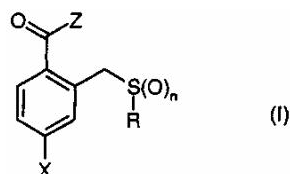


Даний винахід стосується нових заміщених арилкетонів, способів їх одержання та їх застосування як засоби для обробки рослин, зокрема, як гербіциди.

Уже відомо, що визначені заміщені арилкетони проявляють гербіциди і властивості [див. EP-A-090262, EP-A-135191, EP-A-186118, EP-A-186119, EP-A-186120, EP-A-319075, EP-A-352543, EP-A-418175, EP-A-487357, EP-A-527036, EP-A-527037, EP-A-560483, EP-A-609797, EP-A-609798, EP-A-625505, EP-A-625508, EP-A-636622, US-A-5804532, US-A-5834402, US-A-5846906, US-A-5863865, WO-A-95/31446, WO-A-96/26192, WO-A-96/26193, WO-A-96/26200, WO-A-96/26206, WO-A-97/27187, WO-A-97/35850, WO-A-97/41105, WO-A-97/41116, WO-A-97/41117, WO-A-97/41118, WO-A-97/43270, WO-A-97/46530, WO-A-98/28981, WO-A-98/31681, WO-A-98/31682, WO-A-99/03856, WO-A-99/07688, WO-A-99/07697, WO-A-99/10327, WO-A-99/10328, WO-A-00/05221, WO-A-00219248]. Однак, гербіцидна дія цих сполук не завжди є задовільною.

Нещодавно були знайдені нові заміщені арилкетони формули (I)



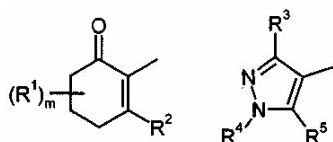
в якій

n означає число 0, 1 або 2,

R означає відповідно, в разі необхідності, заміщений алкіл, алкеніл, алкініл, циклоалкіл, циклоалкілалкіл, арил або арилалкіл,

X означає водень, нітро, ціано, карбокси, карбамоїл, тіокарбамоїл, галоген, або відповідно, в разі необхідності, заміщений алкіл, алкокси, алкілтіо, алкілсульфініл, алкілсульфоніл, алкіламіно, діалкіламіно або діалкіламіносульфоніл, та

Z означає одну з груп



причому

m означає число від 0 до 6,

R¹ означає водень, галоген або відповідно, в разі необхідності, заміщені алкіл, алкілтіо або арил, або, у випадку якщо m означає число від 2 до 6, то R¹, в разі необхідності, також разом із іншими R¹, означає кисень або алкандиїл (алкілен),

R² означає гідрокси, формілокси, галоген, або відповідно, в разі необхідності, заміщені алкокси, алкілтіо, алкілсульфініл, алкілсульфоніл, алкілкарбонілокси, алкоксикарбонілокси, алкіламінокарбонілокси, алкілсульфонілокси, алкенілокси, алкінілокси, арилокси, арилтіо, арилсульфініл, арилсульфоніл, арилкарбонілокси, арилкарбонілалкокси, арилсульфонілокси, арилалкокси, арилалкілтіо, арилалкілсульфініл, арилалкілсульфоніл або зв'язаний через азот гетероциклі,

R³ означає водень, ціано, карбамоїл, тіокарбамоїл, галоген, або відповідно, в разі необхідності, заміщені алкіл, алкокси, алкілтіо, алкілсульфініл, алкілсульфоніл, алкоксикарбоніл або циклоалкіл,

R⁴ означає водень або відповідно, в разі необхідності, заміщені алкіл, алкеніл, алкініл, циклоалкіл, циклоалкілалкіл, арил або арилалкіл, та

R⁵ означає гідрокси, формілокси, або відповідно, в разі необхідності, заміщені алкокси, алкілкарбонілокси, алкоксикарбонілалкокси, алкіламінокарбонілокси, алкілсульфонілокси, алкенілокси, алкінілокси, арилалкокси, арилкарбонілокси, арилкарбонілалкокси або арилсульфонілокси.

У визначення вуглеводневі ланцюги, такі як алкіл або алкандиїл, - також у зв'язку з гетероатомами, наприклад, в алкокси - є відповідно нерозгалуженими або розгалуженими.

У випадку, якщо сполуки загальної формули (I) можуть існувати в різних таутомерних або стереоізомерних формах, то даний винахід включає також можливі таутомерні або стереоізомерні форми.

Нижче наведені переважні замісники або переважні області значень вказаних вище та нижче залишків.

n переважно означає число 0 або 2.

R переважно означає, в разі необхідності, заміщений ціано, галогеном, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-алкілтіо, C₁-C₄-алкілсульфінілом або C₁-C₄-алкілсульфонілом алкіл, що містить від 1 до 6 атомів вуглецю,

відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано або галогеном алкеніл або алкініл, які відповідно містять від 2 до 6 атомів вуглецю,

відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано, галогеном або C₁-C₄-алкілом циклоалкіл або циклоалкілалкіл, які відповідно містять від 3 до 6 атомів вуглецю в циклоалкілній групі та, в разі необхідності, від 1 до 4 атомів вуглецю в алкілній частині, або

відповідно, в разі необхідності, заміщені нітро, ціано, галогеном, C₁-C₄-алкілом, C₁-C₄-галогеналкілом, C₁-C₄-алкокси або C₁-C₄-галогеналкокси арил або арилалкіл, кожен з яких містить 6 або 10 атомами вуглецю в арильній групі та, в разі необхідності, від 1 до 4 атомів вуглецю в алкілній частині.

X переважно означає водень, нітро, ціано, карбокси, карбамоїл, тіокарбамоїл, галоген, або

відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано, галогеном, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-алкілтіо, C₁-C₄-алкілсульфінілом або C₁-C₄-алкілсульфонілом алкіл, алкокси, алкілтіо, алкілсульфініл, алкілсульфоніл, алкіламіно, діалкіламіно або діалкіламіносульфоніл, кожен з яких містить від 1 до 6 атомів вуглецю в алкілних групах.

m переважно означає число 0, 1, 2 або 3.

R¹ переважно означає водень, галоген, відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано, галогеном, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-алкілтію, C₁-C₄-алкілсульфінілом або C₁-C₄-алкілсульфонілом алкіл або алкілтію, які відповідно містять від 1 до 6 атомів вуглецю, або феніл, або, у випадку якщо m означає 2 або 3, R¹, в разі необхідності, також разом з іншим R¹, означає кисень або алкандііл (алкілен), що містить від 3 до 5 атомів вуглецю.

R² переважно означає гідрокси, формілокси, галоген,

відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано, галогеном, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-алкоксикарбонілом, C₁-C₄-алкілтію, C₁-C₄-алкілсульфінілом або C₁-C₄-алкілсульфонілом алкокси, алкілтію, алкілсульфініл, алкілсульфоніл, алкілкарбонілокси, алкоксикарбонілалкокси, алкіламінокарбонілокси або алкілсульфонілокси, які містять відповідно від 1 до 6 атомів вуглецю,

відповідно, в разі необхідності, заміщені галогеном алкенілокси або алкінілокси, які містять відповідно від 3 до 6 атомів вуглецю,

відповідно, в разі необхідності, заміщені нітро, ціано, галогеном, C₁-C₄-алкілом, C₁-C₄-галогеналкілом, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-галогеналкокси, C₁-C₄-алкілтію, C₁-C₄-галогеналкілтію, C₁-C₄-алкілсульфінілом, C₁-C₄-галогеналкілсульфінілом, C₁-C₄-алкілсульфонілом або C₁-C₄-галогеналкілсульфонілом ариллокси, арилтію, арилсульфініл, арилсульфоніл, арилкарбонілокси, арилкарбонілалкокси, арилсульфонілокси, арилалкокси, арилалкілтію, арилалкілсульфініл або арилалкілсульфоніл, що містять відповідно 6 або 10 атомів вуглецю в арильній групі та, в разі необхідності, 1-4 атоми вуглецю в алкільній частині або

зв'язані через азот піроліл, піразоліл, імідазоліл, триазоліл, тетразоліл.

R³ переважно означає водень, ціано, карбамоїл, тіокарбамоїл, галоген,

відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано, галогеном, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-алкілтію, C₁-C₄-алкілсульфінілом або C₁-C₄-алкілсульфонілом алкіл, алкокси, алкілтію, алкілсульфініл, алкілсульфоніл або алкоксикарбоніл, що містять відповідно від 1 до 6 атомів вуглецю в алкільних групах, або

в разі необхідності, заміщений ціано, галогеном або C₁-C₄-алкілом циклоалкіл, що містить від 3 до 6 атомів вуглецю.

R⁴ переважно означає водень,

в разі необхідності, заміщений ціано, галогеном, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-алкілтію, C₁-C₄-алкілсульфінілом або C₁-C₄-алкілсульфонілом алкіл, що містить від 1 до 6 атомів вуглецю,

відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано або галогеном алкеніл або алкініл, що містять відповідно від 3 до 6 атомів вуглецю,

відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано, галогеном або C₁-C₄-алкілом циклоалкіл або циклоалкілалкіл, що містять відповідно від 3 до 6 атомів вуглецю в циклоалкільній групі та від 1 до 4 атомів вуглецю в алкільній частині, або

відповідно, в разі необхідності, заміщені нітро, ціано, галогеном, C₁-C₄-алкілом, C₁-C₄-галогеналкілом, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-галогеналкокси, C₁-C₄-алкілтію, C₁-C₄-галогеналкілтію, C₁-C₄-алкілсульфінілом, C₁-C₄-галогеналкілсульфінілом, C₁-C₄-алкілсульфонілом або C₁-C₄-галогеналкілсульфонілом арил або арилалкіл, що містять відповідно 6 або 10 атомів вуглецю в арильній групі та, в разі необхідності, від 1 до 4 атомів вуглецю в алкільній частині.

R⁵ переважно означає гідрокси, формілокси,

відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано, галогеном або C₁-C₄-алкокси алкокси, алкілкарбонілокси, алкоксикарбонілокси, алкіламінокарбонілокси або алкілсульфонілокси, що містять відповідно від 1 до 6 атомів вуглецю в алкільних групах,

відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано або галогеном алкенілокси або алкінілокси, що містять відповідно від 3 до 6 атомів вуглецю, або

відповідно, в разі необхідності, заміщені нітро, ціано, галогеном, C₁-C₄-алкілом, C₁-C₄-галогеналкілом, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-галогеналкокси, C₁-C₄-алкілтію, C₁-C₄-галогеналкілтію, C₁-C₄-алкілсульфінілом, C₁-C₄-галогеналкілсульфінілом, C₁-C₄-алкілсульфонілом або C₁-C₄-галогеналкілсульфонілом арилалкокси, арилкарбонілокси, арилкарбонілалкокси або арилсульфонілоксил, які містять відповідно 6 або 10 атомів вуглецю в арильній групі та, в разі необхідності, від 1 до 4 атомів вуглецю в алкільній частині.

n особливо переважно означає 2.

R особливо переважно означає відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано, фтором, хлором, метокси, етокси, n- або i-пропокси, метилтію, етилтію, n- або i-пропілтію, метилсульфінілом, етилсульфінілом, n- або i-пропілсульфінілом, метилсульфонілом, етилсульфонілом та/або n- або i-пропілсульфонілом метил, етил, n- або i-пропіл, n-, i-, в-або трет.-бутил, n-, i-, в-або трет.-пентил,

відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано, фтором, хлором та/або бромом етеніл, пропеніл, бутеніл, пентеніл, етиніл, пропініл, бутиніл або пентиніл,

відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано, фтором, хлором, бромом, метилом, етилом та/або n- або i-пропілом циклопропіл, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклопропілметил, циклобутилметил, циклопентилметил або циклогексилметил, або

відповідно, в разі необхідності, заміщені нітро, ціано, фтором, хлором, бромом, метилом, етилом, n- або i-пропілом, n-, i-, в-або трет.-бутилом, трифторметилом, метокси, етокси, n- або i-пропокси, дифторметокси та/або трифторметокси феніл, нафтил, фенілметил, фенілетил або фенілпропіл.

X особливо переважно означає водень, нітро, ціано, карбокси, карбамоїл, тіокарбамоїл, фтор, хлор, бром, йод, або

відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано, фтором, хлором, метокси, етокси, метилтію, етилтію, метилсульфінілом, етилсульфінілом, метилсульфонілом або етилсульфонілом метил, етил, n- або i-пропіл, n-, i-, в-або трет.-бутил, метокси, етокси, n-або i-пропокси, n-, i-, в-або трет.-бутокси, метилтію, етилтію, n- або i-пропілтію, n-, i-, в-або трет.-бутилтію, метилсульфініл, етилсульфініл, n- або i-пропілсульфініл, метилсульфоніл, етилсульфоніл, n- або i-пропілсульфоніл, метиламіно, етиламіно, n- або i-пропіламіно, n-, i-, в-або трет.-бутиламіно, диметиламіно, діетиламіно диметиламіносульфоніл або діетиламіносульфоніл.

m особливо переважно означає число 0, 1 або 2. R¹ особливо переважно означає водень, фтор, або хлор бром, відповідно, в разі необхідності, заміщені ціано, фтором, хлором, метокси, етокси, n-або i-

відповідно, в разі необхідності, заміщені фтором або хлором метил, етил, н- або і-пропіл, метилтіо,

етилтіо, н- або і-пропілтіо, або феніл, або у випадку, якщо гл означає 2, то R¹, в разі необхідності, разом з іншим R¹ означає пропан-1,3-дііл або бутан-1,4-дііл.

R² найбільш переважно означає гідрокси,

відповідно, в разі необхідності, заміщені фтором або хлором метокси, етокси, н- або і-пропокси, метоксикарбоніл, етоксикарбоніл, н- або і-пропоксикарбоніл, метилтіо, етилтіо, н- або і-пропілтіо, ацетилокси, пропіонілокси, н- або і-бутироїлокси, метоксикарбонілалкокси, етоксикарбонілалкокси, н- або і-пропоксикарбонілалкокси, метиламінокарбонілокси, етиламінокарбонілокси, н- або і-пропіламінокарбонілокси, метилсульфонілокси, етилсульфонілокси, н- або і-пропілсульфонілокси,

відповідно, в разі необхідності, заміщені фтором, хлором та/або бромом пропенілокси, бутенілокси, пропінілокси або бутинілокси,

відповідно, в разі необхідності, заміщені нітро, ціано, фтором, хлором, бромом, метилом, етилом, н- або і-пропілом, трифторметилом, метокси, етокси, н- або і-пропокси, диформметокси, трифторметокси, метилтіо, етилтіо, н- або і-пропілтіо, диформметилтіо, трифторметилтіо, метилсульфініл, етилсульфініл, трифторметилсульфініл, метилсульфоніл, етилсульфоніл або трифторметилсульфоніл фенілокси, фенілтіо, фенілкарбонілокси, фенілкарбонілметокси, фенілсульфонілокси, фенілметокси або фенілметилтіо, або

зв'язані через азот піразоліл або імідазоліл.

R³ найбільш переважно означає водень, фтор, хлор, бром,

відповідно, в разі необхідності, заміщені фтором або хлором метил, етил, н- або і-пропіл, метокси, етокси, н- або і-пропокси, метилтіо, етилтіо, н- або і-пропілтіо, метилсульфініл, етилсульфініл, метилсульфоніл, етилсульфоніл, метоксикарбоніл, етоксикарбоніл, н- або і-пропоксикарбоніл, або

відповідно, в разі необхідності, заміщений фтором, хлором або метилом циклопропіл.

R⁴ найбільш переважно означає водень,

відповідно, в разі необхідності, заміщений ціано, фтором, хлором, метокси, етокси, н- або і-пропокси, метилтіо, етилтіо, н- або і-пропілтіо, метилсульфініл, етилсульфініл, метилсульфоніл або етилсульфоніл метил, етил, н- або і-пропіл, н-, і-, в- або трет.-бутил,

відповідно, в разі необхідності, заміщені фтором, хлором та/або бромом пропеніл, бутеніл, пропініл або бутиніл, відповідно, в разі необхідності, заміщені фтором, хлором або метилом циклопропіл, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклопропілметил, циклобутилметил, циклопентилметил або циклогексилметил, або

відповідно, в разі необхідності, заміщені нітро, ціано, фтором, хлором, бромом, метилом, етилом, н- або і-пропілом, трифторметилом, метокси, етокси, н- або і-пропокси, диформметокси, трифторметокси, метилтіо, етилтіо, н- або і-пропілтіо, диформметилтіо, трифторметилтіо, метилсульфініл, етилсульфініл, трифторметилсульфініл, метилсульфоніл, етилсульфоніл або трифторметилсульфоніл феніл або фенілметил.

R⁵ найбільш переважно означає гідрокси,

відповідно, в разі необхідності, заміщені фтором, хлором, метокси, етокси, н- або і-пропокси метокси, етокси, н- або і-пропокси ацетилокси, пропіонілокси, н- або і-бутироїлокси, метоксикарбонілалкокси, етоксикарбонілалкокси, н- або і-пропоксикарбоніл-алкокси, метиламінокарбонілокси, етиламінокарбонілокси, н- або і-пропіламінокарбоніл-окси, метилсульфонілокси, етилсульфонілокси, н- або і-пропілсульфонілокси,

відповідно, в разі необхідності, заміщені фтором, хлором та/або бромом пропенілокси, бутенілокси, пропінілокси або бутинілокси, або

відповідно, в разі необхідності, заміщені нітро, ціано, фтором, хлором, бромом, метилом, етилом, н- або і-пропілом, трифторметилом, метокси, етокси, н- або і-пропокси, диформметокси, трифторметокси, метилтіо, етилтіо, н- або і-пропілтіо, диформметилтіо, трифторметилтіо, метилсульфініл, етилсульфініл, трифторметилсульфініл, метилсульфоніл, етилсульфоніл або трифторметилсульфоніл фенілметокси, фенілкарбонілокси, фенілкарбонілметокси або фенілсульфонілокси.

X абсолютно переважно означає фтор, хлор, бром, йод, метокси, метилтіо, метилсульфоніл або трифторметил.

R абсолютно переважно означає метил, етил, н.-пропіл, і-пропіл, н.-бутил, і-бутил, трет.-бутил, 1,1,1-трифторетил або феніл.

R¹ абсолютно переважно означає водень або метил.

R² абсолютно переважно означає гідрокси, хлор або н-піразоліл.

R³ абсолютно переважно означає водень або метил.

R⁴ абсолютно переважно означає метил або етил.

R⁵ абсолютно переважно означає гідрокси, пропаргілокси, н.-пропілсульфонілокси, тозиллокси, (бензоіл)метокси, (етоксикарбоніл)метокси, або

відповідно, в разі необхідності, заміщений фтором, хлором, бромом, метилом або трифторметилом бензиллокси.

Особливо слід назвати сполуки формули (I), в якій

R означає, в разі необхідності, заміщені фтором, хлором, нітро, ціано метил, етил, н-, і-пропіл, н-, і-, в-, трет.-бутил, циклопропіл, циклопентил, циклогексил, аліл, пропаргіл, бензил або феніл,

X означає фтор, хлор, бром, фторметил, диформметил, трифторметил або нітро,

n означає 0 або 2, та

Z має вказані вище значення.

Слід також особливо назвати сполуки формули (I), в якій

R означає метил,

X означає трифторметил,

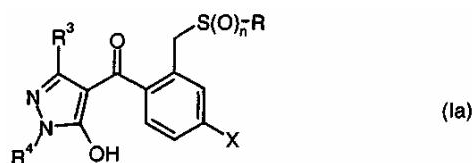
n означає 2, та

Z має вказані вище значення.

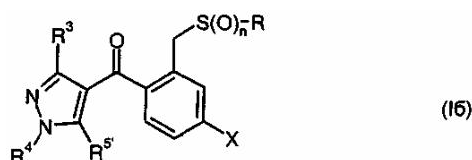
Слід також особливо назвати сполуки формули (I), в якій

R означає метил,

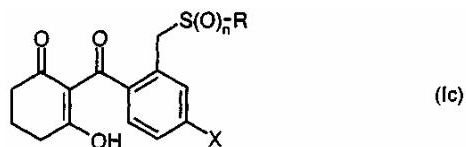
X означає бром,
n означає 2, та
Z має вказані вище значення.
Особливо слід також назвати сполуки формули (Ia)



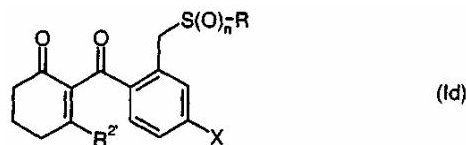
в якій
n, X, R, R³ та R⁴ мають вказані вище значення.
Особливо слід також назвати сполуки формули (Ib)



в якій
n, X, R, R³ та R⁴ мають вказані вище значення, та
R⁵ має зазначені вище для R⁵ значення, за винятком гідрокси.
Особливо слід також назвати сполуки формули (Ic)



в якій
n, X та R мають вказані вище значення.
Особливо слід крім того назвати сполуки формули (Id)



в якій
n, X та R мають вказані вище значення, та
R² має зазначені вище для R² значення, за винятком гідрокси.

Вказані вище значення замісників можуть бути будь-яким чином комбіновані між собою. Окремі значення можуть також випадати.

Згідно з винаходом перевагу надають сполукам формули (I), в яких комбінація вказаних вище значень визначається як переважна.

Згідно з винаходом особливо перевагу надають сполукам формули (I), в яких комбінація вказаних вище значень визначається як особливо переважна.

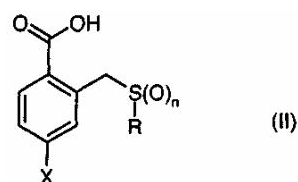
Згідно з винаходом найбільшу перевагу надають сполукам формули (I), в яких комбінація вказаних вище значень визначається як найбільш переважна.

Вказані вище загальні або переважні значення залишків стосуються як кінцевих продуктів формули (I), так і відповідно необхідних для їх одержання вихідних або проміжних продуктів.

Ці значення залишків можна будь-яким чином комбінувати між собою, а також з переважними значеннями.

Нові заміщені арилкетони формули (I) відрізняються сильною та селективною гербицидною активністю.

Нові заміщені арилкетони загальної формули (I) одержують таким способом: карбонові кислоти загальної формули (II)



в якій
n, R та X мають вказані вище значення,

- або їх похідні, здатні вступати в реакцію, такі, як, наприклад, відповідні галогеніди, ціаніди кислоти або естери -
піддають взаємодії зі сполуками загальної формули (III)

H - Z (III)

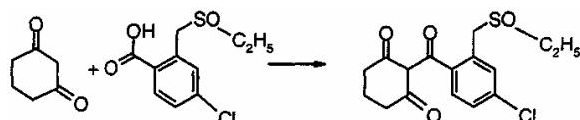
в якій

Z має вказане вище значення,

в разі необхідності, в присутності засобу дегідратації, в разі необхідності, в присутності одного або кількох допоміжних засобів та, в разі необхідності, в присутності одного або кількох розріджувачів,

та після здійснення способу згідно з винаходом, в разі необхідності, одержувані таким способом сполуки загальної формули (I) в рамках визначення замісників піддають послідовним реакціям (наприклад, реакції заміщення, окислювання або відновлення) для перетворення їх на інші сполуки загальної формули (I).

Якщо як вихідні сполуки застосовують, наприклад, 4-хлор-2-(етилсульфінілметил)-бензойну кислоту та циклогексан-1,3-діон, то хід реакції запропонованого згідно з винаходом способу можна відобразити такою схемою:



Карбонові кислоти, які як вихідні речовини застосовують при проведенні способу згідно з винаходом для одержання сполук загальної формули (I), загалом визначаються формулою (II). В загальній формулі (II) n, R та X мають переважно значення, вказані вище при описі сполук загальної формули (I) та визначені як переважні, особливо переважні, найбільш переважні або абсолютно переважні для n, R та X.

Вихідні речовини загальної формули (II) частково відомі та/або можуть бути одержані відомими способами [див. J. Med. Chem. 21 (1978), 529 - 536; J. Org. Chem. 36 (1971), 2626-3638; DE-A-2065636; US-3733364; приклади одержання]. Окремі сполуки формули (II) нові, вони є об'єктом даного винаходу.

Сполуки, які як вихідні речовини застосовують при проведенні способу згідно з винаходом для одержання сполук загальної формули (I), загалом визначаються формулою (III). В загальній формулі (III) Z переважно має значення, вказані вище при описі сполук загальної формули (I) та визначені як переважні, особливо переважні, найбільш переважні або абсолютно переважні для Z. Вихідні речовини загальної формули (III) являють собою відомі органічні хімікати синтезу.

Згідно з винаходом спосіб одержання сполук формули (I) здійснюють переважно при застосуванні одного або кількох допоміжних засобів. Як допоміжний засіб застосовують звичайні неорганічні або органічні основи або акцептори кислоти. До них належать переважно ацетати, амідни, карбонати, гідрокарбонати, гідриди, гідроксиди або алканоліти лужних або лужноземельних металів, такі як, наприклад, ацетат натрію, калію або кальцію, амід літію, натрію, калію або кальцію, карбонат натрію, калію або кальцію, гідрокарбонат натрію, калію або кальцію, гідрид літію, натрію, калію або кальцію, метанолат, етанолат, n- або i-пропанолат, n-, i-, в- або трет.-бутанолат натрію або калію, крім того, також основні органічні сполуки азоту, такі як, наприклад, триметиламін, триетиламін, трипропіламін, трибутиламін, етилдіізопропіламін, N,N-диметилциклогексиламін, дициклогексиламін, етилдициклогексиламін, N,N-диметиланілін, N,N-диметилбензиламін, піридин, 2-метил-, 3-метил-, 4-метил-, 2,4-диметил-, 2,6-диметил-, 3,4-диметил- та 3,5-диметилпіридин, 5-етил-2-метилпіридин, 4-диметиламінопіридин, N-метилпіридин, 1,4-діазабіцикло[2,2,2]октан (DABCO), 1,5-діазабіцикло[4,3,0]нон-5-ен (DBN) або 1,8-діазабіцикло[5,4,0]ундец-7-ен (DBU).

Спосіб згідно з винаходом здійснюють, в разі необхідності, при застосуванні засобу дегідратації. При цьому застосовують звичайні здатні до зв'язку з водою хімікати.

Як приклади можна назвати дициклогексилкарбодіїмід, карбоніл-біс-імідазол та ангідрид пропанфосфонові кислоти.

Особливо придатними засобами дегідратації є дициклогексилкарбодіїмід та ангідрид пропанфосфонові кислоти.

Згідно з винаходом спосіб одержання сполук загальної формули (I) здійснюють переважно із застосуванням одного або кількох розріджувачів. Як розріджувач застосовують в першу чергу інертні органічні розчинники. Перевагу надають аліфатичним, аліциклічним або ароматичним, в разі необхідності, галогенованим вуглеводням, таким як, наприклад, бензин, бензол, толуол, ксилол, хлорбензол, дихлорбензол, петролейний етер, гексан, циклогексан, дихлорметан, хлороформ, тетрахлорметан; етерам, таким як, наприклад, діетиловий етер, діізопропіловий етер, діоксан, тетрагідрофуран або диметиловий або діетиловий етер етиленгліколю; кетонам, таким як, наприклад, ацетон, бутанон або метилізобутиловий кетон; нітрилам, таким як, наприклад, ацетонітрил, пропіонітрил або бутиронітрил; амідам, таким як, наприклад, N,N-диметилформамід, N,N-диметилацетамід, N-метилформанлід, N-метилпіролідон або триамід гексаметилфосфорової кислоти; естерам, таким як, наприклад, метиловий естер оцтової кислоти або етиловий естер оцтової кислоти; сульфоксидам, таким як, наприклад, диметилсульфоксид.

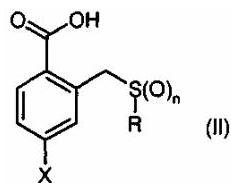
При здійсненні способу згідно з винаходом температури реакції можуть варіюватися в широких межах. Звичайно працюють при температурах від 0°C до 150°C, переважно від 10°C до 120°C.

Спосіб згідно з винаходом звичайно здійснюють при атмосферному тиску. Можна, однак, також працювати при пониженому або при підвищеному тиску. Звичайно працюють при тиску від 0,1 до 10 бар.

Для здійснення способу згідно з винаходом вихідні речовини зазвичай застосовують у приблизно еквімолярних кількостях. Можна, однак, також застосовувати один з компонентів у надлишковій кількості. Реакцію звичайно проводять в придатному розріджувачі в присутності допоміжного засобу, при цьому

реакційну суміш звичайно перемішують при необхідній температурі протягом декількох годин. Переробку здійснюють звичайними способами (див. приклади одержання).

Сполуки формули (II)



в якій

X означає CF₃,

n та R мають вказані вище значення,

нові та є об'єктом даного винаходу.

Особливу перевагу надають сполукам формули (II), в якій

X означає CF₃,

n означає число 0, 1 або 2, та

R означає метил.

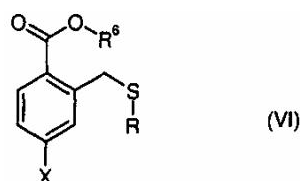
Особливу перевагу надають також сполукам формули (II), в якій

X означає бром,

n означає число 0, 1 або 2, та

R означає метил.

Сполуки формули (VI),



в якій

X означає CF₃,

R⁶ означає алкіл, бензил або аліл, та

R має вказані вище значення,

нові та є об'єктом даного винаходу.

Особливу перевагу надають сполукам формули (VI), в якій

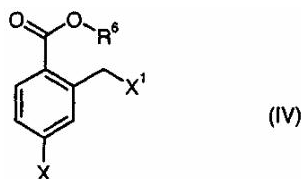
X означає CF₃,

R⁶ означає метил, етил, аліл або бензил, та

R означає метил, етил, аліл або бензил.

Нові сполуки формул (II) та (VI) є придатними для одержання активних речовин для фармацевтичних, біологічних та сільськогосподарських цілей. Вони є особливо придатними для одержання сполук формули (I).

Нові карбонові кислоти загальної формули (II) одержують шляхом взаємодії естерів галогенметилбензойної кислоти загальної формули (IV)



в якій

X має вказане вище значення,

R⁶ означає алкіл (зокрема метил або етил), бензил або аліл, та

X¹ означає галоген (зокрема хлор або бром), з меркаптосполуками загальної формули (V)

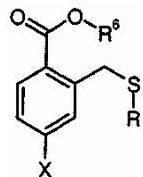
HS-R (V)

в якій

R має вказане вище значення,

- або із солями лужних металів, такими як солі натрію або калію, сполук формули (V) -

в разі необхідності, в присутності одного або кількох допоміжних засобів, таких як, наприклад, карбонат калію, триетиламін або гідрид натрію, та, в разі необхідності, в присутності одного або кількох розріджувачів, таких як, наприклад, тетрагідрофуран, ацетонитрил або N,N-диметилформамід, при температурі від 0°C до 150°C, та, в разі необхідності, одержані таким способом естери карбонової кислоти загальної формули (VI)



(VI)

в якій

R , R^6 та X мають вказані вище значення,

піддають взаємодії із засобами окислення, такими як, наприклад, перекис водню, в разі необхідності, в присутності одного або кількох розріджувачів, таких, як, наприклад, оцтова кислота та/або вода, при температурі від 0°C до 120°C , та одержувані таким способом естерии звичайними методами, наприклад, шляхом взаємодії з водним розчином гідроксиду натрію, а потім із соляною кислотою переводять у карбонові кислоти формули (II) (див. приклади одержання).

Сполуки формули (VI) частково відомі та/або можуть бути одержані відомими способами. Окремі сполуки формули (VI) нові, вони є об'єктом даного винаходу.

Активні речовини згідно з винаходом можна бути застосовані як дефоліанти, десиканти, засоби знищення трави та, зокрема, як засоби боротьби з бур'янами. Під бур'янами в широкому смислі слід розуміти всі рослини, що ростуть в місцях, де вони є небажаними. Активність речовин згідно з винаходом як гербіцидів повної дії або селективних гербіцидів залежить в основному від застосовуваної кількості.

Активні речовини згідно з винаходом можна застосовувати, наприклад, у боротьбі з такими рослинами:

Дводольні бур'яни родів: *Abutilon* (абутилон), *Amaranthus* (амарант), *Ambrosia* (амброзія), *Anoda*, *Anthemis* (пупавка), *Aphanes*, *Atriplex* (лобода), *Bellis* (маргаритка), *Bidens* (чепра), *Capsella* (вівчарська сумка), *Carduus* (будяк), *Cassia* (касія), *Centaurea* (волошка), *Chenopodium* (марь), *Cirsium* (бодяк), *Convolvulus* (в'юнок), *Datura* (дурман), *Desmodium*, *Emex*, *Erysimum* (жовтушник), *Euphorbia* (молочай), *Galeopsis*, *Galinsoga* (галінзога), *Galium* (подмаренник), *Hibiscus* (гібіскус), *Ipomoea* (іпомея), *Kochia* (кохія), *Lamium* (яснотка), *Lepidium* (блосичник), *Lindernia*, *Matricaria* (матрикарія), *Mentha* (мята), *Mercurialis* (пролесник), *Mullugo*, *Myosotis* (незабудка), *Paraver* (мак), *Pharbilis*, *Plantago* (подорожник), *Polygonum* (горець), *Portulaca* (портулак), *Ranunculus* (жовтець), *Raphanus* (редька), *Rorippa*, *Rotala*, *Rumex* (щавель), *Salsola* (солянка), *Senecio* (крестовник), *Sesbania* (сесбания), *Sida* (сида), *Sinapis* (гірчиця), *Solanum* (паслен), *Sonchus* (осот), *Sphenoclea*, *Stellaria* (звездчатка), *Taraxacum* (кульбаба), *Thlaspi*, *Trifolium* (конюшина), *Urtica* (кропива), *Veronica* (вероніка), *Viola* (фіалка), *Xanthium* (дурнишник).

Дводольні культурні рослини родів: *Arachis* (арахіс), *Beta* (буряк), *Brassica* (капуста), *Cucumis* (огірок), *Cucurbita* (гарбуз), *Helianthus* (соняшник), *Daucus* (морква), *Glycine* (соя), *Gossypium* (бавовник), *Ipomoea* (іпомея), *Lactuca* (латук), *Linum* (льон), *Lycopersicon* (томат), *Nicotiana* (тютюн), *Phaseolus* (квасоля), *Pisum* (горох), *Solanum* (паслен), *Vicia* (вика).

Однодольні бур'яни родів: *Aegilops* (єгілопс), *Agropyron* (житняк), *Agrostis* (мітлиця), *Alopecurus* (лисовіст), *Apera*, *Avena* (овес), *Brachiaria*, *Bromus* (бараття), *Cenchrus*, *Commelina* (комеліна), *Cynodon* (свинорий), *Cyperus* (сит), *Dactyloctenium*, *Digitaria* (росичка), *Echinochloa* (ожовник), *Eleocharis* (болютниця), *Eleusine* (елевсіна), *Eragrostis* (полеви́чка), *Eriochloa*, *Festuca* (овсяниця), *Fimbristylis*, *Heteranthera*, *Imperata*, *Ischaemum*, *Leptochloa*, *Lolium* (плевел), *Monochoria*, *Panicum* (просо), *Paspalum* (гречка), *Phalaris* (канареєчник), *Phleum* (тимофіївка), *Poa* (мятлик), *Rottboellia*, *Sagittaria* (стрелолист), *Scirpus* (очерет), *Setaria* (щетинник), *Sorghum* (сорого).

Однодольні культурні рослини родів: *Allium* (цибуля), *Ananas* (ананас), *Asparagus* (спаржа), *Avena* (овес), *Hordeum* (ячмінь), *Oryza* (рис), *Panicum* (просо), *Saccharum* (цукровий очерет), *Secale* (жито), *Sorghum* (сорого), *Triticale* (тритикале), *Triticum* (пшениця), *Zea* (кукурудза).

Однак, застосування активних речовин згідно з винаходом не обмежується цими родами, а поширюється і на інші рослини.

Запропоновані згідно з винаходом активні речовини в залежності від концентрації є придатними для повного знищення бур'янів, наприклад, на промисловому устаткуванні та рейкових шляхах, на дорогах та площах з ростом або без росту дерев. Також можливе застосування запропонованих згідно з винаходом активних речовин для боротьби з бур'янами в багаторічних культурах, наприклад, при посадці деревних, декоративних, плодових, винних, цитрусових, горіхових, бананових, кавових, чайних, каучукових, оліє-пальмових, какао, фруктових-ягідних та хмелевих культур, на декоративних газонах та спортивних площадках, на пасовищах, а також для селективної боротьби з бур'янами в однолітніх культурах.

Запропоновані згідно з винаходом сполуки формули (I) проявляють сильну гербіцидну активність та мають широкий спектр дії при обробці фунту та зелених частин рослин над поверхнею землі. Вони також є найбільш придатними для селективної боротьби з однодольними та дводольними бур'янами в однодольних та дводольних культурах, при обробці як перед сходженням, так і після сходження рослин.

Запропоновані згідно з винаходом активні речовини у визначеній концентрації або нормі витрати також можуть бути застосовані для боротьби з тваринними шкідниками та грибовими або бактеріальними захворюваннями рослин. Вони, в разі необхідності, також можуть бути застосовані як проміжні або первинні продукти для синтезу інших активних речовин.

Згідно з винаходом можна обробляти всі рослини або частини рослин. Під рослинами при цьому розуміють всі рослини та популяції рослин, як бажані і небажані дикоростучі рослини або культурні рослини (включаючи, культурні рослини природного походження). Культурними рослинами можуть бути рослини, які можна одержати звичайними методами культивування та оптимізації або біотехнологічними та генно-інженерними методами або комбінацією цих методів, включаючи трансгенні рослини та сорти рослин, що захищаються або не захищаються законом про охорону нових сортів рослин. Під частинами рослин потрібно розуміти всі надземні та підземні частини та органи рослин, такі як парост, лист, квітка та корінь, причому слід назвати, наприклад, листи, голки, стебла, стовбури, квіти, плодові тіла, плоди та насіння, а також корені, бульби та ризоми. До частин рослин належить також зібраний врожай та вегетативний і

генеративний матеріал для розмноження, наприклад, черешки, бульби, ризоми, відводки та насіння.

Згідно з винаходом обробку рослин та частин рослин за допомогою активних речовин здійснюють безпосередньо або шляхом впливу на їх оточення, середовище їх росту або закрите сховище відповідно до звичайних методів обробки, наприклад, шляхом занурення, мілкокрапельного обприскування, випару, створення штучного туману, розкидання, намазування, а у випадку матеріалу для розмноження, особливо у випадку насіння, шляхом одношарового або багатшарового покриття.

Активні речовини можуть бути перетворені в звичайні препаративні форми, такі як розчини, емульсії, порошки, що змочуються, суспензії, порошки, дуети для запилення, пасти, розчинні порошки, грануляти, концентрати емульсій та суспензій, природні та синтетичні речовини, просочені активною речовиною, а також мікрокапсульовані в полімерні речовини.

Зазначені препаративні форми одержують відомим способом, наприклад, змішуванням активних речовин з розріджувачами, наприклад, рідкими розчинниками та/або твердими носіями, в разі необхідності, з використанням поверхнево-активних речовин, наприклад, емульгаторів та/або диспергаторів та/або піноутворювачів.

У випадку використання води як розріджувача можуть, наприклад, використовуватися і органічні розчинники як допоміжні засоби, що поліпшують розчинення. Як рідкі розчинники по суті мають на увазі: ароматичні сполуки, такі як ксилол, толуол або алкілнафталіни, хлоровані ароматичні сполуки та хлоровані аліфатичні вуглеводні, такі як хлорбензоли, хлоретилени або метиленхлорид, аліфатичні вуглеводні, такі як циклогексан або парафіни, наприклад, фракції нафти, мінеральні масла та рослинні олії, спирти, такі як бутанол або гліколь, а також їх естери та етери, кетони, такі як ацетон, метил етил кетон, метилізобутилкетон або циклогексанон, сильнополярні розчинники, такі як диметилформамід та диметилсульфоксид, а також воду.

Як тверді носії мають на увазі: наприклад, солі амонію та помели природних каменів, таких як каоліни, глиноземи, тальк, крейда, кварц, атапульгіт, монтморилоніт або діатомова земля та помели синтетичних каменів, такі як високодисперсна кремнієва кислота, окис алюмінію та силікати, як тверді носії для гранулятів мають на увазі: подрібнені та фракціоновані природні кам'яні породи, такі як кальцит, мармур, пемза, сепіоліс, доломіт, а також синтетичні грануляти з неорганічного або органічного борошна, а також грануляти з органічного матеріалу, такого як тирса, шкарлупа кокосових горіхів, кукурудзяні качани та стебла тютюну; як емульгатори та/або піноутворюючі засоби мають на увазі: наприклад, неіоногенні та аніонні емульгатори, такі як поліоксиетиленовий естер жирної кислоти, поліоксиетиленовий етер жирного спирту, наприклад, алкіларилполігліколевий етер, алкілсульфонати, алкілсульфонати, арилсульфонати, а також гідролізати білку; як диспергуючі засоби мають на увазі: наприклад, відпрацьовані лігнінсульфітні луки та метилцеллюлозу.

В рецептурах можуть бути застосовані речовини, що поліпшують адгезію, такі як карбоксиметилцелюлоза, природні або синтетичні порошкоподібні, зернисті або латексоподібні полімери, такі як гуміарабік, полівініловий спирт, полівінілацетат, а також природні фосфоліпіди, такі як кефаліни та лецитини, та синтетичні фосфоліпіди. Іншими добавками можуть бути мінеральні масла та рослинні олії.

Можуть застосовуватися барвники, такі як неорганічні пігменти, наприклад, оксид заліза, оксид титану, фероціан синій та органічні барвники, такі як алізарин-, азо- та металфтапоціанінові барвники та слідові кількості живильних мікроелементів, такі як солі заліза, марганцю, бору, міді, кобальту, молібдену та цинку.

Рецептури містять, як правило, від 0,1 до 95ваг.% активної речовини, переважно, від 0,5 до 90ваг.% активної речовини.

Запропоновані згідно з даним винаходом активні речовини можуть бути використані у своїй препаративній формі або бути змішані з відомими гербіцидами та/або речовинами, що застосовують при боротьбі з бур'янами для поліпшення сумісності з культурними рослинами (захисні речовини), причому є можливим використання готової препаративної форми або сумішей у резервуарі. Також можливі суміші з агентами для боротьби з бур'янами, що містять один або кілька відомих гербіцидів та одну захисну речовину. Для змішування використовують відомі гербіциди, наприклад,

ацетохлор, ацифлуорфен(-натрій), аклоніфен, алахлор, алоксидим(-натрій), аметрин, амікарбазон, амідохлор, амідосульфурон, анілофос, асулам, атразин, азафенідин, азимсульфурон, бефлубетамід, беназолін(-етил), бенфурезат, бенсульфурон(-метил), бентазон, бензфендізон, бензобіциклон, бензофенап, бензоілпроп(-етил), біалафос, біфенокс, біспірибак(-натрій), бромобутид, бромоефеноксим, бромоксиніл, бутахлор, бутафенацил(-аліл), бутроксидим, бутилат, кафенстрол, калоксидим, карбетамід, карфентразон(-етил), хлометоксифен, хлорамбен, хлорідазон, хлорімурон(-етил), хлорнітрофен, хлорсульфурон, хлортолурун, цинідон(-етил), цинметилін, ціноссульфурон, клефоксидим, клетодим, клодинафоп(-пропаргіл), кломазон, кломеппроп, клопіралід, клопірасульфурон(-метил), клорансулам(-метил), кумілурун, ціаназин, цибутрин, циклоат, циклосульфамурон, циклоксидим, цигалофоп(-бутил), 2,4-D, 2,4-DB, десмедифам, диалат, дикамба, дихлорпроп(-P), диклофоп(-метил), диклосулам, діетатил(-етил), дифензокват, дифлуфенікан, дифлуфензолір, димефурон, димепіперат, диметахлор, диметаметрин, диметенамід, димексифлам, динітрамін, дифенамід, дикват, дітіопір, діурун, димрон, епролодан, ЕРТС, еспрокарб, еталфлураліін, етаметсульфурон(-метил), етофумезат, етоксифен, етоксисульфурон, етобензанід, феноксапроп(-P-етил), фентразамід, флампроп(-ізопропіл, -ізопропіл-L, -метил), флазасульфурон, флорасулам, флуазифоп(-P-бутил), флуазолат, флукарбазон(-натрій), флуфенацет, флуфенпір, флуметсулам, флуміклорак(-пентил), флуміоксазин, флуміпропін, флуметсулам, флуометурон, фторохлоридон, фтороглікофен(-етил), флупоксам, флупропацил, флупірсульфурон(-метил, -натрій), флурунол(-бутил), флуридон, флуороксипір(-бутоксипропіл, -метил), флуорпримідол, флуортамон, флутіацет(-метил), флутіамід, фомезафен, форамсульфурон, глюфозинат(-амоній), гліфозат(-ізопропіламоній), галосафен, галоксифоп(-етоксиетил, -P-метил), гексазинон, імазаметабенз(-метил), імазаметапір, імазамокс, імазапін, імазапір, імазахін, імазетапір, імазосульфурон, йодосульфурон(-метил, -натрій), іоксиніл, ізопропалін, ізопротурон, ізоурун, ізоксабен, ізоксахлортол, ізоксафлутол, ізоксапірифоп, кетоспірадокс, лактофен, ленацил, лінурун, МСРА, мекопроп, мефенацет, мезотріон, метамітрон, метазахлор, метабензтіазурун, метобензурун, метобромурон, (альфа-)метолахлор, метосулам, метоксурун, метрибузин, метсульфурон(-метил), молінат, монолінурун, напроанлід, напропамід, небурун,

нікосульфурон, норфлуразон, орбенкарб, оризалін, оксадіаргил, оксадіазон, оксасульфурон, оксацикломефон, оксифторфен, паракват, пеларгонова кислота, пендиметалін, пендралін, пентоксазон, пентоксамід, фенмедифам, піколінафен, піперофос, претилахлор, примісульфурон(-метил), профлуразол, профоксидим, прометрин, пропахлор, пропаніл, пропаквізафоп, пропізохлор, пропоксикарбазон(-натрій), пропізамід, просульфокарб, просульфурон, пірафлуфен(-етил), піразогіл, піразолат, піразосульфурон(-етил), піразоксифен, пірибензоксим, пірибутикарб, піридат, піридатол, пірифталід, піримінобак(-метил), піритіобак(-натрій), хінхлорак, хінмерак, хінокламін, хінзалофоп(-Р-етил, -Р-тефурил), римсульфурон, сетоксидим, симазин, симетрин, сулькотріон, сульфентразон, сульфометурон(-метил), сульфозат, сульфосульфурон, тебугам, тебутіурон, тепралоксидим, тербутилазин, тербутрин, тенілхлор, тіафлуамід, тіазопір, тидіазимін, тифенсульфурон(-метил), тіобенкарб, тіокарбазил, тралоксидим, триалат, триасульфурон, трибенурон(-метил), триклопір, тридифан, трифлуралін, трифлорисульфурон, трифлусульфурон(-метил), тритосульфурон.

Для змішування можуть також бути застосовані відомі захисні речовини, наприклад, AD-67, BAS-145138, беноксакор, клоквінтоцет(-мексил), ціометриніл, 2,4-D, DKA-24, дихлормід, димрон, фенклорим, фенхлоразол(-етил), флуразол, флуксофенім, фурилазол, ізоксацифен(-етил), MCPA, мекопроп(-Р), мефенпір(-діетил), MG-191, оксабетриніл, PPG-1292, R-29148.

Також можлива суміш з іншими відомими активними речовинами, такими як фунгіциди, інсектициди, акарициди, нематодици, речовини для захисту від птахів, речовини для підживлення рослин та засоби для поліпшення структури ґрунту.

Активні речовини можна застосовувати як такі, у вигляді їх препаративних форм або приготовлених з них шляхом подальшого розведення форм застосування, таких як готові до використання розчини, суспензії, емульсії, порошки, пасти та грануляти. Застосування здійснюють звичайним чином, наприклад, шляхом поливання, обприскування, мілкокрапельного обприскування, розкидання.

Згідно з винаходом активні речовини можна наносити як до, так і після появи сходів рослин. Їх можна також вносити перед посівом у ґрунт.

Використовувана кількість активної речовини може коливатися в широких межах. Вона залежить від роду бажаного ефекту. Загалом норми витрат становлять від 1г до 10кг, переважно від 5г до 5кг, активної речовини на гектар поверхні ґрунту.

Як вже було зазначено вище, згідно з винаходом можна обробляти всі рослини та їх частини. У переважному варіанті здійснення обробляють види та сорти рослин, а також їх частини, вирощені або одержані за умов біологічного розведення, такі як схрещування або злиття протопластів. В іншому переважному варіанті здійснення обробляють трансгенні рослини та сорти рослин, одержані генетичними методами, в разі необхідності, у комбінації із звичайними методами (генетично модифіковані організми) та їх частини. Поняття «частини» або «частини рослин» або «органи рослин» було пояснене вище.

Особливо переважно згідно з винаходом обробляють рослини відповідних комерційно доступних або зазвичай використовуваних сортів. Під сортами рослин розуміють рослини з визначеними властивостями (ознаками), що одержують умовним розведенням, мутагенезом або рекомбінантними методиками ДНК. Це можуть бути сорти, біотики та генотипи.

Залежно від виду або сорту рослин, їх місцезнаходження та умов росту (фунт, клімат, період вегетації, харчування) в результаті обробки згідно з винаходом можуть спостерігатися нададитивні («синергічні») ефекти. Так, наприклад, можливе зниження кількості застосовуваних речовин та/або розширення спектру дії та/або посилення дії речовин та засобів, застосовуваних згідно з винаходом, також у комбінації з іншими агрохімічними активними речовинами, поліпшення росту культурних рослин, підвищена толерантність культурних рослин по відношенню до високих або низьких температур, підвищена толерантність до браку вологи або вмісту солей у воді або ґрунті, підвищена продуктивність при цвітінні, полегшення збору врожаю, прискорення дозрівання, більш високий врожай, більш висока якість та/або більш висока поживність продуктів врожаю, краще збереження та/або краща перероблюваність продуктів врожаю, що виходять за межі власне очікуваних ефектів.

До переважних трансгенних (одержаних з використанням генних технологій) рослин або сортів рослин згідно з винаходом належать всі рослини, які містять генетичний матеріал, модифікований за генною технологією, що додає цим рослинам особливо вигідні цінні властивості. Прикладами таких властивостей є кращий ріст рослин, підвищена толерантність по відношенню до високих або низьких температур, підвищена толерантність до браку вологи або до вмісту солей у воді або у фунті, підвищена продуктивність при цвітінні, полегшення збору врожаю, прискорення дозрівання, більш високий врожай, більш висока якість та/або більш висока поживність продуктів врожаю, більша тривалість збереження та/або краща здатність до переробки продуктів врожаю. До інших та особливо переважних прикладів таких властивостей належать підвищена стійкість рослин до тваринних шкідників та до мікроорганізмів, таких як комахи, кліщі, патогенні для рослин гриби, бактерії та/або віруси, а також підвищена толерантність рослин до певних гербіцидних активних речовин. Як приклади трансгенних рослин слід згадати важливі культурні рослини, такі як зернові (пшениця, рис), кукурудза, соя, картопля, бавовна, рапс, а також фруктові рослини (із плодами яблук, груш, плодами цитрусових та виноград), причому особливу перевагу надають кукурудзі, сої, картоплі, бавовні та рапсу. До особливо переважних властивостей належать підвищена стійкість рослин до комах у зв'язку з токсинами, що утворюються в рослинах, особливо такими, які створюються за допомогою генетичного матеріалу з *Bacillus Thuringiensis* (наприклад, за допомогою генів CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIB2, Cry9C, Cry2Ab, Cry3Bb та CryIF, а також їх комбінацій) у рослинах (надалі "Бт. рослини"). До особливо переважних властивостей належать також підвищена стійкість рослин по відношенню до фібів, бактерій та вірусів завдяки набутій системній стійкості (SAR), системіну, фітоалексину, еліциторам, а також генам резистентності та відповідно експериментованим протеїнам та токсинам. Крім того до особливо переважних властивостей належать також підвищена толерантність рослин по відношенню до певних гербіцидно активних речовин, наприклад, імідазолінів, сульфонілкарбамідів, гліфозатів або фосфінотрицину (наприклад, "РАГ-ген"). Гени, що забезпечують бажані властивості, можуть зустрічатися в трансгенних рослинах в комбінаціях між собою. Прикладами "Бт. рослин" є сорти кукурудзи, бавовни, сої та

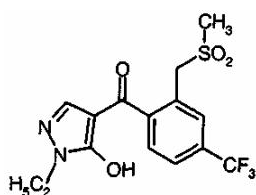
картоплі, наявні у продажу під торговельними марками YIELD GARD® (наприклад, кукурудза, бавовна, соя), KnockOut® (наприклад, кукурудза), StarLink® (наприклад, кукурудза), Bollgard® (бавовна), Nucotn® (бавовна) та NewLeaf® (картопля). Прикладами толерантних до гербіцидів рослин є сорти кукурудзи, бавовни та сої, наявні у продажу під торговельними марками Roundup Ready® (толерантність по відношенню до гліфозату, наприклад, кукурудза, бавовна, соя), Liberty Link® (толерантність по відношенню до фосфінотрицину, наприклад, рапс), IML® (толерантність по відношенню до імідазолінонів) та STS® (толерантність по відношенню до сульфонілкарбамідів, наприклад, кукурудза). Стійкі до гербіцидів сорти рослин (звичайно вирощені в умовах толерантності по відношенню до гербіцидів) наявні у продажу під назвою Clearfield® (наприклад, кукурудза). Зрозуміло, що ці висловлення справедливі і для сортів рослин, що будуть створені в майбутньому або які в майбутньому потраплять на ринок, з цими або в майбутньому створеними генетичними властивостями.

Згадані вище рослини згідно з винаходом особливо переважно можуть бути оброблені сполуками загальної формули (I) або сумішами активних речовин згідно з винаходом, при цьому поряд з високою активністю у боротьбі з бур'янами проявляють згадані вище синергічні ефекти у зв'язку з описом трансгенних рослин або сортів рослин. Вказані вище у зв'язку з активними речовинами або сумішами переважні значення стосуються також обробки цих рослин. Особливо переважною є обробка рослин сполуками або сумішами, спеціально зазначеними в даному тексті.

Одержання та застосування активних речовин згідно з винаходом демонструють наведені нижче приклади.

Приклади одержання

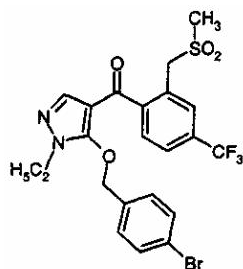
Приклад 1



Суміш з 3,50г (12,4ммоль) 2-метилсульфонілметил-4-трифторметилбензойної кислоти, 1,39г (12,4ммоль) 1-етил-5-гідрокси-1Н-піразолу, 3,07г (14,9ммоль) дициклогексилкарбодііміду та 75мл ацетонітрилу перемішують при кімнатній температурі (прибл. 20°C) протягом 15 годин. Після цього до суміші додають 3,45мл триетиламіну та 0,35мл триметилсилілцаніду. Реакційну суміш перемішують при кімнатній температурі протягом 15 годин. Потім згущають при пониженому тиску. Залишок перемішують з насиченим водним розчином карбонату натрію, додають діетиловий етер та фільтрують. Водну фазу фільтрату відокремлюють, підкислюють 2N соляною кислотою та екстрагують із застосуванням метиленхлориду. Органічний розчин екстракту промивають водою, сушать над сульфатом натрію та фільтрують. Фільтрат згущають при зниженому тиску, залишок дигерують сумішшю діетилового етеру та петролейного етеру, а кристалічний продукт, що випав, в осад, виділяють шляхом відсмоктування.

Одержують 3,8г (81,5% від теор.) (1-етил-5-гідрокси-1Н-піразол-4-іл)-(2-метилсульфонілметил-4-трифторметилфеніл)метанону. LogP=1,88.

Приклад 2

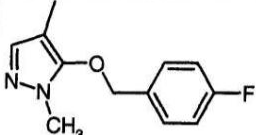
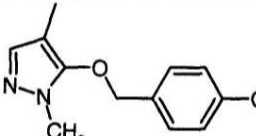
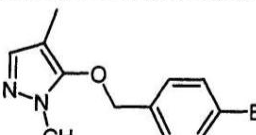
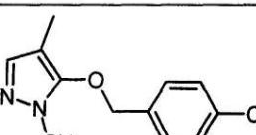
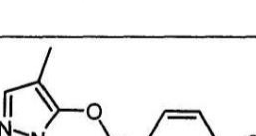
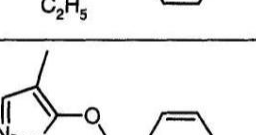
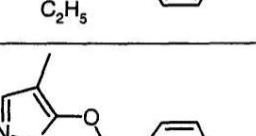


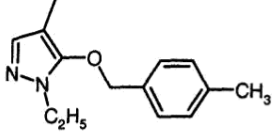
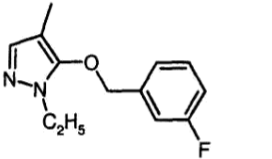
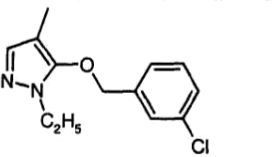
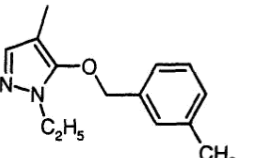
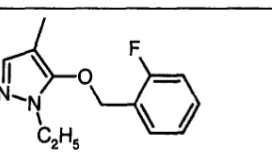
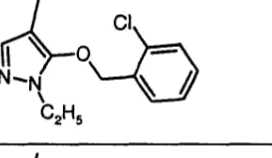
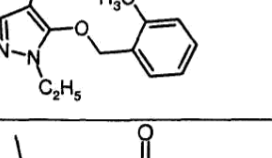
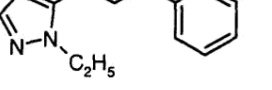
Суміш з 1,00г (2,66ммоль) (1-етил-5-гідрокси-1Н-піразол-4-іл)-(2-метилсульфонілметил-4-трифторметилфеніл)метанону, 0,66г (2,66ммоль) 4-бром-бензилброміду, 0,485г 1,8-діазабіцикло[5.4.0]ундец-7-ену та 50мл толуолу при перемішуванні кип'ятять зі зворотним холодильником протягом 2 годин, потім згущають при зниженому тиску. Залишок струшують із застосуванням суміші 2N соляної кислоти та етилового естеру оцтової кислоти, органічну фазу сушать над сульфатом натрію та фільтрують. Фільтрат згущають при пониженому тиску, залишок дигерують сумішшю гексану, діетилового етеру та ізопропанолу, а одержаний кристалічний продукт, що випав в осад, виділяють шляхом відсмоктування.

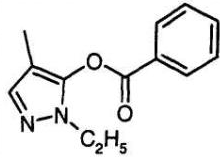
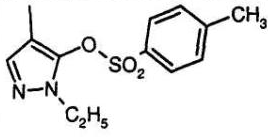
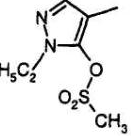
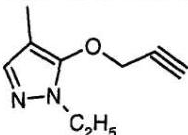
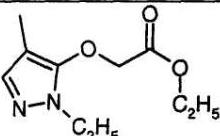
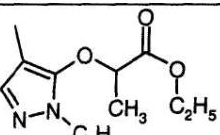
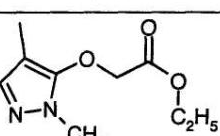
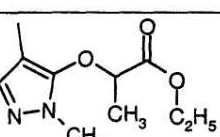
Одержують 0,55г (38% від теор.) [1-етил-5-(бромфенілметокси)-1Н-піразол-4-іл]-(2-метилсульфонілметил-4-трифторметилфеніл)метанону. LogP=3,76.

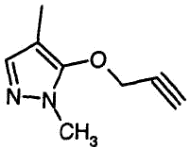
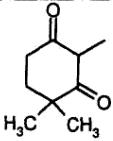
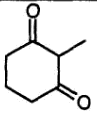
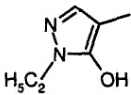
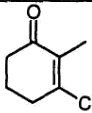
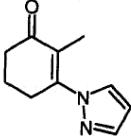
Аналогічно до прикладів 1 та 2, а також відповідно до загального опису способу одержання згідно з винаходом можна одержувати, наприклад, також наведені нижче в таблицях 1 та 2 сполуки загальної формули (I).



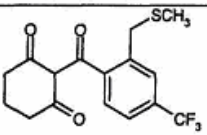
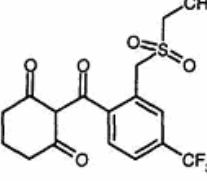
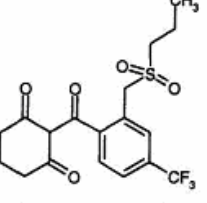
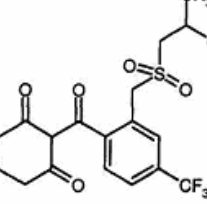
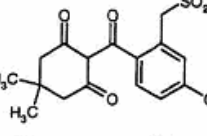
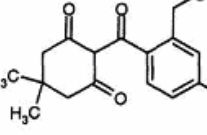
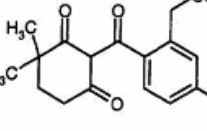
Приклад №	n	R	X	Z	Фізичні дані
6	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,02 ^{a)}
7	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,32 ^{a)}
8	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,41 ^{a)}
9	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,26 ^{a)}
10	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,64 ^{a)}
11	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,26 ^{a)}
12	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,30 ^{a)}

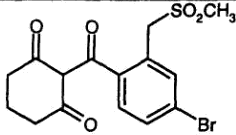
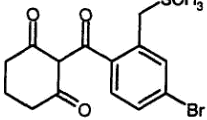
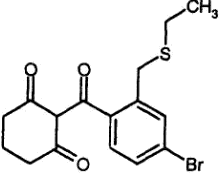
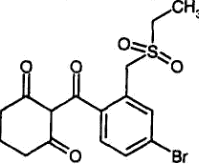
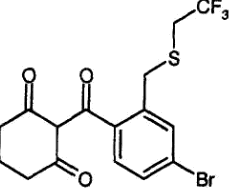
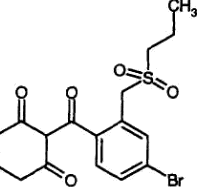
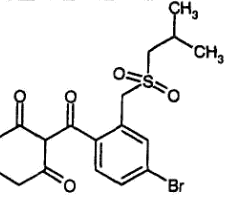
Приклад №	n	R	X	Z	Фізичні дані
13	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,57 ^{a)}
14	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,30 ^{a)}
15	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,60 ^{a)}
16	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,57 ^{a)}
17	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,29 ^{a)}
18	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,56 ^{a)}
19	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,52 ^{a)}
20	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,01 ^{a)}

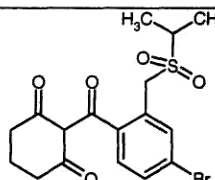
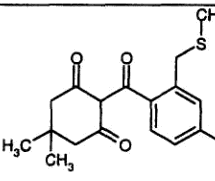
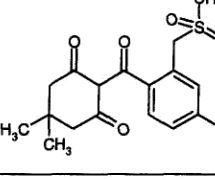
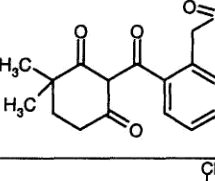
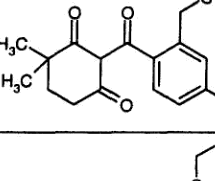
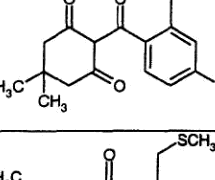
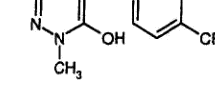
Приклад №	n	R	X	Z	Фізичні дані
21	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,07 ^{a)}
22	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,39 ^{a)}
23	2	CH ₃	CF ₃		logP = 2,50 ^{a)}
24	2	CH ₃	CF ₃		logP = 2,59 ^{a)}
25	2	CH ₃	CF ₃		logP = 2,72 ^{a)}
26	2	CH ₃	CF ₃		logP = 3,01 ^{a)}
27	2	CH ₃	CF ₃		logP = 2,44 ^{a)}
28	2	CH ₃	CF ₃		logP = 2,70 ^{a)}

Приклад №	n	R	X	Z	Фізичні дані
29	2	CH ₃	CF ₃		logP = 2,30 ^{a)}
30	2	CH ₃	CF ₃		logP = 2,86 ^{a)}
31	0	C ₂ H ₅	CF ₃		logP = 3,70 ^{a)}
32	0	C ₂ H ₅	CF ₃		logP = 3,36 ^{a)}
33	2	CH ₃	CF ₃		logP = 2,42 ^{a)}
34	2	CH ₃	CF ₃		logP = 2,17 ^{a)}

Таблиця 2

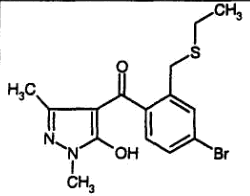
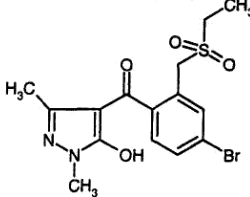
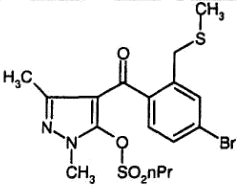
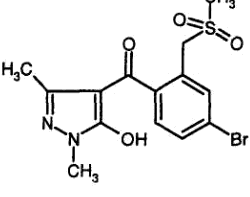
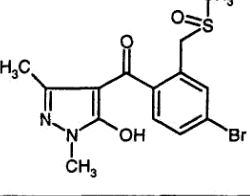
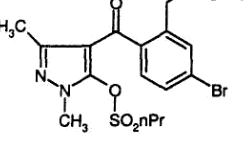
Прикл. №	Структура	Фізичні дані
35		3,65 м.ч.
36		4,39 м.ч.
37		154°C
38		172°C
39		3,70 м.ч.
40		4,40 м.ч.
41		3,70 м.ч.

Прикл. №	Структура	Фізичні дані
42		173,5 °C
43		3,62 м.ч.
44		3,65 м.ч.
45		4,30 м.ч.
46		3,80 м.ч.
47		197°C
48		від 179 до 181°C

Прикл. №	Структура	Фізичні дані
49		4,30 м.ч.
50		3,62 м.ч.
51		154°C
52		4,30 м.ч.
53		3,62 м.ч.
54		3,80 м.ч.
56		3,80 м.ч.

Прикл. №	Структура	Фізичні дані
57		173,5 °C
58		76,5 °C
59		78 °C
60		60,9 °C
61		4,80 м.ч.
62		4,62 м.ч.

Прикл. №	Структура	Фізичні дані
63		4,80 м.ч.
64		4,80 м.ч.
65		65°C
66		4,60 м.ч.
67		4,60 м.ч.

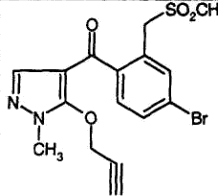
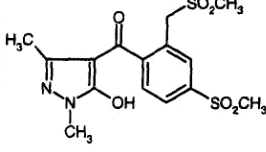
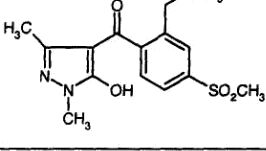
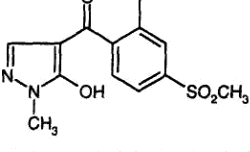
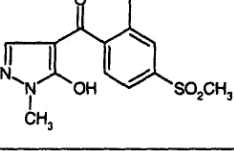
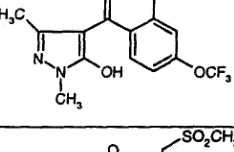
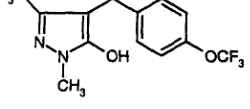
Прикл. №	Структура	Фізичні дані
73		3,79 м.ч.
74		81 °C
75		3,80 м.ч.
76		208 °C
77		4,0/4,2 м.ч.
78		4,50 м.ч.

Прикл. №	Структура	Фізичні дані
79		3,90 м.ч.
80		4,60 м.ч.
81		44 °C
82		4,61 м.ч.
83		169 °C

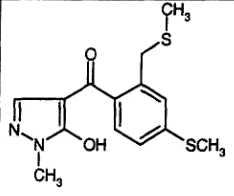
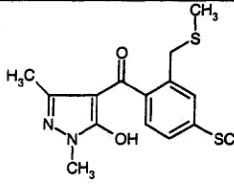
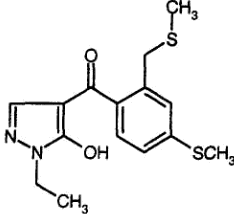
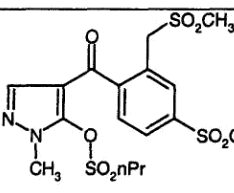
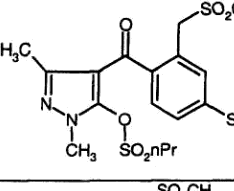
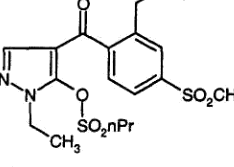
Прикл. №	Структура	Фізичні дані
84		51 °C
85		4,60 м.ч.
86		3,90 м.ч.
87		92 °C
88		180 °C

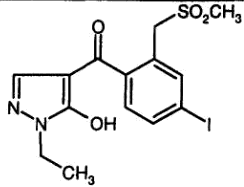
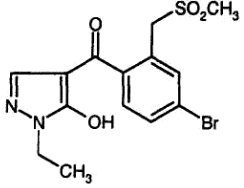
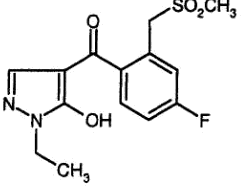
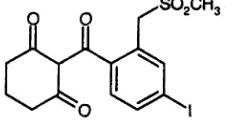
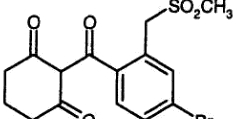
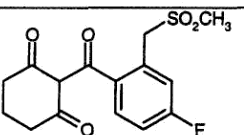
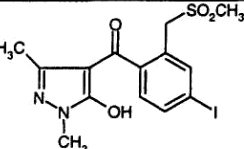
Прикл. №	Структура	Фізичні дані
89		201 °C
90		4,59 м.ч.
91		
92		
93		
94		

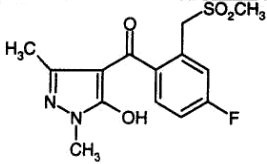
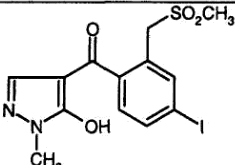
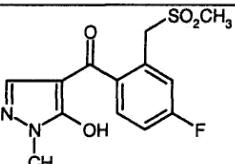
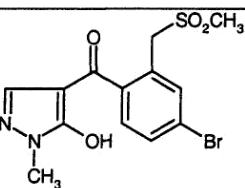
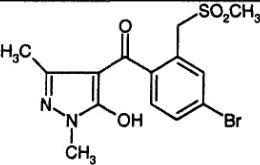
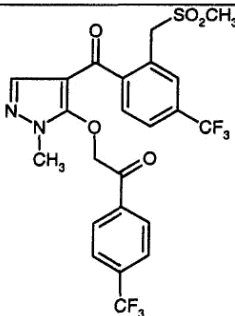
Прикл. №	Структура	Фізичні дані
95		100 °C
96		85 °C
97		186°C
98		4,65 м.ч.
99		
100		

Прикл. №	Структура	Фізичні дані
101		4,47 м.ч.
102		
103		
104		
105		
106		
107		

Прикл. №	Структура	Фізичні дані
108		
109		
110		
111		
112		4,80 м.ч.
113		
114		

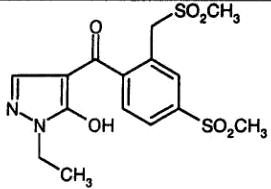
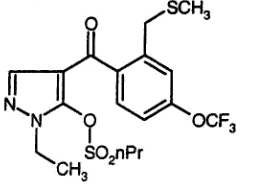
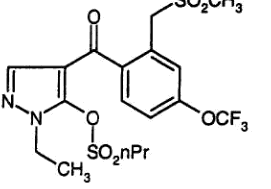
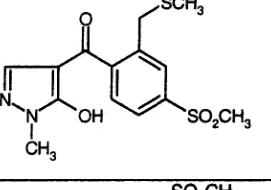
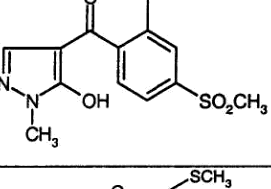
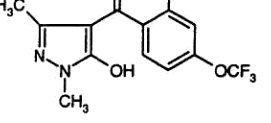
Прикл. №	Структура	Фізичні дані
115		
116		
117		
118		
119		
120		

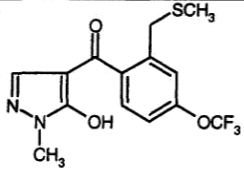
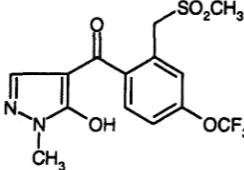
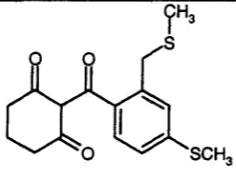
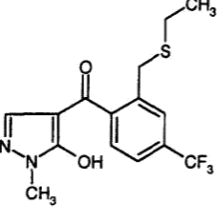
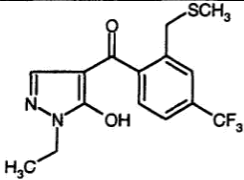
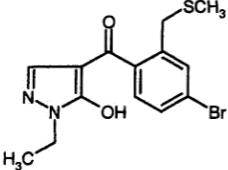
Прикл. №	Структура	Фізичні дані
121		
122		
123		
124		
125		
126		
127		

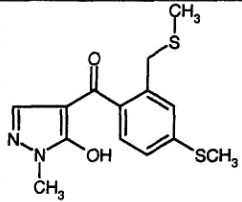
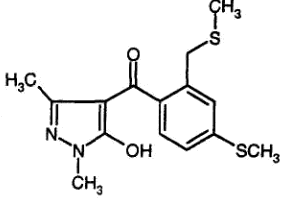
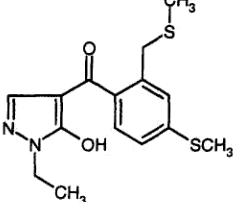
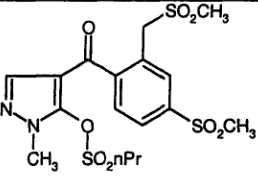
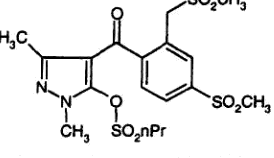
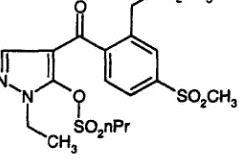
Прикл. №	Структура	Фізичні дані
128		
129		
130		
131		
132		
133		

Прикл. №	Структура	Фізичні дані
134		
135		
136		
137		

Прикл. №	Структура	Фізичні дані
138		
139		
140		
141		
142		
143		

Прикл. №	Структура	Фізичні дані
144		
145		
146		
147		
148		
149		

Прикл. №	Структура	Фізичні дані
150		
151		
152		
153		
154		
155		

Прикл. №	Структура	Фізичні дані
156		
157		
158		
159		
160		
161		

Прикл. №	Структура	Фізичні дані
162		
163		
164		
165		
166		
167		
168		

Примітка до колонки "Фізичні дані" в таблицях 1 та 2: в ній вказані значення logP, точка плавлення або характерний ЯМР-сигнал.

Зазначені в таблицях значення logP визначають відповідно до інструкцій [Європ. Співтовариства 79/831, V. A8], шляхом високопродуктивної рідинної хроматографії на фазоінверсній колоні (3 18). Температура: 43°C.

(а) Елюенти для визначення в кислому середовищі: 0,1% водний розчин фосфорної кислота, ацетонітрил; лінійний градієнт від 10% до 90% ацетонітрилу - відповідні результати вимірювання наведені в таблиці 1 під літерою ^{a)}.

(б) Елюенти для визначення в нейтральному середовищі: 0,01-молярний водний фосфатний буферний розчин, ацетонітрил; лінійний градієнт від 10% до 90% ацетонітрилу - відповідні результати вимірювання наведені в таблиці 1 під літерою ^{b)}.

Калібрування здійснюють за допомогою нерозгалужених алкан-2-онів (з 3-16 атомами вуглецю), значення logP яких відомі (визначення значень logP на основі часу здатності до утримання за допомогою лінійної інтерполяції між двома сусідніми алканонами).

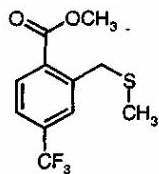
Значення лямбда-макс визначають за допомогою Уф-спектрів від 200 до 400нм у максимумах хроматографічних сигналів.

Визначення зазначених у таблицях точок плавлення здійснюють звичайними лабораторними способами за допомогою приладу фірми [Buchi, Melting Point B-545], у трубках для визначення точки плавлення. Точка плавлення вказується в °C.

Визначення даних ¹H-ЯМР здійснюють на 300Мгц-приладі, як розчинник застосовують CDCl₃. Вказують характерний сигнал групи CH₂ між центральним фенільним кільцем та залишком -S(O)_nR.

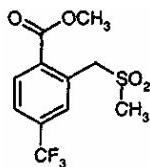
Вихідні речовини Формули (II):

Приклад (II-1) - стадія 1



Суміш з 15г (50,5ммоль) метилового естеру 2-бромметил-4-трифторметил-бензойної кислоти, 4,24г (60,6ммоль) метилмеркаптиду натрію та 100мл ацетонітрилу при перемішуванні кип'ятять зі зворотним холодильником протягом 90 хвилин. Потім суміш відсмоктують через фриту із силікагелем та додатково промивають петролейним етером, розчинник ретельно відганяють від фільтрату при пониженому тиску.

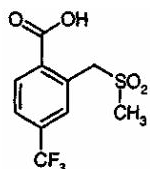
Одержують 12г (90% від теор.) метилового естеру 2-метилтіометил-4-трифторметилбензойної кислоти.
Стадія 2



12,0г (45,45ммоль) метилового естеру 2-метилтіометил-4-трифторметил-бензойної кислоти поміщають у 150мл оцтової кислоти, потім при перемішуванні по краплях при кімнатній температурі додають 10,2г 35%-ного водяного розчину гідропероксиду (0,10моль H_2O_2). Після цього суміш при перемішуванні нагрівають до 100°C протягом 90 хвилин, після цього її наливають на приблизно подвійну кількість льоду. Одержаний при цьому кристалічний продукт виділяють шляхом відсмоктування.

Одержують 9,1г (68% від теор.) метилового естеру 2-метилсульфонілметил-4-трифторметилбензойної кислоти.

Стадія 3



Суміш з 9,0г (30,4ммоль) метилового естеру 2-метилсульфонілметил-4-трифторметилбензойної кислоти, 50мл 40%-ного водного розчину натрієвого лугу та 50мл води нагрівають до 90°C протягом 60 хвилин. Після охолодження розбавляють водою приблизно до подвійного об'єму, підкисляють концентрованою соляною кислотою та одержаний кристалічний продукт виділяють шляхом відсмоктування.

Одержують 7,15г (83% від теор.) 2-метилсульфонілметил-4-трифторметил-бензойної кислоти.

Приклади застосування:

Приклад А

Обробка до сходження

Розчинник: 5ваг.частин ацетону,

Емульгатор: 2ваг.частини алкіларилгліколевого етеру

Для одержання необхідної композиції активних речовин 1 вагову частину активної речовини перемішують із вказаною кількістю розчинника, додають вказану кількість емульгатора, концентрат розріджують до необхідної концентрації водою.

Насіння рослин висівають ґрунт за нормальних умов. Через 24 години ґрунт обприскують композицією активної речовини так, що на одиницю поверхні наносять бажану кількість активної речовини. При цьому концентрацію активних речовин у аерозолі для обприскування вибирають таким чином, що 1000л води на гектар поверхні ґрунту містять бажану кількість активної речовини.

Через три тижні визначають ступінь пошкодження в % у порівнянні з розвитком рослин необробленої контрольної групи. При цьому

0% означає ніякого ефекту (як в необробленій контрольній групі рослин)

100% означає повне знищення.

В цьому дослідженні сполуки з прикладів одержання 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 та 23 поряд з високою сумісністю з культурними рослинами, такими як, наприклад, кукурудза та соя, проявляють також високу активність у боротьбі з бур'янами.

Приклад В

Обробка після сходження

Розчинник: 5ваг.частин ацетону,

Емульгатор: 1ваг.частини алкіларилгліколевого етеру

Для одержання необхідної композиції активних речовин 1 вагову частину активної речовини перемішують із вказаною кількістю розчинника, додають вказану кількість емульгатора, концентрат розріджують до необхідної концентрації водою.

Рослини, що досягли висоти від 5 до 15см, обприскують композицією активних речовин так, що бажану кількість активної речовини наносять на одиницю поверхні. При цьому концентрацію активних речовин у аерозолі для обприскування вибирають таким чином, що 1000л води на гектар поверхні ґрунту містять бажану кількість активної речовини.

Через три тижні визначають ступінь пошкодження в % у порівнянні з розвитком рослин необробленої контрольної групи. При цьому

0% означає ніякого ефекту (як в необробленій контрольній групі рослин)

100% означає повне знищення.

В цьому дослідженні сполуки з прикладів одержання 1, 2, 3, 5, 18, 19, 20 та 23 поряд з високою сумісністю з культурними рослинами, такими як, наприклад, кукурудза та пшениця, проявляють також високу активність у боротьбі з бур'янами.