

Концентрация активного вещества в смачивающихся порошках составляет, например, около 10-90 вес %, а остаток до 100 вес % состоит из обычных вспомогательных веществ. В эмульгируемых концентратах концентрация активного вещества может составлять около 1-90 вес %, предпочтительно 5-80 вес %. Пылевидные препараты содержат в большинстве случаев 5-20 вес % активного вещества, а разбрызгиваемые растворы содержат около 0,05 - 80, предпочтительно 2-50 вес % активного вещества. В случае диспергирующих в воде гранулятов содержание активного вещества частично зависит от того, является ли активное вещество жидким или твердым, и от вида вспомогательных веществ, наполнителей и т.д. В диспергирующихся в воде гранулятах содержание активного вещества составляет, например, 1-95 вес %, предпочтительно 10-80 вес %.

Кроме того, вышеупомянутые препараты могут содержать еще обычные адгезивы, смачиватели, диспергаторы, эмульгаторы, способствующие прониканию вещества, консерванты, антифризы, растворители, наполнители, носители и красители, пеногасители, тормозящие испарение средства и влияющие на значение pH и вязкость средства.

Известные пестициды, которые можно применять в смеси с предлагаемыми активными веществами для приготовления вышеуказанных готовых препаратов или получаемых в баках непосредственно перед употреблением, описаны, например, в литературе (см. например, Weed Research 26, стр. 441-445 (1986), или "The Pesticide Manual", 9-ое издание, The British Crop Protection Council, 1990/91, изд. Брекнелл, Англия и указанной там литературе). В качестве широкоизвестных гербицидов, которые можно комбинировать с соединениями формулы (I) можно назвать, например, следующие активные вещества (примечание для соединений дали или название согласно данным Международной организации для стандартизации (МСО) или химическое название, в случае необходимости, вместе с обычным кодом).

ацетохлор, ацифлуорфен, аклонифен, АКН 7088, т.е. [[1-[5-[2-хлор-4-(трифтор-метил)-фенокси]-2-нитрофенил]-2-метоксиэтилиден]-амино]-окси]-уксусная кислота и ее сложный метиловый эфир, алахлор, аллоксидим, аметрин, амидо-сульфурон, амитрол, АМС, т.е. сульфамат аммония, анилофос, асулам, атразин, азипротрин, барбан, В AS 516 Н, т.е. 5-фтор-2-фенил-4Н-3,1-бензоксазин-4-он, беназолин, бенфлуралин, бенфурезат, бенсульфурон-метил, бенсулиды, бентазоны, бензофенап, бензофлуор, бензоилпроп-

этил, бензтиазурон, биалафос, бифенокс, бромацил, бромобугиде, бромифеноксим, бромоксинил, бромурон, буми-нафос, бусоксиноне, бугахлор, бугамифос, бутенахлор, бутидазоле, бутрапин, бушлате, карбетамиде, с DAA, т е 2-хлор-N, N-ди-2-пропенилацетамид, CDEC, т е сложный 2-хлораплиловый эфир дизилдителиокарбаминовой кислоты, CGA 184927, т е 2-[4-[(5-хлор-3-фтор-2-пиридинил)-окси]-фенокси]-пропановая кислота и ее сложный 2-пропиниловый эфир, хлометоксифен, хлорамбен, хлоразифоп-бутил, пирифеноп-бутил, хлорбромурон, хлорбуфам, хлорфенак, хлорфлурекол-метил, хлоридазон, хлоримурон, хлорнитрофен, хлоротолурон, хлороксурон, хлорпрофам, хлорсульфурон, хлортал-диметил, хлортиамид, цинметилин, циносульфурон, клетодим, кломацоне, клонепроп, клопроксидим, клопиралид, цианазине, циклоате, циклоксидим, циклу-рон, циперкват, ципразине, ципразоле, 2,4-DB, далапон, десмедифам, десметрин, ди-аллате, диамба, дихлобенил, дихлорпроп, диклофоп-метил, дизатил, дифеноксурон, дифенцокват, дифлуфеникан, димефурон, диметахлор, диметаметрин, диметазоне, кломазон, диметипин, диметрасульфурон, циносульфурон, динитрамин, диносеб, динотерб, дифенамид, дипропетрин, дикват, дитиопир, диурон, DNOC, эглиназине-этил, EL 177, т е 5-циано-1-(1,1-диметилэтил)-N-метил-3Н-пиразол-4-карбоксамид, эндоталь, EPTC, эспрокарб, этилфлуралин, этаметсульфурон-метил, этидимурон, этиозин, этофумезате, F5231, т е N-[2-хлор-4-фтор-5-[4-(3-фторпропил)-4,5-дигидро-5-оксо-1Н-тетразол-1-ил]-фенил]-этансульфонамид, F6285, т е 1-[5— (N-метилсульфонил)-амино-2,4-дихлорфенил]-3-метил-4-дифторметил-1,2,4-триазол-5-он, фено-проп, феноксан, с кломазон, феноксапроп-этил, фенурон, флампроп-метил, флазасульфурон, флуазифоп и его производные сложных эфиров, флухлоралин, флуметсулам, N-[2,6-дифторфенил]-5-метил—(1,2,4)-триазол-[1,5а]пиримидин-2-сульфонамид, флуметурон, флумипропин, флуородифен, флуороптиофен-этил, флуридоне, флуорохлоридоне, флуорокспир, флуортамоне, фомесафен, фосамине, фурилоксифен, глүфозинате, глифозате, халозатен, галоксифоп и его производные сложных эфиров, гекса-зиноне, Hw 52, т е N-(2,3-дихлорфенил)-4-(этоксиметокси)-бензамид, имазаметабенц-метил, имазапир, имазаквин, имазетаметапир, имазетапир, имазосульфурон, иоксинил, изокарбамид, изопропалин, изопротурон, изоурон, изоксабен, изоксапирифоп, карбугилате, лактофен, ленацил, линурон, MCPA, MCPB, мекопроп, мефенацет, мефлуидид, метамитрон, метазахлор, метабен-тиазурон, метам, метазоле, метоксифеноне, метилдимрон, метобромурон, метолахлор, метоксу-рон, метрибузин, метсульфурон-метил, МН, молинате, моналиде, дигидросульфат монокар-бамиде, монопинурон, монурон, MT 128, т е 8-хлор-N-(2-хлор-2-пропенил)-5-метил-N-фенил-3-пиридазинин, MT 5950, т е N-[3-хлор-4-(1-метилэтил)-фенил]-2-метилпен-танамид, напроа-нилиде, напропамиде, напталам, NC 310, т е 4-(2,4-дихлорбензоил)-1-метил-5-

бензипоксипиразол, небурон, никосульфурон, ни-пираклофен, нитралин, нитрофен, нитрофлуор-фен, норфлуразон, орбенкарб, аризапин, оксади-зон, оксифлуорфен, паракват, пебулате, пендиметалин, перфл-идоне, фенмедифам, фе-низофам, фенмедифам, пикпорам, пиперофос, пирибутикарб, пирифеноп-бутил, претилахлор, примисульфурон-метил, проциазине, продиамине, профлуралин, проглиназине-этил, прометон, про-метрин, пропахлор, пропанил, пропаквизафоп и его производные сложных эфиров, пропазине, профам, пропизамиде, просульфалин, просуль-фокарб, принахлор, пиразолинате, пиразон, пира-зосульфурон-этил, пиразоксифен, пиридите, квинклорак, квинмерак, квинофоп и его производ-ные сложных эфиров, квизалофоп и его производ-ные сложных эфиров, квизалофоп-этил, квизало-фоп-п-тефурил, ренридулон, димрон, S 275, т е 2-[4-хлор-2-фтор-5-(2-пропинилокси)-фенил]-4,5,6,7-тетрагидро-2Н-индазол, S 482, т е 2-[7-фтор-3,4-дигидро-3-оксо-4-(2-пропинил)-2Н-1,4-бензоксазин-6-ил]-4,5,6,7-тетрагидро-1Н-изоиндоп-1,3(2Н)-дион, секбуметон, сетоксидим, зидурон, зимазине, зиметрин, SN 106279, т е 2-[[7-[2-хлор-4-(трифтор-метил)-фенокси]-2-нафталинил]-окси]-пропановая кислота и ее слож-ный метиловый эфир, сульфометурон-метил, сульфазурон, флазасульфурон, TCA, тебугам, тебутиурон, тербацил, тербуккарб, тербухлор, тер-буметон, тербугилазине, тербугрин, TFH 450, т е N,N-диметил-3-[(2-этил-6-метилфенил)-сульфонил]-1Н-1,2,4-триазол-1-карбоксамид, тиа-зафлуорон, тифенсульфурон-метил, тиобенкарб, тиокарбазил, тралкоксидим, три-аллате, триа-сульфурон, триазофенамиде, трибенурон-метил, триклопир, тридифане, триэтазине, трифлуралин, триметурон, вернолате, WL 110547, т е 5-фенокси-1-[3-(трифторметил)-фенил]-1Н-тетразол

Перед применением вышеуказанные препара-ты, например, смачивающиеся порошки, эмульги-руемые концентраты, дисперсии и диспергируе-мые в воде грануляты, можно разбавлять водой известными приемами, например, и получаемые при этом рабочие препараты наносят на растения, части растений или на почву, на которой растут растения, или на посевной материал. Пылевид-ные препараты, наносимые на почву грануляты или разбавляемые грануляты, а также разбрызги-ваемые растворы до применения обычно не раз-бавляют дальнейшими инертными веществами

Необходимый расход соединений формулы (I) зависит от внешних условий, таких, как, например, температура, влажность и вид применяемого гер-бицида. Он может колебаться в широких преде-лах, например от 0,01 до 10,0 кг/га или больше активного вещества, однако предпочтительно он составляет 0,005-5 кг/га

А Химические примеры

а) Сложный метиловый эфир 2-хлор-3-нитробензойной кислоты

25,50г (0,127моль) 2-хлор-3-нитробензойной кислоты растворяют в 50мл метанола и смешива-ют с 3мл концентрированной серной кислоты. Ре-акционную смесь нагревают до кипения в течение

4 часов. После добавления 10мл сложного триметилового эфира ортоуксусной кислоты смесь далее кипятят в течение двух часов.

После охлаждения до температуры 0°C и отсасывания твердого вещества получают 26,4г (96%) бесцветного сложного метилового эфира 2-хлор-3-нитробензойной кислоты с точкой плавления 68-70°C.

б) Сложный метиловый эфир 2-бензилмеркапто-3-нитробензойной кислоты

К смеси 50,0г (0,23моль) сложного метилового эфира 2-хлор-3-нитробензойной кислоты и 28,81г (0,23моль) бензилмеркаптана в 200мл метанола прикапывают раствор 26,0г (0,23моль) трет-бутилата калия в 400мл метанола. После 6-часового перемешивания при комнатной температуре и стояния в течение дальнейших 15 часов реакционную смесь сгущают. Остаток смешивают с этилацетатом и последовательно промывают насыщенным раствором бикарбоната натрия, водой и насыщенным раствором хлористого натрия. После высушивания над сульфатом магния раствор сгущают при пониженном давлении. Желтоватый маслянистый остаток (68,5г, 97% от теории) используют без дальнейшей очистки на следующей стадии.

в) Сложный метиловый эфир 3-амино-2-бензилмеркапто-бензойной кислоты

К смеси 68,0г (0,22моль) сложного метилового эфира 2-бензилмеркапто-3-нитробензойной кислоты, 215мл ледяной уксусной кислоты и 480мл воды порциями добавляют 69,9г порошкового железа. Затем реакционную смесь перемешивают при температуре 50-60°C в течение трех часов. После отделения твердого вещества путем фильтрации маточный раствор промывают водой и соевым раствором и затем сушат над сульфатом магния. После сгущения раствора при пониженном давлении получают 47,1г желтого масла (77%).

¹H-ЯМР (CDCl₃, 80МГц) δ = 3,8 (с, 3H, OCH₃), 3,9 (с, 2H, SCH₂Фен), 5,9 (с, 2H, NH₂), 6,8-7,3 (м 8H, H_{аром}).

г) Сложный метиловый эфир 2-бензилмеркапто-3-формиламино-бензойной кислоты

При температуре 0°C к 48,6г (0,476моль) ангидрида уксусной кислоты прикапывают 27,0г (0,586моль) муравьиной кислоты. После 2-часового перемешивания при температуре 50-60°C смесь охлаждают до температуры 0°C и смешивают с раствором 50,0г (0,183моль) сложного метилового эфира 3-амино-2-бензилмеркапто-бензойной кислоты в 150мл тетрагидрофурана. Затем реакционный раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 4 часов. Смесь сгущают при пониженном давлении (60°C, 0,1торр). Получаемый маслянистый остаток (61,77г) используют на следующей стадии без дальнейшей очистки.

д) Сложный метиловый эфир 2-бензилмеркапто-3-метиламино-бензойной кислоты

К раствору 61,5г сложного метилового эфира 2-бензилмеркапто-3-формил-аминобензойной ки-

слоты (см стадию г) в 100мл хлороформа прикапывают при температуре 0°C 20мл борандиметилсульфоксида. Затем нагревают до температуры 60°C в течение 2 часов, добавляют дальнейшие 20мл борандиметилсульфида и смесь перемешивают при той же температуре в течение 2,5 часов. Затем прикапывают при температуре 0°C 30мл метанола. Смесь переводят на делительную воронку, промывают водой и соевым раствором и затем сушат над сульфатом магния. После отгонки летучих компонентов получают 54,60г сложного метилового эфира 2-бензилмеркапто-3-метиламино-бензойной кислоты в виде желтоватого масла.

¹H-ЯМР (CDCl₃, 80 МГц) δ = 2,6 (д, 3H, NH-CH₃), 3,8 (с, 3H, OCH₃), 3,9 (с, 2H, SCH₂Фен), 5,2 (с, шир, 1H, NH-мет), 6,5 (д, 1H, H_{аром}), 6,8 (д, 1P, H_{аром}), 7,0-7,4 (м, 6H, H_{аром}).

е) Сложный метиловый эфир 2-бензилмеркапто-3-(N-метоксикарбонил-метиламино)-бензойной кислоты

К суспензии 15,0г (0,052моль) сложного метилового эфира 2-бензилмеркапто-3-метиламино-бензойной кислоты и 5,88г (0,07моль) гидрокарбоната натрия в 100мл ацетонитрила прикапывают 4,6мл сложного метилового эфира хлормуравьиной кислоты. По истечении 5 часов отгоняют летучие компоненты (15торр, 40°C). Остаток смешивают с этилацетатом и последовательно промывают 1-н соляной кислотой и водой. После высушивания органической фазы над сульфатом магния растворитель отгоняют. Сложный метиловый эфир 2-бензилмеркапто-3-(N-метоксикарбонилметиламино)-бензойной кислоты получают в качестве желтоватого масла (14,8г).

¹H-ЯМР (CDCl₃, 80МГц) δ = 3,0 (с, 3H, N-CH₃), 3,6 (с, 3H, O-CH₃), 3,9 (с, 5H, OCH₃ и SCH₂Фен), 7,1-7,6 (м, H_{аром}).

ж) Сложный метиловый эфир 2-хлорсульфонил-3-(N-метоксикарбонил-метиламино)-бензойной кислоты

В смесь 8,10г сложного метилового эфира 2-бензилмеркапто-3-(N-метоксикарбонилметиламино)-бензойной кислоты в 50мл хлористого метилена и 150мл раствора первичного фосфата калия и вторичного фосфата натрия (продукт фирмы Ридель-де Хеэн АГ, pH = 7) при температурах 0°C-5°C вводят хлор. По истечении 30 минут через реакционную аппаратуру пропускают аргон для удаления избыточного хлора. После разделения фаз органическую фазу сушат над сульфатом магния и затем сгущают при пониженном давлении. Путем кристаллизации из смеси этилацетата и гексана получают 4,5г сложного метилового эфира 2-хлорсульфонил-3-(N-метоксикарбонил-метиламино)-бензойной кислоты. Точка плавления составляет 102-105°C.

з) N-[(4-демитиламино-6-трифторэтокситриазин-2-ил)-аминокарбонил]-2-метоксикарбонил-6-(N-метоксикарбонил-метиламино)-бензосульфонамид (см таблицу 1, пример 24)

К суспензии 0,25г (0,0038моль) цианата натрия, 0,6мл пиридина и 12мл ацетони-трила последовательно добавляют при комнатной темпе-

ратуре 0,71г (0,003моль) 2-амино-4-диметиламино-6-(2,2,2-трифторэтоксиг)триазины и 1,0г (0,003моль) сложного метилового эфира 2-хлорсульфонил-3-(N-метоксикарбонил-метиламино)-бензойной кислоты После перемешивания при комнатной температуре в течение 3,5 часов реакционную смесь выливают на ледяную воду Для очистки продукта реакции осадившуюся сульфонилмочевину размешивают в небольшом количестве метанола, отделяют посредством фильтрации и сушат Сульфонилмочевину получают в качестве бесцветного твердого вещества (0,75г), точка плавления составляет 125-126°C

и) N-[(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-аминокарбонил]-2-метоксикарбонил-6-(N-метоксикарбонил-метиламино)-бензолсульфонамид (см таблицу 1, пример 13)

К суспензии 0,61г цианата натрия, 0,8мл пиридина и 18мл ацетонитрила последовательно добавляют при комнатной температуре 0,54г 2-амино-4,6-диметоксипиримидина и 1,50г сложного метилового эфира 2-хлорсульфонил-3-(N-метоксикарбонилметиламино)-бензойной кислоты После перемешивания при комнатной температуре в течение 3,5 часов реакционную смесь выливают на ледяную воду Для очистки продукта реакции осадившуюся сульфонилмочевину размешивают в малом количестве метанола, отделяют путем фильтрования и сушат Получаемый таким образом N-[(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-аминокарбонил]-2-метоксикарбонил-6-(N-метоксикарбонил-метиламино)-бензолсульфонамид имеется в качестве бесцветного твердого вещества (1,35г) Точка плавления составляет 150-154°C

к) N-[(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-аминокарбонил]-2-метоксикарбонил-4-N-метоксикарбонил-метиламино)-бензолсульфонамид (см таблицу 2, пример 80)

К смеси 0,87г 2-метоксикарбонил-4-(N-метоксикарбонил-метиламино)-бензолсульфонамида и 0,90г 4,6-диметокси-2-феноксикарбониламино—пиридина в 10мл ацетонитрила прикапывают при температуре 0°C 0,6мл 1,8-дизабицикло[5,4,0]-ундец-7-ена Затем реакционный раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 6 часов После отгонки растворителя остаток смешивают с водой и промывают диэтиловым эфиром После подкисления

водной фазы концентрированной соляной кислотой (pH = 1) осадившуюся сульфонилмочевину размешивают в малом количестве метанола После отделения бесцветного твердого вещества посредством фильтрации и высушивания получают 1,18г N-[(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-аминокарбонил]-2-метоксикарбонил-4-(N-метоксикарбонил-метиламино)-бензолсульфонамида Точка плавления составляет 184-186°C (разл) Данную стадию повторяют с той разницей, что используют 31,8г бензолсульфонамида, 58,0г пиридина, 150мл ацетонитрила и 39,4мл 1,8-дизабицикло[5,4,0]-ундец-7-ена После реакции при комнатной температуре в течение 4 часов и переработки реакционной смеси получают 45,0г продукта с точкой плавления 187-189°C

л) Натриевая соль N-[(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-аминокарбонил]-2-метоксикарбонил-4-(N-метоксикарбонил-метиламино)-бензолсульфонамида (см таблицу 4, пример 1)

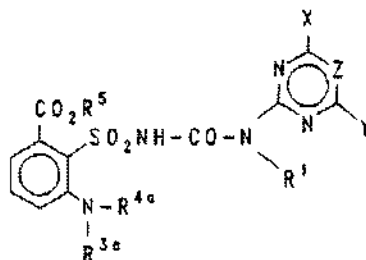
0,53г N-[(4,6-диметилпиримидин-2-ил)-аминокарбонил]-2-метоксикарбонил-4-(N-метоксикарбонил-метиламино)-бензолсульфонамида размешивают в 50мл хлористого метилена и 30мл ацетонитрила, после чего смешивают с 1,1мл 1-н натрового щелока После перемешивания в течение 2 часов реакционный раствор сгущают при пониженном давлении (50°C, 0,1торр) Бесцветная соль (0,59г) выпадает в качестве бесцветного твердого вещества Точка плавления составляет 155-158°C При использовании 15, г замещенного бензолсульфонамида, 120 ацетонитрила в качестве единственного растворителя и 30мл 1-н натрового щелока получают 16,2г продукта с точкой плавления 166°C (разл)

Сведенные в следующих таблицах 1-4 соединения получают согласно или аналогично примерам з) — л)

Используемые в нижеследующих таблицах условные сокращения

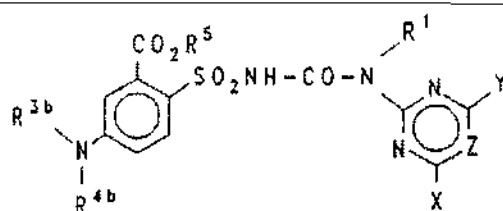
T пл	=	точка плавления
Et	=	этил
Me	=	метил
Pr, ⁿ Pr	=	н-пропил
ⁱ Pr	=	изопропил
^c Pr	=	циклопропил
разл	=	разложение

Таблица 1



Соед приме- ра №	R ¹	R ⁵	R ^{3a}	R ^{4a}	X	Y	Z	Т пл [°C]
1 1	H	Me	H	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	150-4 (разл) 145-9 разл)
1 2	H	Me	H	CO ₂ Me	OMe	Cl	CH	
1 3	H	Me	H	CO ₂ Me	OMe	Me	N	
1 4	H	Me	H	CO ₂ Et	OMe	OMe	CH	
1 5	H	Me	H	CO ₂ Et	OMe	Cl	CH	
1 6	H	Me	H	CO ₂ Et	OMe	Me	N	
1 7	H	Me	H	CO ₂ Pr	OMe	OMe	CH	
1 8	H	Me	H	CONHEt	OMe	OMe	CH	
1 9	H	Me	H	CONH ⁿ Pr	OMe	OMe	CH	
1 10	H	Me	H	COCH ₃	OMe	OMe	CH	
1 11	H	Me	H	COCH ₃	OMe	Cl	CH	
1 12	H	Me	H	COCH ₃	OMe	Me	N	
1 13	H	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
1 14	H	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	Cl	CH	125-6 (разл)
1 15	H	Me	Me	CO ₂ Me	Me	Me	CH	
1 16	H	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	Me	N	
1 17	Me	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	Me	N	
1 18	Me	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
1 19	H	Me	Me	CONHEt	OMe	OMe	CH	
1 20	H	Me	Me	CONHEt	OMe	Cl	CH	
1 21	H	Me	Et	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
1 22	H	Me	CH ₂ CF ₃	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
1 23	H	Me	Me	CO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	OMe	OMe	CH	
1 24	H	Me	Me	CO ₂ Me	NMe ₂	OCH ₂ CF ₃	N	

Таблица 2



Соед примера №	R ¹	R ⁵	R ^{3b}	R ^{4b}	X	Y	Z	Т пл (°C)
2 1	H	Me	H	COCH ₃	OMe	OMe	CH	135-8 (разл)
2 2	H	Me	H	COCH ₃	OMe	Cl	CH	
2 3	H	Me	H	COCH ₃	Me	Me	CH	
2 4	H	Me	H	COCH ₃	OMe	Me	N	135-8 (разл)
2 5	H	Me	H	COCH ₃	OMe	OMe	N	
2 6	H	Me	H	COCH ₃	SMe	SMe	N	
2 7	Me	Me	H	COCH ₃	OMe	OMe	CH	135-8 (разл)
2 8	Me	Me	H	COCH ₃	OMe	Me	N	
2 9	H	Me	H	COEt	OMe	OMe	CH	

Продовження таблиці 2

Соед примера №	R ¹	R ⁵	R ^{3b}	R ^{4b}	X	Y	Z	Т пл (°C)
2 10	H	Me	H	COEt	OMe	Cl	CH	205-6 (разл.)
2 11	H	Me	H	COEt	OMe	Me	N	
2 12	H	Me	H	CO ⁱ Pr	OMe	OMe	CH	
2 13	H	Me	H	CO ⁱ Pr	OMe	Cl	CH	
2 14	H	Me	H	CHO	OMe	Cl	CH	
2 15	H	Me	H	CHO	OMe	OMe	CH	
2 16	Me	Me	H	COCH=CH ₂	OMe	OMe	CH	
2 17	H	Me	H	COC(Cl)=CCl ₂	OMe	OMe	CH	
2 18	H	Me	H	CO- ^o Pr	OMe	OMe	CH	
2 19	H	Me	H	CO- ^o Pr	OMe	Cl	CH	
2 20	Me	Me	H	CHO	OMe	OMe	CH	
2 21	H	Me	H	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 22	H	Me	H	CO ₂ Me	OMe	Cl	CH	
2 23	H	Me	H	CO ₂ Me	OMe	Me	N	
2 24	H	Me	H	CO ₂ Me	OMe	OMe	N	
2 25	Me	Me	H	CO ₂ Me	OMe	Me	N	
2 26	H	Me	H	CO ₂ Et	OMe	OMe	CH	
2 27	H	Me	H	CO ₂ Et	OMe	Cl	CH	
2 28	H	Me	H	CO ₂ Et	OMe	Me	N	
2 29	H	Me	H	CO ₂ ⁿ Pr	OMe	Me	N	
2 30	H	Me	H	CO ₂ ⁿ Pr	OMe	OMe	CH	
2 31	H	Me	H	CO ₂ ⁿ Pr	OMe	Cl	CH	
2 32	H	Me	H	CO ₂ ⁱ Pr	OMe	Cl	CH	
2 33	H	Me	H	CO ₂ ⁱ Pr	OMe	OMe	CH	
2 34	H	Me	H	CO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	OMe	OMe	CH	
2 35	H	Me	H	CO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	OMe	Cl	CH	
2 36	H	Me	H	CONHEt	OMe	Cl	CH	
2 37	H	Me	H	CONHEt	OMe	OMe	CH	
2 38	H	Me	H	CONH ⁿ Pr	OMe	OMe	CH	
2 39	H	Me	H	CONH ⁿ Pr	OMe	Cl	CH	
2 40	H	Me	H	CONH-аллил	OMe	Cl	CH	
2 41	H	Me	H	CONH-аллил	OMe	OMe	CH	
2 42	H	Me	H	CO-NH-OMe	OMe	OMe	CH	
2 43	H	Me	H	CO-NH-OMe	OMe	Cl	CH	
2 44	H	Me	H	CO-NH-OMe	OMe	Me	N	
2 45	H	Me	H	CO-NMe-OMe	OMe	OMe	CH	
2 46	H	Me	H	CO-NMe-OMe	OMe	Cl	CH	
2 47	H	Me	H	SO ₂ Me	OMe	Cl	CH	
2 48	H	Me	H	SO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 49	H	Me	H	SO ₂ Me	OMe	Me	N	
2 50	H	Me	H	SO ₂ CH ₂ Cl	OMe	OMe	CH	
2 51	H	Me	H	SO ₂ CH ₂ Cl	OMe	Cl	CH	
2 52	H	Me	H	SO ₂ CH ₂ Cl	OMe	Me	N	
2 53	H	Me	H	SO ₂ NHMe	OMe	OMe	CH	
2 54	H	Et	H	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 55	H	Et	H	CO ₂ Me	OMe	Cl	CH	
2 56	H	Et	H	CO ₂ Me	OMe	Me	N	
2 57	H	Et	H	COMe	OMe	Cl	CH	
2 58	H	Et	H	COMe	OMe	OMe	CH	
2 59	H	ⁿ Pr	H	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 60	H	ⁱ Pr	H	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 61	H	Allyl	H	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 62	H	CH ₂ CCH	H	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 63	H	CH ₂ CH ₂ Cl	H	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 64	H	Me	Me	CHO	OMe	OMe	CH	
2 65	H	Me	Me	CHO	OMe	Cl	CH	
2 66	H	Me	Me	CHO	OMe	Me	N	
2 67	H	Me	Me	COMe	OMe	Me	N	
2 68	H	Me	Me	COMe	OMe	OMe	CH	

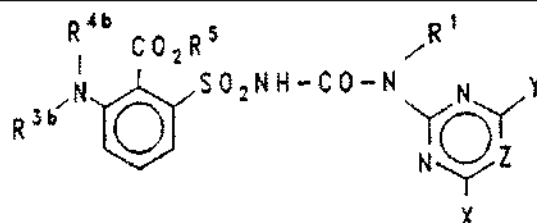
Продовження таблиці 2

Соед примера №	R ¹	R ⁵	R ^{3b}	R ^{4b}	X	Y	Z	Т пл (°C)
2 69	H	Me	Me	COMe	OMe	Cl	CH	181-3 (разл)
2 70	H	Me	Me	COEt	OMe	Cl	CH	
2 71	H	Me	Me	COEt	OMe	OMe	CH	
2 72	H	Me	Me	CO ⁱ Pr	OMe	OMe	CH	
2 73	H	Me	Me	COCH ₂ Cl	OMe	OMe	CH	
2 74	H	Me	Me	COCH ₂ Cl	OMe	Cl	CH	
2 75	H	Me	Me	COCH ₂ Cl	OMe	Me	N	
2 76	H	Me	Me	COCHCl ₂	OMe	OMe	CH	
2 77	H	Me	Me	COCF ₃	OMe	OMe	CH	
2 78	H	Me	Me	COCF ₃	OMe	Cl	CH	
2 79	H	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	Cl	CH	187-9 (разл) 177 (разл)
2 80	H	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 81	H	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	Me	N	
2 82	Me	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	Me	N	
2 83	Me	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 84	H	Me	Me	CO ₂ Me	NMe ₂	OCH ₂ CF ₃	N	
2 85	H	Me	Me	CO ₂ Et	OMe	Cl	CH	
2 86	H	Me	Me	CO ₂ Et	OMe	OMe	CH	
2 87	H	Me	Me	CO ₂ ⁱ Pr	OMe	OMe	CH	
2 88	H	Me	Me	CO ₂ -аллил	OMe	OMe	CH	
2 89	H	Me	Me	CONHPr	OMe	OMe	CH	160-3 (разл)
2 90	H	Me	Me	CONHPr	OMe	Cl	CH	
2 91	H	Me	Me	CONHEt	OMe	Cl	CH	
2 92	H	Me	Me	CONHEt	OMe	OMe	CH	
2 93	H	Me	Me	CONHOMe	OMe	OMe	CH	
2 94	H	Me	Me	CONHOMe	OMe	Cl	CH	
2 95	H	Me	Me	CONMeOMe	OMe	OMe	CH	
2 96	H	Me	Me	CONMeOMe	OMe	Cl	CH	
2 97	H	Me	Me	CONMe ₂	OMe	Cl	CH	
2 98	H	Me	Me	CONMe ₂	OMe	OMe	CH	
2 99	H	Me	Me	CO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	OMe	OMe	CH	171-2 (разл)
2 100	H	Me	Me	CO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	OMe	Cl	CH	
2 101	H	Me	Me	CO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	OMe	Me	N	
2 102	H	Me	Et	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 103	H	Me	Et	CO ₂ Me	OMe	Cl	CH	
2 104	H	Me	Et	COCH ₃	OMe	Cl	CH	
2 105	H	Me	Et	COCH ₃	OMe	OMe	CH	
2 106	H	Me	Et	CHO	OMe	OMe	CH	
2 107	H	Me	Et	CHO	OMe	Cl	CH	
2 108	H	Me	аллил	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	153-6 (разл) 112-4 (разл)
2 109	H	Me	CH ₂ CCH	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 110	H	Me	ⁱ Pr	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 111	H	Me	CH ₂ - ^o Pr	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 112	H	Me	CH ₂ - ^o Pr	SO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
2 113	H	Me	CH ₂ - ^o Pr	SO ₂ Me	OMe	Cl	CH	
2 114	H	Me	CH ₂ - ^o Pr	SO ₂ Me	OMe	Me	N	
2 115	H	Me	CH ₂ - ^o Pr	SO ₂ CH ₂ Cl	OMe	Me	N	
2 116	H	Me	CH ₂ - ^o Pr	SO ₂ CH ₂ Cl	OMe	Cl	CH	
2 117	H	Me	CH ₂ - ^o Pr	SO ₂ CH ₂ Cl	OMe	OMe	CH	
2 118	H	Me	CH ₂ - ^o Pr	SO ₂ NHMe	OMe	OMe	CH	122-5 (разл) 110-2
2 119	H	Me	H	COCF ₃	OMe	OMe	CH	
2 120	H	Me	ⁿ Pr	COCH ₃	OMe	OMe	CH	

Продовження таблиці 2


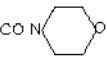

Соед примера №	R ¹	R ⁵	R ^{3b}	R ^{4b}	X	Y	Z	Т пл (°C)
2 121	H	Me	ⁿ Pr	CHO	OMe	OMe	CH	(разп) 177
2 122	H	Me	Me	CSNHMe	OMe	OMe	CH	(разп) 160-3
2 123	H	Me	Me	SO ₂ Me	OMe	OMe	CH	(разп) 159-61
2 124	H	Me	ⁿ Pr	COOMe	OMe	OMe	CH	(разп) 133-6
2 119	H	Me	Me	COOMe	OMe	OMe	N	(разп) 165
								(разп)

Таблиця 3



Соед примера №	R ¹	R ⁵	R ^{3b}	R ^{4b}	X	Y	Z	Т пл [°C]
3 1	H	Me	H	CHO	OMe	OMe	CH	
3 2	H	Me	H	CHO	OMe	Cl	CH	
3 3	H	Me	H	CHO	OMe	Me	N	
3 4	H	Me	H	COCH ₃	OMe	OMe	N	
3 5	H	Me	H	COCH ₃	OMe	OMe	CH	
3 6	H	Me	H	COCH ₃	OMe	Cl	CH	
3 7	H	Me	H	COCH ₃	OMe	Me	N	
3 8	H	Me	H	COCH ₃	SMe	SMe	N	
3 9	H	Me	H	COCH ₃	NMe ₂	OCH ₂ CF ₃	N	
3 10	Me	Me	H	COCH ₃	OMe	Me	N	
3 11	H	Me	H	COCH ₂ Cl	OMe	Me	N	
3 12	H	Me	H	COCH ₂ Cl	OMe	Cl	CH	
3 13	H	Me	H	COCH ₂ Cl	OMe	OMe	CH	
3 14	H	Me	H	COCHCl ₂	OMe	Me	N	
3 15	H	Me	H	COCHCl ₂	OMe	Cl	CH	
3 16	H	Me	H	COCHCl ₂	OMe	OMe	CH	
3 17	H	Me	H	COCF ₃	OMe	OMe	CH	
3 18	H	Me	H	CO- ⁱ Pr	OMe	Cl	CH	
3 19	H	Me	H	CO- ⁱ Pr	OMe	OMe	CH	
3 20	H	Me	H	CO- ^c Pr	OMe	Cl	CH	
3 21	H	Me	H	CO- ^c Pr	OMe	OMe	CH	
3 22	H	Me	H	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
3 23	H	Me	H	CO ₂ Me	OMe	Me	N	
3 24	H	Me	H	CO ₂ Me	NMe ₂	OCH ₂ CF ₃	N	
3 25	H	Me	H	CO ₂ Et	OMe	Me	N	
3 26	H	Me	H	CO ₂ Et	OMe	OCH ₂ CF ₃	N	
3 27	H	Me	H	CO ₂ Et	OMe	Cl	CH	
3 28	H	Me	H	CO ₂ Et	OMe	OMe	CH	
3 29	H	Me	H	CO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	OMe	Cl	N	
3 30	H	Me	H	CO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	OMe	OMe	CH	
3 31	H	Me	H	CONH ^t Et	OMe	OMe	CH	
3 32	H	Me	H	CONH ^t Et	OMe	Cl	CH	
3 33	H	Me	H	CONMe ₂	OMe	OMe	CH	

Продовження таблиці 3

Соед. примера №	R ¹	R ⁵	R ^{3b}	R ^{4b}	X	Y	Z	T пп [°C]
3 34	H	Me	H		OMe	OMe	CH	
3 35	H	Me	H		OMe	OMe	CH	
3 36	H	Me	H		OMe	OMe	CH	
3 37	H	Me	H	CON(Me)OMe	OMe	OMe	CH	
3 38	H	Me	H	CO-NH-OMe	OMe	OMe	CH	
3 39	Me	Me	H	CO ₂ Me	OMe	Cl	CH	
3 40	Me	Me	H	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
3 41	Me	Me	H	CO-CH ₃	OMe	OMe	CH	
3 42	Me	Me	Me	CO-CH ₃	OMe	Cl	CH	
3 43	H	Me	Me	CHO	OMe	OMe	CH	
3 44	H	Me	Me	CHO	OMe	Cl	CH	
3 45	H	Me	Me	CHO	OMe	Me	N	
3 46	H	Me	Me	COCH ₃	OMe	OMe	CH	
3 47	H	Me	Me	CO-CH ₃	OMe	Me	N	
3 48	H	Me	Me	CO-CH ₃	OMe	Cl	CH	
3 49	H	Me	Me	COCF ₃	OMe	Cl	CH	
3 50	H	Me	Me	COCF ₃	OMe	OMe	CH	
3 51	H	Me	Me	COCHCl ₂	OMe	OMe	CH	
3 52	H	Me	Me	CO- ^c Pr	OMe	OMe	CH	
3 53	H	Me	Me	COCH ₂ Cl	OMe	OMe	CH	
3 54	H	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
3 55	H	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	Cl	CH	
3 56	H	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	Me		
3 57	H	Me	Me	CO ₂ Me	Me	Me		
3 58	H	Me	Me	CO ₂ Et	OMe	OMe	CH	
3 59	H	Me	Me	CO ₂ Et	OMe	Cl	CH	
3 60	H	Me	Me	CO ₂ Pr	OMe	OMe	CH	
3 61	H	Me	Me	CO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	OMe	Cl	CH	
3 62	H	Me	Me	CO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	OMe	OMe	CH	
3 63	H	Me	Me	CONMe ₂	OMe	Cl	CH	
3 64	H	Me	Me	CONHET	OMe	Cl	CH	
3 65	H	Me	Me	CONHET	OMe	OMe	CH	
3 66	H	Me	Me	CONHOMe	OMe	OMe	CH	
3 67	H	Me	Me	CONHOMe	OMe	Cl	CH	
3 68	H	Me	Me	CONMeOMe	OMe	OMe	CH	
3 69	Me	Me	Me	COCH ₃	OMe	OMe	CH	
3 70	Me	Me	Me	COCH ₃	OMe	Cl	CH	
3 71	Me	Me	Me	COCH ₃	OMe	Me	N	
3 72	Me	Me	Me	CHO	OMe	OMe	CH	
3 73	Me	Me	Me	CHO	OMe	Me	N	
3 74	Me	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	Me	N	
3 75	Me	Me	Me	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
3 76	H	Me	Et	CHO	OMe	OMe	CH	
3 77	H	Me	Et	CHO	OMe	Cl	CH	
3 78	H	Me	Et	COCH ₃	OMe	Cl	CH	
3 79	H	Me	Et	COCH ₃	OMe	OMe	CH	
3 80	H	Me	Et	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
3 81	H	Me	Et	CO ₂ Me	OMe	Cl	CH	
3 82	H	Me	Et	CONMe ₂	OMe	OMe	CH	
3 83	H	Me	Et	CONMe ₂	OMe	Cl	CH	
3 84	H	Me	Et	CO-NMe-OMe	OMe	OMe	CH	
3 85	H	Me	Et	CO-NH-OMe	OMe	OMe	CH	
3 86	H	Me	ⁿ Pr	CHO	OMe	OMe	CH	
3 87	H	Me	ⁿ Pr	COCH ₃	OMe	OMe	CH	

Продовження таблиці 3




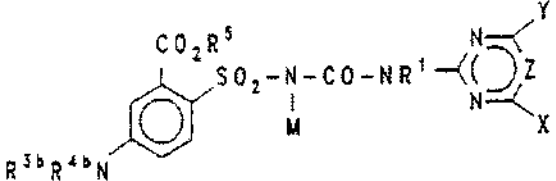
Соед. примера №	R ¹	R ⁵	R ^{3b}	R ^{4b}	X	Y	Z	T пл [°C]
3 88	H	Me	npr	CO ₂ Me	OMe	OMe	CH	
3 89	H	Me	Me	CON 	OMe	OMe	CH	
3 90	H	Me	Me	CO-N 	OMe	OMe	CH	
3 91	H	Me	Me	CO N 	OMe	OMe	CH	

Таблица 4

									
Соедин. примера №	R ¹	R ⁵	R ^{3b}	R ^{4b}	M	X	Y	Z	T пл [°C]
4 1	H	Me	Me	CO ₂ Me	Na	OMe	OMe	CH	168 (разл.)
4 2	H	Me	Me	CO ₂ Me	K	OMe	OMe	CH	
4 3	H	Me	Me	CO ₂ Me	Na	OMe	Cl	CH	134-5 (разл.)
4 4	H	Me	Me	CO ₂ Me	K	OMe	Cl	CH	
4 5	H	Me	Me	CO ₂ Me	NH ₄	OMe	OMe	CH	
4 6	H	Me	Me	CO ₂ Me	Na	OMe	Me	N	170-3 (разл.)
4 7	H	Me	Me	CHO	Na	OMe	Me	N	
4 8	H	Me	Me	CHO	Na	OMe	OMe	CH	149-53 (разл.)
4 9	H	Me	Me	CHO	K	OMe	OMe	CH	
4 10	H	Me	Me	CHO	K	OMe	Me	N	
4 11	H	Me	Me	COCH ₃	K	OMe	Me	N	
4 12	H	Me	Me	COCH ₃	K	OMe	OMe	CH	
4 13	H	Me	Me	COCH ₃	Na	OMe	OMe	CH	
4 14	H	Me	Me	CO ₂ Me	Na	OMe	OMe	N	169-73 (разл.)
4 15	H	Me	Me	COCH ₃	Na	OMe	OMe	CH	110-5 (разл.)
4 16	H	Me	Me	CONH ₂	Na	OMe	OMe	CH	180-3 (разл.)

Б Примеры получения препаратов

а) Пилевидный препарат получают за счет того, что 10вес частей соединения формулы (I) смешивают с 90вес частями талька в качестве инертного вещества и получаемую смесь измельчают в ударной мельнице

б) Легкодиспергируемый в воде, смачивающийся порошок получают за счет того, что 25вес частей соединения формулы (I) смешивают с 64вес частями содержащего каолин кварца в качестве инертного вещества, 10вес частями лигнинсульфонокислого калия и 1вес частью на олеин-метилтауринокислого натрия в качестве смачивателя и диспергатора и получаемую смесь

измельчают в стержневой мельнице

в) Легкодиспергируемый в воде дисперсионный концентрат получают за счет того, что 20вес частей соединения формулы (I) смешивают с 6вес частями простого алкилфенолполигликолевого эфира (торговый продукт Triton X 207), 3вес частями простого изотридеканолполигликолевого эфира (содержащего 8моль этиленоксида) и 71вес частью парафинового минерального масла (с пределами кипения около 255 – свыше 277°С) и получаемую смесь измельчают в шаровой мельнице до величины частиц ниже 5 микрон

г) Эмульгируемый концентрат получают из 15вес частей соединения формулы (I), 75вес

частей циклогексанона в качестве растворителя и 10вес частей оксэтилированного нонилфенола в качестве эмульгатора

д) Диспергируемый в воде гранулят получают за счет того, что 75вес частей соединения формулы (I) смешивают с 10вес частями лигнин-сульфокислого кальция, 5вес частями лаурил-сульфата натрия и 3вес частями каолина, получаемую смесь измельчают при помощи стержневой мельницы и порошок гранулируют в псевдооживленном слое путем впрыскивания в него воды

е) Диспергируемый в воде гранулят получают также за счет того, что в коллоидной мельнице гомогенизируют и предварительно измельчают смесь 25вес частей соединения формулы (I), 5вес частей 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфокислого натрия, 2вес частей олеилметилтауринкислого натрия, 1вес части поливинилового спирта и 50вес частей воды. Затем осуществляют помол до заданной величины частиц и получаемую суспензию распиливают и сушат в распылительной башне, снабженной одноканальным соплом

В Биологические примеры

1 Действие на сорняки после их довсходовой обработки

Семена или ризомные куски моно- и дикотильных сорняков вносят в песчаную глинистую почву в пластмассовых горшках и затем на почву наносят покровный слой той же земли. Имеющиеся в виде смачивающегося порошка или эмульсионного концентрата активные вещества разбавляют водой, взятой в количестве 600-800г/га. Получаемые при этом водные суспензии или эмульсии наносят на поверхность покровной почвы в различных дозах

После обработки горшки размещают в теплице и оставляют стоять там в условиях роста сорняков. Оптическую оценку повреждения растений осуществляют после всхода подопытных растений через 3-4 недели по сравнению с необработанными контрольными растениями. Как показывают результаты опытов, предлагаемые соединения проявляют хорошую гербицидную активность в отношении широкого спектра сорных трав и растений. Так, например, при расходе 0,3кг и меньше активного вещества на гектар соединения примеров 1 13, 1 14, 1 24, 2 1, 2 15, 2 69, 2 80, 2 81, 2 92, 2 101, 2 105, 2 106, 2 119-2 125, 4 1, 4 3, 4 6, 4 8, 4 14, 4 15 и 4 16, приведенных в таблицах 1-4, проявляют очень хорошую гербицидную активность в отношении таких сорных растений, как, например, *Sinapis alba*, *Chrysanthemum segetum*, *Avena sativa*, *Stellaria media*, *Echinochloa crus-galli* и *Lolium multiflorum*, которые подвергают довсходовой обработке

2 Действие на сорняки после их всходовой

обработки

Семена или ризомные куски моно- и дикотильных сорняков вносят в песчаную глинистую почву в пластмассовых горшках и затем на почву наносят покровный слой той же земли. Горшки размещают в теплице в условиях роста сорняков. Через три недели после посева подопытные растения, находящиеся в стадии развития трех листьев, обрабатывают гербицидами

Имеющиеся в качестве смачивающегося порошка или эмульсионного концентрата активные вещества разбавляют водой, взятой в количестве 600-800 л/га. Получаемые при этом рабочие препараты наносят на зеленые части растений в различных дозах. Через 3-4 недели выращивания подопытных растений в теплице в оптимальных условиях оптически определяют активность препаратов по сравнению с необработанными контрольными растениями. И при послевсходовой обработке предлагаемые средства проявляют хорошую гербицидную активность в отношении широкого спектра важных с экономической точки зрения сорных трав и растений. Так, например, при расходе 0,3кг и меньше активного вещества на гектар соединения примеров 1 13, 1 14, 1 24, 2 1, 2 15, 2 69, 2 80, 2 81, 2 92, 2 101, 2 105, 2 106, 2 119-2 125, 4 1, 4 3, 4 6, 4 8, 4 14, 4 15 и 4 16, приведенных в таблицах 1-4, проявляют хорошую гербицидную активность в отношении сорных растений, таких, как, например, *Sinapis alba*, *Stellaria media*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum*, *Chrysanthemum segetum* и *Avena sativa*

3 Переносимость гербицидов культурными растениями

Для осуществления данных опытов семена ряда культурных и сорных растений высеивают в песчаную глинистую почву, которую покрывают слоем той же земли. Часть горшков сразу обрабатывают согласно данным по п 1, а остальные горшки размещают в теплице до развития двух или трех настоящих листьев у растений и затем обрабатывают согласно данным по п 2, при этом предлагаемые соединения формулы (I) применяют в различных дозах. Через 4-5 недель после обработки и пребывания в теплице оптически определяют, что как при довсходовой, так и послевсходовой обработке предлагаемые соединения не оказывают никакого отрицательного действия на двудольные культуры, такие, как, например, соя, хлопок, рапс, сахарная свекла и картофель, даже если их применяют в высоких дозах. Кроме того, некоторые соединения также не оказывают никакого отрицательного действия на злаковые растения, как, например, ячмень, пшеницу, рожь, просо типа *Sorghum*, кукурузу или рис. Таким образом соединения формулы (I) имеют высокую избирательность при борьбе с сорной растительностью в сельскохозяйственных культурах

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71