



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37219 (13) C2

(51) 7 C07D249/12, A01N43/54,  
A01N43/653МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД(54) 2-[(4-ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ-ФЕНОКСИМЕТИЛ)ФЕНОКСИ]-АЛКАНОАТИ, ГЕРБИЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ,  
СПОСІБ БОРОТЬБИ З НЕБАЖАНОЮ РОСЛИННІСТЮ

(21) 95038232

(22) 25.08.1993

(24) 15.05.2001

(31) 935 601

(32) 26.08.1992

(33) US

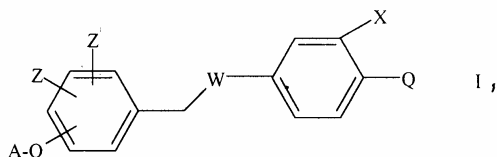
(86) PCT/US93/07837, 25.08.1993

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Теодорідіс Джордж (US)

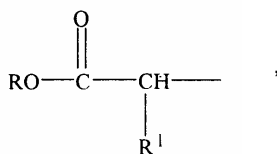
(73) ФМК КОРПОРЕЙШН (US)

(56) US 5084085.

(57) 1. 2-[(4-гетероцикл-феноксиметил)фенокси]-  
алканоаты общей формулы I:

Q - представляет собой 4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5/1H/-он-1-ил или 1-метил-6-трифторметил-2,4-/1H,3H/-пиримидиндион-3-ил;

A - группа формулы:

где R<sup>1</sup> - водород или метил;R - водород, низший алкил, незамещенный или замещенный хлором, или группа -(CHR<sup>2</sup> - CH<sub>2</sub> - O)<sub>n</sub> R<sup>3</sup>,где - R<sup>2</sup> - водород или метил,R<sup>3</sup> - низший алкил,

n - целое число 1 или 2;

X - водород, метил, фтор или хлор;

W - кислород или сера;

Z - водород, фтор, хлор, бром, низший алкил или метокси-группа;

Z' - водород, фтор или хлор, или

Z и Z', взятые вместе, могут представлять собой - /CH<sub>2</sub>/<sub>4</sub> - для образования тетрагидронафтильной группы.2. Соединение по п.1, **отличающееся** тем, что X означает водород, фтор или хлор и Z - водород, хлор или низший алкил.3. Соединение по п. 2, **отличающееся** тем, что R - низший алкил, незамещенный или замещенный хлором, или группа -(CHR<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-R<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> - метил,

Z - находится в положении 4,

Z' - водород или хлор в положении 3,

группа A-O - находится в положении 2-фенильного кольца.

4. Соединение по п.3, **отличающееся** тем, что Q представляет собой 4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5/1H/-он-1-ил, R - метил или группа формулы CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- и X - фтор.5. Соединение по п.4, **отличающееся** тем, что W является кислородом, Z' - водородом.6. Соединение по п.5, **отличающееся** тем, что R представляет собой метил, Z - этил.7. Соединение по п.5, **отличающееся** тем, что R представляет собой метил, Z - 2-метиламин.8. Соединение по п. 5, **отличающееся** тем, что каждый из R и Z означает метил.9. Соединение по п.5, **отличающееся** тем, что R представляет собой метил и Z - хлор.10. Соединение по п.5, **отличающееся** тем, что R представляет собой 2-/2-метоксиэтокси/этил и Z - метил.11. Соединение по п. 4, **отличающееся** тем, что каждый из R и Z является метилом, W представляет собой серу и Z' представляет собой водород.12. Соединение по п. 3, **отличающееся** тем, что Q представляет собой 1-метил-6-трифторметил-2,4-/1H,3H/-пиримидиндион-3-ил, R представляет собой метил, 2,2,2-трихлорэтил или CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, W является кислородом, X представляет собой водород или фтор и Z' - водород.13. Соединение по п. 12, **отличающееся** тем, что каждый из R и Z является метилом, X - водородом.14. Соединение по п. 12, **отличающееся** тем, что R представляет собой метил, X - водород и Z- этил.15. Соединение по п. 12, **отличающееся** тем, что каждый из R и Z представляет собой метил, X - фтор.16. Соединение по п. 12, **отличающееся** тем, что R представляет собой метил, X - фтор, Z - этил.17. Соединение по п. 12, **отличающееся** тем, что R представляет собой 2,2,2-трихлорэтил, X - водород, Z - метил.18. Соединение по п. 12, **отличающееся** тем, что R представляет собой 2,2,2-трихлорэтил, X - водород, Z - этил.

20. Способ борьбы с нежелательной растительностью путем обработки локуса, где произрастает нежелательная растительность или ожидается ее произрастание, гербицидной композицией на основе производного феноксиалканоата, **отличающийся** тем, что в качестве композиции используют композицию по п. 19 в эффективном количестве.

O=C1C(=O)N(C1c2ccccc2)C3=CC=C(C=C3)COCc4ccc(cc4)Xn

I

$$\text{RO} - \overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}} - \underset{\text{R}}{\text{CH}} -$$

Q представляет собой 4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил, 3,4,5,6-тетрагидрофталимид-1-ил, 1-(1-имидазолин-2,4-дион-3-ил, 1,4-дигидро-4-(3-фторпропил)-5Н-тетразол-5-он-1-ил, 3-хлор-4,5,6, 7-тетрагидроиндазол-2-ил, 4-метил-1,2,4-триазин-3,5-дион-2-ил, 8-тиа-1,6-диазабцикло-[4.3.0]нонан-7-он-9-ил иминогруппу, или 1-метил-6-трифторметил-2,4-(1H,3H)-пиримидиндион-3-ил;

R представляет собой водород, M, низший алкил, циклоалкил, низший алкенил или низший алкинил, каждый необязательно замещенный одним или несколькими атомами хлора или фтора, или  $-\text{[CHR}^7\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{O]}_n\text{R}^8$ ;

R<sup>1</sup> представляет собой водород или метил,

R<sup>n</sup> представляет собой -OR или аминогруппу, фениламиногруппу, низшую алкиламиногруппу, низшую алкениламиногруппу, низшую алкоксиаминогруппу, цианогруппу или (низший алкил)-, (низший галогеналкил)- или фенилсульфониламиногруппу формулы -N(низший алкил) SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup> или NHSO<sub>2</sub>R<sup>9</sup>;

R<sup>7</sup> представляет собой H или CH<sub>3</sub>;

R<sup>8</sup> представляет собой низший алкил;

R<sup>9</sup> представляет собой низший алкил, низший галогеналкил или фенил;

X представляет собой водород, метил, фтор или хлор;

Y представляет собой водород;

W представляет собой кислород или серу;

Z представляет собой водород, фтор, хлор, бром, низший алкил или метоксигруппу;

Z<sup>1</sup> представляет собой водород, фтор или хлор;

Z и Z<sup>1</sup>, взятые вместе, могут представлять собой -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- для образования тетрагидронафтильной частицы;

m равен 0-2, и n равен 1-6;

M представляет собой натрий, калий или аммоний; и

группа АО- может присутствовать в положении 2,3 или 4-фенильного кольца.

Предпочтительными являются те соединения, в которых Q представляет собой 4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил или 1-метил-6-трифторметил-2,4-(1H,3H)-пиримидиндион-3-ил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR, X представляет собой водород, фтор или хлор; и Z представляет собой водород, хлор или низший алкил.

Особенно предпочтительными являются соединения, в которых Q представляет собой 4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-(1H)-он-1-ил или 1-метил-6-трифторметил-2,4-(1H,3H)-пиримидиндион-3-ил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR, R является низшим алкилом, низшим хлоралкилом или  $-\text{[CHR}^7\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{O]}_n\text{R}^8$ ; R<sup>7</sup> представляет собой водород или метил; R<sup>1</sup> представляет собой метил, X представляет собой водород, фтор или хлор; Y представляет собой водород; Z представляет собой водород, хлор или низший алкил в положении 4; Z<sup>1</sup> представляет собой водород или хлор в положении 3; m равен 0 или 1, и n равен 1-3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца.

Конкретно, предпочтительные соединения включают следующие соединения:

соединения, в которых Q представляет собой 4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил; R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR, R представляет собой метил или CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)-O-(CH<sub>2</sub>)-; W представляет собой кислород или серу; X представляет собой фтор; Z представляет собой водород, хлор или низший алкил в положении 4; Z<sup>1</sup> представляет

собой водород или хлор в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединения, в которых Q представляет собой 4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил; R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR, R представляет собой метил или CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)-O-(CH<sub>2</sub>)-; W представляет собой кислород; X представляет собой фтор; Y представляет собой водород; Z представляет собой водород, хлор или низший алкил в положении 4; Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединение, в котором Q представляет собой 4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил; R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR; R представляет собой метил; W является кислородом, X представляет собой фтор, Y представляет собой водород; Z представляет собой этил в положении 4, и Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединение, в котором Q представляет собой 4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил; R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR; R представляет собой метил, W представляет собой кислород, X представляет собой фтор, Y представляет собой водород; Z представляет собой 2-метилэтил в положении 4, и Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединение, в котором Q представляет собой 4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил; R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR; R представляет собой метил; W представляет собой кислород, X представляет собой фтор, Y представляет собой водород; Z представляет собой метил в положении 4, и Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединение, в котором Q представляет собой 4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил; R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR; R представляет собой метил, W представляет собой кислород, X представляет собой фтор, Y представляет собой водород; Z представляет собой хлор в положении 4, и Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединение, в котором Q представляет собой 4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил; R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR; R представляет собой 2-(2-метоксиэтокси)этил, W представляет собой кислород, X представляет собой фтор, Y представляет собой водород; Z представляет собой метил в положении 4, и Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединение, в котором Q представляет собой 4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил; R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR; R представляет

собой метил, W представляет собой серу, X представляет собой фтор, Y представляет собой водород; Z представляет собой метил в положении 4; и Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединения, в которых Q представляет собой 1-метил-6-трифторметил-2,4-(1H,3H)-пиримидиндион-3-ил; R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR; R представляет собой метил, 2,2,2-трихлорэтил или CH<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; W представляет собой кислород; X представляет собой водород или фтор; Y представляет собой водород; Z представляет собой водород, хлор или низший алкил в положении 4; Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединение, в котором Q представляет собой 1-метил-6-трифторметил-2,4-(1H,3H)-пиримидиндион-3-ил, R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR; R представляет собой метил, W представляет собой кислород, X представляет собой водород, Y представляет собой водород; Z представляет собой метил в положении 4; и Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединение, в котором Q представляет собой 1-метил-6-трифторметил-2,4-(1H,3H)-пиримидиндион-3-ил, R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR; R представляет собой метил, W представляет собой кислород, X представляет собой водород, Y представляет собой водород; Z представляет собой этил в положении 4; и Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединение, в котором Q представляет собой 1-метил-6-трифторметил-2,4-(1H,3H)-пиримидиндион-3-ил, R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR; R представляет собой

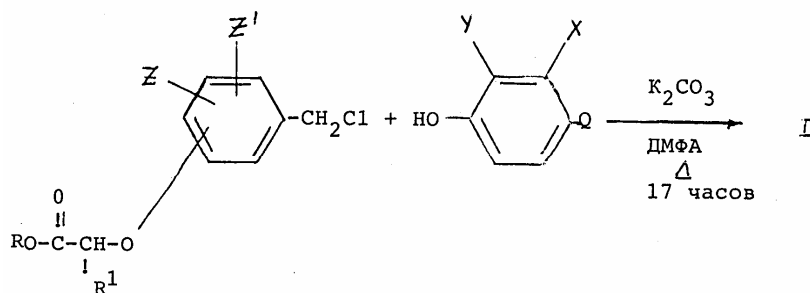
метил; W представляет собой кислород, X представляет собой фтор, Y представляет собой водород; Z представляет собой метил в положении 4; и Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединение, в котором Q представляет собой 1-метил-6-трифторметил-2,4-(1H,3H)-пиримидиндион-3-ил, R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR; R представляет собой метил, W представляет собой кислород, X представляет собой фтор, Y представляет собой водород; Z представляет собой этил в положении 4; и Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединение, в котором Q представляет собой 1-метил-6-трифторметил-2,4-(1H,3H)-пиримидиндион-3-ил, R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR; R представляет собой 2,2,2-трихлорэтил, W представляет собой кислород, X представляет собой водород, Y представляет собой водород; Z представляет собой метил в положении 4; и Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца;

соединение, в котором Q представляет собой 1-метил-6-трифторметил-2,4-(1H,3H)-пиримидиндион-3-ил, R<sup>1</sup> представляет собой метил; R<sup>n</sup> представляет собой -OR; R представляет собой 2,2,2-трихлорэтил, W представляет собой кислород, X представляет собой водород, Y представляет собой водород; Z представляет собой этил в положении 4; и Z<sup>1</sup> представляет собой водород в положении 3; и группа АО- находится в положении 2 фенильного кольца.

Многие соединения настоящего изобретения получают по следующей реакции:



Подходящим образом замещенный метил-2-(хлорметилфенокси)-алканоат и подходящим образом замещенный 4-(замещенный гетероцикл)-фенол нагревают в N,N-диметилформамиде при 80°C в присутствии, по крайней мере, молярного эквивалента карбоната калия. Обычно реакцию проводят в течение ночи. Получение соответствующей кислоты (R=H) осуществляют посредством гидролиза сложного эфира водным раствором

гидроксида натрия, и затем подкисляют продукт соляной кислотой. Для соединений, в которых R представляет собой 2-(2-метоксиэтокси)этил, используют переэстерификацию метилового эфира 2-(2-метоксиэтокси)этанолом в присутствии изопропоксида титана (IV).

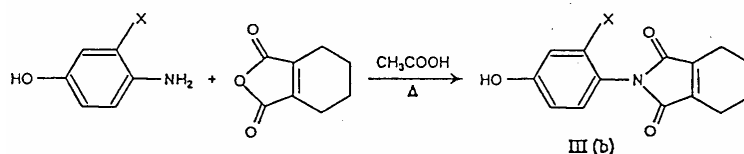
Промежуточные соединения получают в соответствии с приведенными далее схемами реакций.



Чтобы получить соединения изобретения, в которых Q представляет собой 4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил, 3-галоген-4-фторнитробензол вводят во взаимодействие с гидразином в изопропанол при кипячении с обратным холодильником, получая соответствующий 2-галоген-4-нитрофенилгидразин (VI). Взаимодействие VI с пировиноградной кислотой в этаноле и воде дает 2-галоген-4-нитрофенилгидразон пировиноградной кислоты (VII). Получение триазинонового кольца осуществляют путем кипячения с обратным холодильником VII с дифенилфосфорилазидом и триэтиламином в толуоле, получая 1-(2-галоген-4-нитрофенил)-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он (VIII).

Затем во взаимодействие с VIII и карбонатом калия вводят хлордиформетан, осуществляя взаимодействие в 1-метил-2-пирролидиноне при нагревании смеси при 120°C, и получая 1-(2-галоген-4-нитрофенил)-4-диформетил-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он (IX). Гидрирование IX в этаноле с использованием оксида платины в качестве катализатора дает 1-(4-амино-2-галогенфенил)-4,5-дигидро-4-диформетил-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он (X). Получение промежуточного соединения III (a) завершается взаимодействием X с нитритом натрия в серной кислоте и затем с сульфатом меди (II) в присутствии сульфата железа (II) в смеси воды и ксилолов.

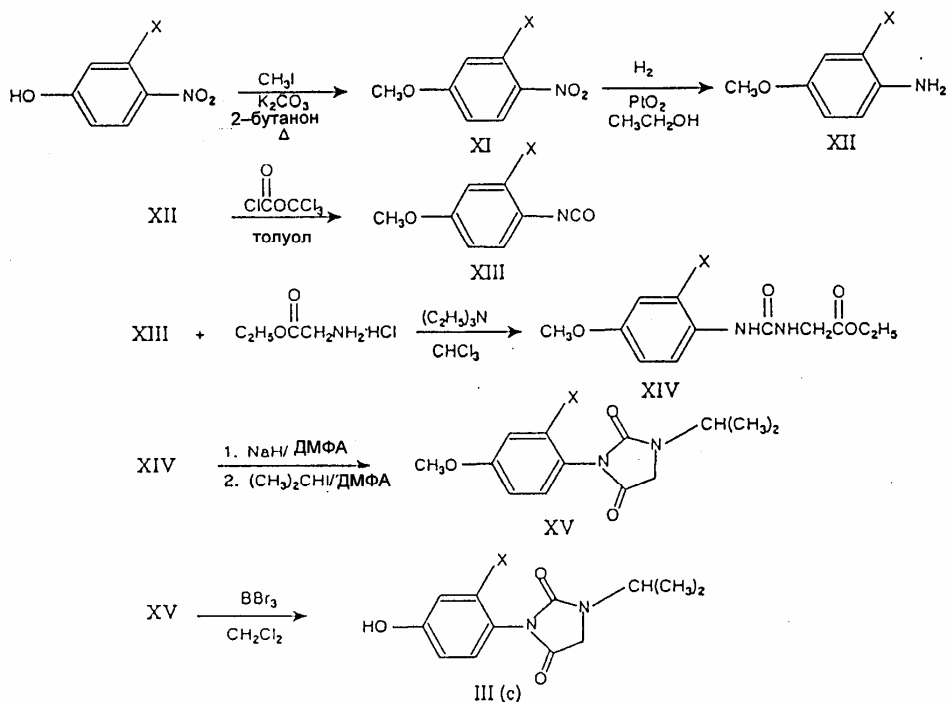
Схема С



Чтобы получить тетрагидрофталимидзамещенное промежуточное соединение III(b), подходящим образом замещенный 4-аминофенол кипятят с обрат-

ным холодильником с тетрагидрофталевым ангидридом, получая соответствующий N-(4-гидроксизамещенный фенил)тетрагидрофталимид.

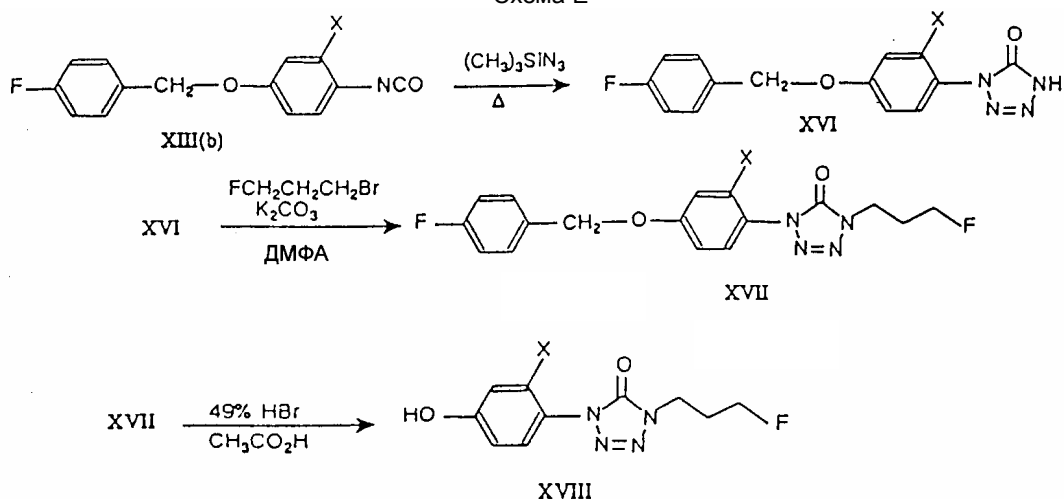
Схема D



Соответствующим образом замещенный 4-нитрофенол нагревают с метилиодидом в присутствии карбоната калия в 2-бутаноне для получения соответствующего замещенного 4-нитроанизола (XI). Соединение XI гидрируют над оксидом платины, получая замещенный 4-метоксианилин (XII). Взаимодействием XII с трихлорметилхлорформиатом получают соответствующий замещенный 4-метоксифенилизотиоцианат (XIII). Взаимодействие этого изоцианата с гидрохло-

ридом этилового эфира глицина и триэтиламином в хлороформе дает N-(4-метоксизамещенный)фенил-N<sup>1</sup>-этоксикарбонилметилмочевину (XIV). После этого XIV вводят во взаимодействие с гидридом натрия и затем - с 2-иодпропаном, получая в конечном счете 1-(1-метилэтил)-3-(4-(метоксизамещенный фенил)имидазолидин-2,4-дион (XV). Отщепление метоксигруппы от XV трибромидом бора дает промежуточное соединение III(c).

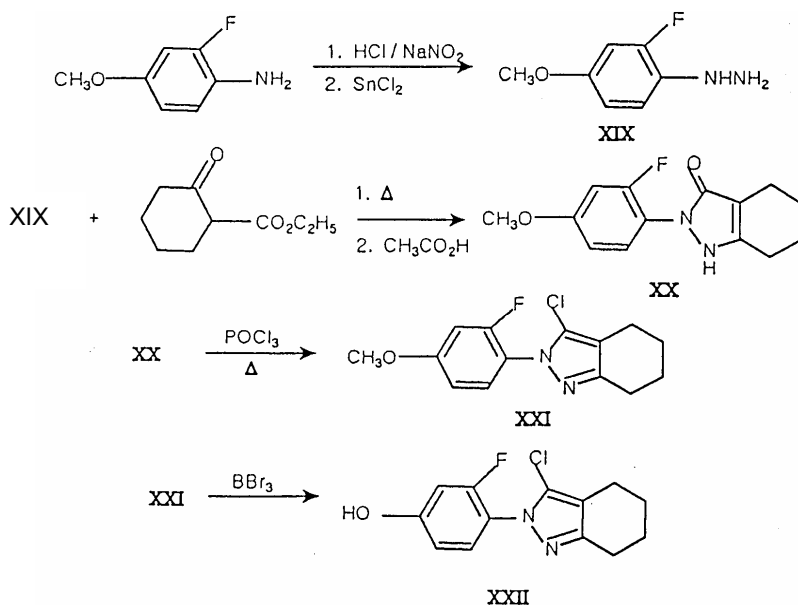
## Схема E



Подходящим образом замещенный фенилизотиоцианат /XIII(b)/ получают по первым трем стадиям схемы D и, осуществляя затем взаимодействие с триметилсилилазидом, и получают соответствующим образом замещенный тетразолинон с замещенным фенилом (XVI). После этого тетразолинон алкилируют в положение 4 1-бром-3-

фторпропаном, чтобы получить 3-(замещенное фторпропилон)-соединение (XVII), причем защитную фторбензильную группу в положении 4 удаляют 49% бромистоводородной кислотой в уксусной кислоте, получая нужное гидроксизамещенное промежуточное соединение (XVIII).

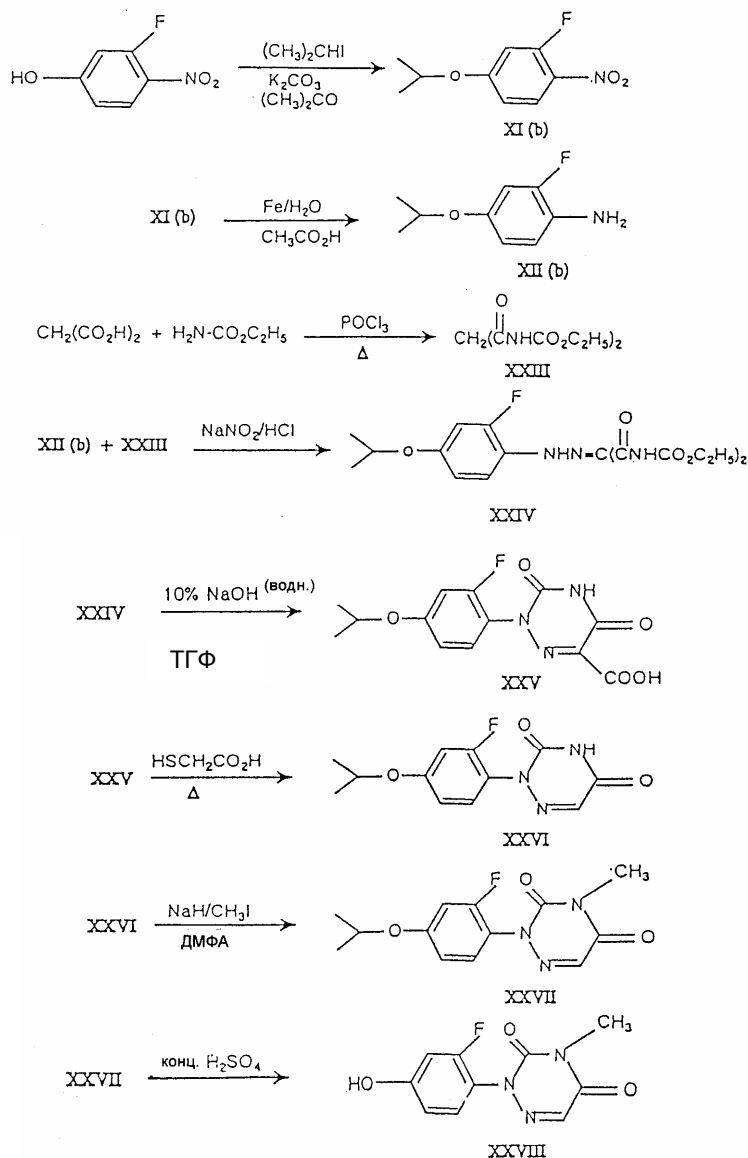
## Схема F



Диазониевую соль 2-фтор-4-метоксианилина получают, используя нитрит натрия и соляную кислоту и осуществляя затем восстановление *in situ* хлоридом олова (II), чтобы получить соответственно замещенный фенилгидразин (XIX). Взаимодействие этого гидразина с этил-2-циклогексанонкарбоксилатом и последующее нагревание продукта в присутствии уксусной кислоты дает смесь 2-(2-фтор-4-метоксифенил)-4,5,6,7-тет-

рагидро-1H-индазол-3-она (XX) и 2-фтор-4-метоксифенилгидразона 2-циклогексанонкарбоновой кислоты. Эту смесь нагревают в оксихлориде фосфора, получая 3-хлор-2-(2-фтор-4-метоксифенил)-4,5,6,7-тетрагидроиндазол (XXI), от которого затем трибромидом бора отщепляют защитную группу, чтобы получить нужный 3-хлор-2-(2-фтор-4-гидроксифенил)-4,5,6,7-тетрагидроиндазол (XXII).

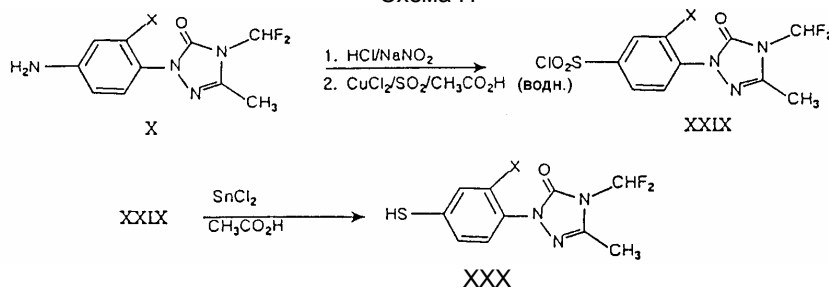
## Схема G



Эстерификацией 3-фтор-4-нитрофенола изопропилиодидом в присутствии карбоната калия получают 2-фтор-4-изопроксинитробензол /XI(b)/, который восстанавливают до 2-фтор-4-изопроксанилина /XII(b)/ железом в уксусной кислоте. Малоновую кислоту вводят во взаимодействие с уретаном (этилкарбаматом) в оксихлориде фосфора с образованием малонилдиуретана (XXIII). Взаимодействие XII(b) и XXIII осуществляют с нитритом натрия и соляной кислотой, получая 2-(4-изопроксокси-2-фторфенил)-гидразонмалонилдиуретан (XXIV), который циклизуют гидроксидом натрия до

соответствующего 2-(замещенный фенил)-1, 2,4 триазин-3,5-дион-6-карбоновой кислоты (XXV). Декарбоксилирование XXV тиогликолевой кислотой и нагревание дают XXVI, который затем метилируют в положение 4 гидридом натрия и метилиодидом, получая соответствующий 2-(замещенный фенил)-4-метил-1,2,4-триазин-3,5-дион (XXVII). На конечной стадии защитную изопропильную группу отщепляют от молекулы концентрированной серной кислотой, получая нужное гидроксизамещенное промежуточное соединение (XXVIII).

## Схема H

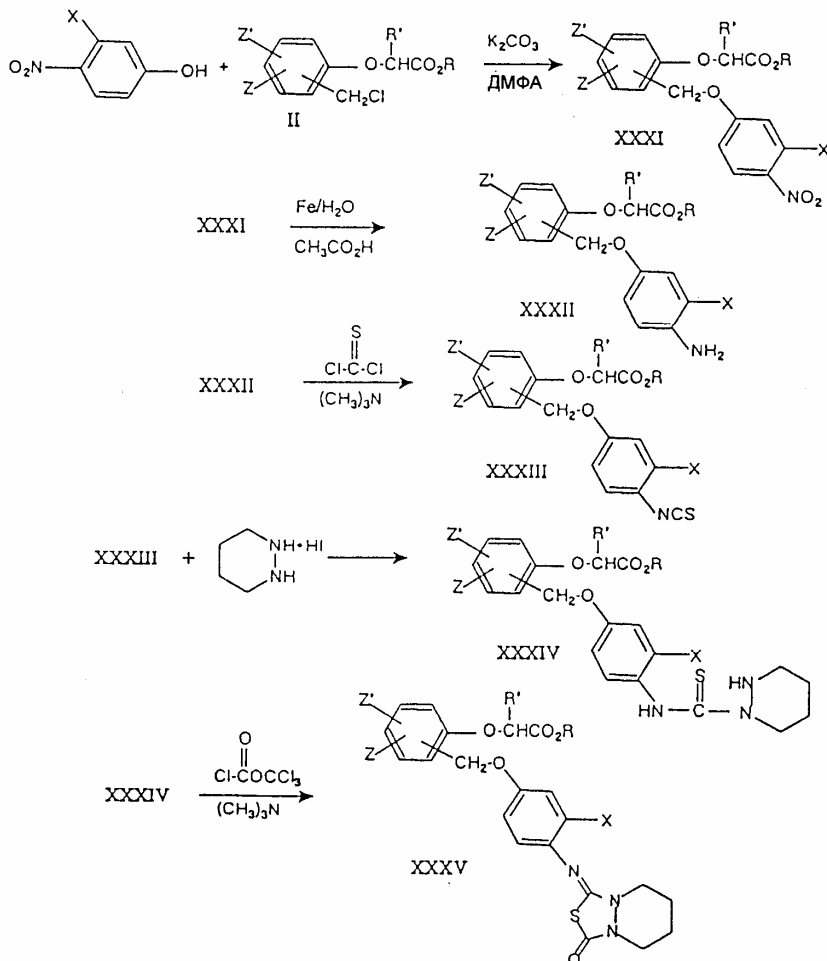




Получение меркаптоаналога промежуточного соединения III(a) начинают с промежуточного соединения X, которое превращают в соответствующую диазониевую соль. Соединение диазония сразу же вводят во взаимодействие с хлоридом меди (II) и диоксидом серы в водной уксусной кислоте, получая соответствующий замещенный фе-

нилсульфонилхлорид (XXIX). Восстановление сульфонилхлоридной части до тиол-группы осуществляют, используя хлорид олова (II) в уксусной кислоте, получая в итоге, например, 4-(4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фтортиофенол (XXX) - нужное промежуточное соединение.

Схема I



В отличие от получения других гербицидных соединений с замещенными гетероциклами настоящего изобретения, когда конечной стадией для образования гербицида является взаимодействие II и III, при получении соединений, в которых Q представляет собой 8-тиа-1,6-дизабикло[4.3.0]нонан-7-он-9-илиминогруппу, сначала взаимодействуют II и III с образованием промежуточного соединения, предшествующего образованию гетероцикла. Так, II взаимодействует с 3-фтор-4-нитрофенолом в N,N-диметилформамиде в присутствии карбоната калия, давая 2-(4-нитрофеноксиметилфенокси)алканоеат (XXXI). Восстановление XXXI железом и водой в уксусной кислоте приводит к образованию соответствующего аминсоединения (XXXII), которое затем превращают в изоцианат (XXXIII) тиофосгеном и триэтиламин. Затем во взаимодействие вводят моногидроид пергидропиридазина и XXXIII, образуя 2-(4-пергидропиридазин-1-илтиокарбониламинофеноксиметилфенокси)-алканоеат (XXXIV). Циклизация XXXIV с использованием трихлорметилхлорформата и триэтиламина дает на вы-

ходе, например, метил-2-[2-[4-(8-тиа-1,6-дизабикло[4.3.0]нонан-7-он-9-ил мино)-3-фторфенокси-метил]-5-метилфенокси]пропионат (XXXV) - нужное гербицидное соединение.

Подобным образом, соединения, в которых Q представляет собой 1-метил-6-трифторметил-2,4-пиримидиндион-3-ил, могут быть получены по способу на схеме I через получение XXXII. Затем соединение XXXII превращают в изоцианат, заменяя тиофосген фосгеном, и изоцианат вводят во взаимодействие с этил-3-амино-4,4,4-трифтор-2-бутеноатом, и получают на выходе нужное гербицидное соединение.

В настоящем описании "низший алкил" содержит от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно - от 1 до 4, "низший алкенил" или "низший алкинил" содержит от 2 до 6 атомов углерода, предпочтительно - от 2 до 4, "циклоалкил" содержит от 3 до 6 атомов углерода, и "галоген" или "галоид" означает бром, хлор или фтор, предпочтительно - хлор или фтор.

Ниже приводятся примеры способов получения новых гербицидных соединений настоящего изобретения.

Все ЯМР-спектры приводятся в м.д. в  $\text{CDCl}_3$ , относительно протона.

#### Пример 1.

Метил-2-[2-[4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфенокси]пропионат (соединение 12).

#### Стадия А:

2-фтор-4-нитрофенилгидразон пировиноградной кислоты.

Перемешивают густую смесь 21,6 г (0,126 моль) влажного 2-фтор-4-нитрофенилгидразина в 100 мл этанола и 11,27 г (0,128 моль) пировиноградной кислоты в 20 мл воды. После перемешивания реакционной смеси в течение 20 минут смесь фильтруют и получают 15,5 твердого желтого вещества, т.пл.  $210^\circ\text{C}$  (разложение). ЯМР-спектр продукта согласуется со структурой 2-фтор-4-нитрофенилгидразона пировиноградной кислоты. Эту реакцию повторяют, чтобы получить добавочное количество продукта.

#### Стадия В:

1-(2-фтор-4-нитрофенил)-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он

Смесь 29,62 г (0,123 моль) 2-фтор-4-нитрофенилгидразона пировиноградной кислоты, 12,45 г (0,123 моль) триэтиламина и 33,85 г (0,123 моль) дифенилфосфорилацида в 200 мл толуола медленно нагревают с обратным холодильником до кипения. Кипячение с обратным холодильником продолжают в течение двух часов, в течение которых эта желтая смесь становится оранжевым раствором. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь экстрагируют раствором 17,0 г (0,425 моль) гидроксида натрия в 200 мл воды. Водный экстракт отделяют, и почти полностью нейтрализуют концентрированной соляной кислотой. Прежде чем достигнут точно pH 7, добавляют сухой лед к раствору, завершая нейтрализацию и вызывая выпадение в осадок коричневого твердого вещества. Фильтрация этой смеси дает на выходе 26,15 г 1-(2-фтор-4-нитрофенил)-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-она в виде твердого коричневого вещества, т.пл.  $211-212^\circ\text{C}$ . ЯМР-спектр соответствует предлагаемой формуле.

#### Стадия С:

1-(2-фтор-4-нитрофенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-1,2,4-триазол-5(1H)-он

Смесь 5,0 г (0,025 моль) 1-(2-фтор-4-нитрофенил)-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-она и 29,0 г (0,210 моль) сухого измельченного карбоната калия в 200 мл 1-метил-2-пирролидинона нагревают при  $120^\circ\text{C}$  в течение 30 минут.

В реакционную смесь в течение пяти минут барботируют хлордиформетан. Тонкослойная хроматография реакционной смеси показывает, что реакция не прошла полностью. Поэтому хлордиформетан барботируют в реакционную смесь дополнительно в течение трех минут. Реакционную смесь выливают на лед и затем дважды экстрагируют диэтиловым эфиром. Объединенные экстракты промывают водой, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. Фильтрат упаривают при пониженном давлении, причем в остатке остается темно-коричневое твердое вещество. Это твердое вещество растворяют в 100

мл уксусной кислоты и 5 мл бромистоводородной кислоты и этот раствор кипятят с обратным холодильником в течение одного часа. Эту смесь выливают на лед и затем экстрагируют этилацетатом. Этот экстракт дважды промывают водой, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. Фильтрат упаривают при пониженном давлении, получая в остатке черное масло. Этот остаток загружают в колонку с силикагелем и элюируют смесью метиленхлорида с этилацетатом (97,5:2,5). После объединения содержащих продукт фракций растворители упаривают при пониженном давлении, получая в остатке 4,6 г 1-(2-фтор-4-нитрофенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-она, т.пл.  $72-77^\circ\text{C}$ . ЯМР-спектр согласуется с предложенной формулой.

Эту реакцию повторяют, чтобы получить дополнительное количество 1-(2-фтор-4-нитрофенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-она для последующего синтеза.

#### Стадия D:

1-(2-фтор-4-аминофенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он.

Смесь 24,5 г (0,085 моль) 1-(2-фтор-4-нитрофенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-она и 0,30 г оксида платины в 250 мл абсолютного этанола гидрируют в аппарате Парра (Parr) для гидрогенизации. Рассчитанное количество требуемого водорода подают за 45 минут. Реакционную смесь фильтруют через воронку Бюхнера и фильтрат упаривают при пониженном давлении, получая в остатке темно-коричневое твердое вещество. Этот остаток помещают в колонку с силикагелем и элюируют метиленхлоридом с этилацетатом (75:25). После того, как содержащие продукт фракции объединяют, упаривание растворителей при пониженном давлении дает на выходе 20,1 г 1-(2-фтор-4-аминофенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-она. ЯМР-спектр согласуется с предложенной формулой.

#### Стадия E:

1-(2-фтор-4-гидроксифенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он

Раствор 20,0 г (0,0774 моль) 1-(2-фтор-4-аминофенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-она в 100 мл концентрированной серной кислоты охлаждают до  $15-20^\circ\text{C}$ . К сернокислому раствору постепенно добавляют раствор 5,3 г (0,0774 моль) нитрита натрия в 20 мл воды, поддерживая при этом температуру между  $15$  и  $20^\circ\text{C}$ . Темно-оранжевый раствор перемешивают при этой температуре в течение часа. Раствор затем быстро добавляют к раствору 250 г (1,00 моль) пентагидрата сульфата меди (II) и 2,0 г (0,0072 моль) гептагидрата сульфата железа (II) в 250 мл воды и 250 мл смеси ксилолов. Этот двухфазный раствор кипятят с обратным холодильником в течение одного часа, после чего его охлаждают, и фазы разделяют. Органический слой сушат над безводным сульфатом магния, и фильтруют. Фильтрат упаривают при пониженном давлении, получая коричневое масло. Водный слой экстрагируют этилацетатом, и экстракт сушат над безводным сульфатом магния, а затем фильтруют. Экстракт объединяют с коричневым маслом из ор-

ганической фазы, и растворитель упаривают при пониженном давлении, снова получая в остатке коричневое масло. Это коричневое масло помещают в колонку с силикагелем, и элюируют метиленхлоридом с этилацетатом (90:10). Содержащие продукт фракции объединяют и испаряют растворитель при пониженном давлении, получая 12,17 г 1-(2-фтор-4-гидроксифенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-она, т. пл. 112-114°C. ЯМР-спектр согласуется с предложенной формулой.

Стадия F:

метил-2-(формил-5-метилфенокси)пропионат.

Смесь 6,0 г (0,0441 моль) 4-метилсалицилальдегида, 7,31 г (0,0529 моль) карбоната калия и 8,62 г (0,0529 моль) метил-2-бромпропионата в 50 мл 2-бутанона нагревают при 70°C приблизительно в течение семнадцати часов. Смесь затем фильтруют, и фильтрат упаривают при пониженном давлении, получая в остатке светложелтое масло. Это масло помещают в колонку с силикагелем, и элюируют сначала диэтиловым эфиром с петролевым эфиром (25:75), а затем диэтиловым эфиром. После того, как объединят содержащие продукт фракции и упарят растворители при пониженном давлении, извлекают 8,2 г метил-2-(2-формил-5-метилфенокси)пропионата в виде белого твердого вещества, т.пл. 65-68°C. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предложенной формулой.

Стадия G:

метил-2-(2-гидроксиметил-5-метилфенокси)пропионат

К раствору 7,89 г (0,0355 моль) метил-2-(2-формил-5-метилфенокси)пропионата в 20 мл метанола, охлажденному до 5°C, добавляют раствор 0,10 г (0,0018 моль) метоксида натрия в 20 мл метанола. Поддерживая температуру между 0°C и 5°C, к реакционной смеси добавляют борогидрид натрия за период около 10 минут. Реакционную смесь оставляют нагреваться до температуры окружающей среды и перемешивают при этой температуре в течение двух часов. По окончании этого периода реакционную смесь выливают в 75 мл 0,25 N соляной кислоты. Эту смесь дважды экстрагируют метиленхлоридом. Объединенные экстракты промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. Фильтрат упаривают при пониженном давлении, получая в остатке бесцветное масло. Это масло помещают в колонку с силикагелем, и элюируют сначала метиленхлоридом с этилацетатом (95:5), и затем - теми же растворителями (90:10). После объединения содержащих продукт фракций и упаривания растворителей при пониженном давлении выделяют 5,76 г метил-2-(2-гидроксиметил-5-метилфенокси)пропионата в виде бесцветного масла. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предложенной формулой.

Стадия H:

метил-2-(2-хлорметил-5-метилфенокси)пропионат

Раствор 2,20 г (0,0098 моль) метил-2-(2-гидроксиметил-5-метилфенокси)пропионата в 10 мл сухого метиленхлорида добавляют к бесцветному раствору 1,28 г (0,0108 моль) тионилхлорида и 5 капель пиридина в 10 мл сухого метиленхлорида в

течение 10 минут. Эту смесь кипятят с обратным холодильником в течение одного часа и затем выливают в 50 мл воды. Фазы разделяют и водную фазу экстрагируют три раза метиленхлоридом. Эти экстракты объединяют с органической фазой и затем промывают три раза насыщенным водным раствором бикарбоната натрия и один раз - насыщенным водным раствором хлорида натрия. Органическую фазу затем сушат над безводным сульфатом магния, фильтруют и фильтрат упаривают при пониженном давлении, получая в остатке желтое масло. Это масло помещают в колонку с силикагелем и элюируют метиленхлоридом. После объединения содержащих продукт фракций и упаривания растворителя при пониженном давлении извлекают 2,06 г метил-2-(2-хлорметил-5-метилфенокси)пропионата в виде бесцветного масла. Спектр ЯМР согласуется с предложенной формулой.

Стадия I:

метил-2-[2-[4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфенокси]пропионат

Смесь 0,50 г (0,0019 моль) 1-(2-фтор-4-гидроксифенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-она, 0,39 г (0,0028 моль) безводного карбоната калия и 0,92 г (0,0038 моль) метил-2-(2-хлорметил-5-метилфенокси)пропионата в 20 мл N,N-диметилформамида нагревают при 90°C приблизительно в течение 17 часов. По окончании этого времени смесь выливают на лед и образующуюся в результате смесь экстрагируют этилацетатом. Экстракт промывают водой, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. Фильтрат упаривают при пониженном давлении, получая в остатке оранжевое масло. Это масло помещают в колонку с силикагелем, и элюируют сначала метиленхлоридом, а затем метиленхлоридом с этилацетатом (97,5:2,5). После объединения содержащих продукт фракций и упаривания растворителей при пониженном давлении извлекают 0,82 г 2-[2-[4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфенокси]пропионата в виде желтого масла. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предложенной формулой. ЯМР: 1,60 (д., 3H, J<sub>HH</sub> = 8,0 гц); 2,30 (с., 3H); 2,44 (с., 3H); 3,76 (с., 3H); 4,84 (к., 1H, J<sub>HH</sub> = 8,0 гц); 5,16 (д.д., 2H, J<sub>HH</sub> = 10,0 гц); 6,56 (с., 1H); 6,78-7,32 (м., 6H).

**Пример 2.**

метил-2-[2-[3-фтор-4-(3,4,5,6-тетрагидро-1-фталимидил)фенокси метил]-5-хлорфенокси]пропионат (соединение 27).

Стадия A:

синтез 4-амино-3-фторфенола

К смеси 10,0 г (0,0640 моль) 3-фтор-4-нитрофенола в 100 мл уксусной кислоты и 10 мл воды, нагретой до 50°C, добавляют небольшими порциями порошок железа - 10,0 г (0,179 моль), в течение 35 минут. Реакционную смесь при перемешивании нагревают при 50°C в течение еще трех часов, после чего ее охлаждают и фильтруют. Фильтрат используют на стадии B без дальнейшей очистки.

Стадия B:

N-(2-фтор-4-гидроксифенил)-3,4,5,6-тетрагидрофталимид

Фильтрат со стадии А смешивают с 9,74 г (0,0640 моль) 3,4,5,6-тетрагидрофталевого ангидрида, и смесь кипятят с обратным холодильником приблизительно в течение 64 часов. По окончании этого периода раствор выливают на лед и экстрагируют последовательно этилацетатом и диэтиловым эфиром. Экстракты объединяют, промывают водой, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. Растворители из фильтрата удаляют при пониженном давлении, получая в остатке темно-коричневое масло. Это масло помещают в колонку с силикагелем и элюируют метилхлоридом с этилацетатом (95:5). После объединения содержащих продукт фракций и испарения растворителей при пониженном давлении извлекают 14,71 г N-(2-фтор-4-гидроксифенил)-3,4,5,6-тетрагидрофталимида в виде оранжевого твердого вещества, т.пл. 132-136°C. Спектр ЯМР согласуется с предложенной формулой.

Стадия С:

метил-2-(5-хлор-2-формилфенокси)пропионат

Смесь 22,0 г (0,141 моль) 4-хлорсалициlaldehyde, 30 г (0,22 моль) безводного карбоната калия и 30,0 г (0,184 моль) метил-2-бромпропионата в 120 мл N,N-диметилформамида нагревают при 80°C приблизительно в течение 17 часов. По окончании этого периода реакционную смесь выливают на лед и последовательно экстрагируют диэтиловым эфиром и этилацетатом. Объединенные экстракты промывают водой, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. Затем растворители удаляют при пониженном давлении, получая в остатке 20 г. Этот остаток очищают, помещая его в колонку с силикагелем и элюируя диэтиловым эфиром и петролейным эфиром (25:75). После объединения содержащих продукт фракций и удаления растворителей при пониженном давлении выделяют 6,23 г метил-2-(5-хлор-2-формилфенокси)пропионата в виде желтой жидкости. Подобным образом объединяют и упаривают другие фракции, получая на выходе 1,69 г метил-2-(3-хлор-2-формилфенокси)пропионата в виде желтой жидкости. ЯМР спектры обоих соединений согласуются с предложенной формулой в каждом случае. Эту реакцию повторяют несколько раз.

Стадия D:

метил-2-(5-хлор-2-гидроксиметилфенокси)пропионат

К раствору 0,10 г (0,018 моль) метоксида натрия в 20 мл метанола, который охлажден до 5°C, добавляют раствор 8,0 г метил-2-(5-хлор-2-формилфенокси)пропионата в 20 мл метанола. При поддержании температуры между 0°C и 5°C к этой смеси добавляют 0,50 г (0,013 моль) борогидрида натрия. Такое добавление требует 10 минут, в течение которых выделяется газ. Желтый раствор оставляют нагреваться до комнатной температуры, при которой его перемешивают в течение четырех часов. По окончании этого периода реакционную смесь выливают в 100 мл 0,25 N соляной кислоты. Эту смесь экстрагируют метилхлоридом. Экстракт промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия, сушат над безводным сульфатом магния, и фильтруют. Фильтрат упаривают при пониженном давлении, получая в остатке желтое масло. Это масло помещают в колонку

с силикагелем и элюируют метилхлоридом с этилацетатом (95:5). После объединения содержащих продукт фракций и испарения растворителей при пониженном давлении выделяют 4,42 г метил-2-(5-хлор-2-гидроксиметилфенокси)пропионата в виде оранжевого масла, которое впоследствии отверждается, т.пл. 51-52°C.

Стадия E:

метил-2-(2-хлорметил-5-хлорфенокси)пропионат

По способу примера 1, стадия H, 1,0 г (0,0038 моль) метил-2-(5-хлор-2-гидроксиметилфенокси)пропионата вводят во взаимодействие с 0,5 г (0,0042 моль) тионилхлорида в 20 мл метилхлорида. После очистки выделяют 0,88 г метил-2-(2-хлорметил-5-хлорфенокси)пропионата в виде желтой жидкости. Спектр ЯМР согласуется с предложенной формулой.

Стадия F:

метил-2-[2-[3-фтор-4-(3,4,5,6-тетрагидро-1-фталимидил)феноксиметил]-5-хлорфенокси]пропионат

По способу примера 1, стадия I, 0,50 г (0,0019 моль) N-(2-фтор-4-гидроксифенил)-3,4,5,6-тетрагидрофталимида, 0,88 г (0,0034 моль) метил-2-(2-хлорметил-5-хлорфенокси)пропионата и 0,39 г (0,0028 моль) карбоната калия вводят во взаимодействие в 20 мл 2-бутанона. После очистки выделяют 0,58 г метил-2-[2-[3-фтор-4-(3,4,5,6-тетрагидро-1-фталимидил)феноксиметил]-5-хлорфенокси]пропионата в виде желтого вещества, т.пл. 110-112°C. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предложенной формулой. ЯМР: 1,64 (д., 3H, J<sub>HH</sub>=8 гц); 1,80 (ш.с., 4H); 2,40 (ш.с., 4H); 3,78 (с., 3H); 4,84 (к., 1H, J<sub>HH</sub>=8,0 гц); 5,14 (с., 2H); 6,78-7,38 (м., 6H).

**Пример 3.**

метил-2-[2-[3-фтор-4-1-(1-метилэтил)-имидазолидин-2,4-дион-3-ил феноксиметил]-5-хлорфенокси]пропионат (соединение 44)

Стадия A:

2-фтор-4-метоксифенилизотиоцианат

К раствору 13,75 г (0,0967 моль) 2-фтор-4-метоксианилина в 120 мл толуола добавляют постепенно в течение 30 минут раствор 19,13 г (0,0967 моль) трихлорметилхлорформиата в 30 мл толуола. Во время добавления температура поднимается до 35°C. Реакционную смесь перемешивают, без внешнего нагревания в течение 30 минут и затем кипятят с обратным холодильником приблизительно в течение 17 часов. По окончании этого времени растворитель удаляют отгонкой, получая в остатке 2-фтор-4-метоксифенилизотиоцианат в виде жидкости пурпурного цвета, которую сразу же используют на стадии B.

Стадия B:

N-(2-фтор-4-метоксифенил)-N<sup>1</sup>-этоксикарбонилметилмочевина

Раствор 2-фтор-4-метоксифенилизотиоцианата (предположительно 1,2 г (0,0967 моль) со стадии A), 13,50 г (0,0967 моль) гидрохлорида глицинэтилового эфира в 100 мл хлороформа помещают в колбу и добавляют раствор 9,28 г (0,0967 моль) триэтиламина в 25 мл хлороформа в течение 20 минут. Во время добавления температура поднимается до 38°C. По завершении добавления реакционную смесь перемешивают при температуре

окружающей среды в течение трех часов и затем выливают в смесь гептана и воды. Путем фильтрации от этой смеси отделяют N-2-(2-фтор-4-метоксифенил)-N<sup>1</sup>-этоксикарбонилметилмочевину в виде твердого вещества пурпурного цвета, т.пл. 158-159°C. Органическую фазу фильтрата отделяют, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. Растворитель испаряют из фильтрата при пониженном давлении, получая в остатке твердое пурпурное вещество. Это твердое вещество перекристаллизовывают из этилацетата и петролейного эфира. Перекристаллизованное твердое вещество помещают в колонку с силикагелем и последовательно элюируют метиленхлоридом, метиленхлоридом с этилацетатом (90:10) и, наконец, метиленхлоридом с этилацетатом (75:25). После объединения содержащих продукт фракций и выпаривания растворителей при пониженном давлении извлекают дополнительное количество N-(2-фтор-4-метоксифенил)-N<sup>1</sup>-этоксикарбонилметилмочевины в виде твердого пурпурного вещества, т.пл. 158-159°C. Общий выход N-(2-фтор-4-метоксифенил)-N<sup>1</sup>-этоксикарбонилметилмочевины по массе составляет 17,33 г. Спектры ЯМР этих твердых веществ согласуются с предложенной формулой.

#### Стадия С:

1-(1-метилэтил)-3-(2-фтор-4-метоксифенил)имидазолидин-2,4-дион

Раствор 17,02 г (0,0630 моль) N-(2-фтор-4-метоксифенил)-N<sup>1</sup>-этоксикарбонилметилмочевины в 50 мл N,N-диметилформамида добавляют по каплям к суспензии 2,65 г (0,0662 моль) гидроксида натрия в 30 мл N,N-диметилформамида в течение 20 минут. Во время добавления происходит выделение газа и несколько поднимается температура. Эту смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 45 минут - время, за которое смесь становится гомогенным раствором. К этому раствору добавляют по каплям в течение 15 минут раствор 21,42 г (0,126 моль) 2-йодпропана в 10 мл N,N-диметилформамида. Во время добавления температура поднимается до 38°C. Эту реакционную смесь перемешивают приблизительно в течение 65 часов, затем выливают ее на лед и экстрагируют диэтиловым эфиром. Экстракт дважды промывают водой, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. Фильтрат упаривают при пониженном давлении, получая в остатке оранжевое масло. Это масло помещают в колонку с силикагелем и элюируют последовательно смесями метиленхлорида с этилацетатом 97,5:2,5 и 95:5. После объединения содержащих продукт фракций и упаривания растворителей при пониженном давлении выделяют 5,85 г 1-(1-метилэтил)-3-(2-фтор-4-метоксифенил)имидазолидин-2,4-диона в виде твердого оранжевого вещества, т.пл. 88-90°C.

#### Стадия D:

1-(1-метилэтил)-3-(2-фтор-4-гидроксифенил)имидазолидин-2,4-дион

Охлаждают до -20°C 1М раствор трибромид бора в метиленхлориде (41,6 мл, 0,0416 моль). Поддерживая такую температуру, к реакционной смеси прибавляют раствор 5,55 г (0,0208 моль) 1-(1-метилэтил)-3-(2-фтор-4-метоксифенил)имидазолидин-2,4-диона в 25 мл метиленхлорида в течение восьми минут. Реакционную

смесь оставляют нагреваться до комнатной температуры, при которой смесь перемешивают приблизительно в течение 17 часов. По окончании этого времени реакционную смесь выливают на лед и образующуюся в результате двухфазную смесь фильтруют. Органическую фазу отделяют, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. Фильтрат упаривают при пониженном давлении, получая в остатке черное твердое вещество. Это твердое вещество перекристаллизовывают из этилацетата и петролейного эфира и получают 3,25 г 1-(1-метилэтил)-3-(2-фтор-4-гидроксифенил)-имидазолидин-2,4-диона в виде желтовато-коричневого твердого вещества, т.пл. 190-192°C. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предложенной формулой.

#### Стадия E:

метил-2-[2-[3-фтор-4-[1-(1-метилэтил)имидазолидин-2,4-дион-3-ил]феноксиметил]-5-хлорфеноксил]пропионат

По способу примера 1, стадия 1, 0,60 г (0,0024 моль) 1-(1-метилэтил)-3-(2-фтор-4-гидроксифенил)имидазолидин-2,4-диона, 1,24 г (0,0048 моль) метил-2-(2-хлорметил-5-хлорфеноксил)пропионата (пример 2, стадия E) и 0,5 г (0,0036 моль) карбоната калия вводят во взаимодействие в 25 мл 2-бутанола. После очистки выделяют 1,04 г метил-2-[2-[3-фтор-4-[1-(1-метилэтил)имидазолидин-2,4-дион-3-ил]феноксиметил]-5-хлорфеноксил]пропионата в виде желтого масла. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предложенной формулой. ЯМР: 1,24 (д., 6H, J<sub>HH</sub> = 8 гц); 1,64 (д., 3H, J<sub>HH</sub> = 8 гц); 3,68 (с., 3H); 3,96 (с., 1H); 4,44 (септет, 1H, J<sub>HH</sub> = 8,0 гц); 5,04 (к., 1H, J<sub>HH</sub> = 8,0 гц); 5,24 (с., 2H); 6,80-7,34 (м., 5H).

#### Пример 4.

Метил-2-[2-[4-[1,4-дигидро-4-(3-фторпропил)-5Н-тетразол-5-он-1-ил]-3-фторфеноксиметил]-5-метилфеноксил]пропионат (соединение 64)

#### Стадия A:

4-фторфенилметил-3-фтор-4-нитрофениловый эфир

Смесь 10,0 г (0,063 моль) 3-фтор-4-нитрофенола, 17,0 г (0,090 моль) 4-фторфенилметилхлорида и 12,42 г (0,090 моль) безводного карбоната калия в 80 мл метилэтилкетона при перемешивании нагревают при 70°C приблизительно в течение 17 часов. Реакционную смесь затем охлаждают и фильтруют, и фильтрат упаривают при пониженном давлении, получая в остатке 13,10 г 4-фторфенилметил-3-фтор-4-нитрофенилового эфира в виде твердого вещества, т.пл. 90-91°C.

#### Стадия B:

4-фторфенилметил-4-амино-3-фторфениловый эфир

Раствор 11,0 г (0,041 моль) 4-фторфенилметил-3-фтор-4-нитрофенилового эфира в 100 мл ледяной уксусной кислоты и 10 мл воды нагревают до 50°C. К этому горячему раствору добавляют 10,0 г (0,18 моль) порошкообразного железа. Реакционную смесь оставляют охлаждаться до температуры окружающей среды и перемешивают ее при такой температуре еще в течение часа. Реакционную смесь фильтруют через слой ускорителя фильтрации целита<sup>®</sup>, и целитный слой промывают последовательно этилацетатом и 200 мл

воды. Промывные жидкости и фильтрат объединяют и отделяют органическую фазу. Органическую фазу сушат над безводным сульфатом магния и растворитель удаляют при пониженном давлении, получая в остатке темное масло. Это масло помещают в колонку с силикагелем и элюируют метиленхлоридом. Объединяют содержащие продукт фракции, растворитель удаляют при пониженном давлении и получают 6,8 г 4-фторфенилметил-4-амино-3-фторфенилового эфира в виде твердого вещества, т.пл. 42-43°C.

Стадия С:

4-(4-фторфенилметокси)-2-фторфенилизоцианат

К раствору 6,50 г (0,0276 моль) 4-фторфенилметил-4-амино-3-фторфенилового эфира в толуоле при перемешивании при комнатной температуре постепенно добавляют 3,95 г (0,020 моль) трихлорметилхлорформата. В процессе добавления образуется густой осадок. По завершении добавления реакционную смесь перемешивают в течение одного часа при комнатной температуре, и затем - при кипячении с обратным холодильником приблизительно в течение семнадцати часов. Толуол удаляют отгонкой, получая в остатке 7,10 г 4-(4-фторфенилметокси)-2-фторфенилизоцианата.

Стадия D:

1-[4-(4-фторфенилметокси)-2-фторфенил]-1,4-дигидро-5Н-тетразол-5-он

Смесь 7,10 г (0,027 моль) 4-(4-фторфенилметокси)-2-фторфенилизоцианата и 7,0 г (0,060 моль) триметилсилилазида кипятят с обратным холодильником приблизительно в течение семнадцати часов. Затем раствор оставляют остывать до комнатной температуры перед тем, как вылить его на лед. Образуется твердое вещество, которое извлекают фильтрацией. Твердое вещество сушат и получают 8,08 г 1-[4-(4-фторфенилметокси)-2-фторфенил]-1,4-дигидро-5Н-тетразол-5-она, т.пл. 171-172°C.

Стадия E:

1-[4-(4-фторфенилметокси)-2-фторфенил]-1,4-дигидро-4-(3-фторпропил)-5Н-тетразол-5-он

Смесь 7,0 г (0,023 моль) 1-[4-(4-фторфенилметокси)-2-фторфенил]-1,4-дигидро-5Н-тетразол-5-она, 4,23 г (0,030 моль) 1-бром-3-фторпропана и 4,14 г (0,030 моль) безводного карбоната калия в 60 мл N,N-диметилформамида нагревают при 70°C в течение приблизительно семнадцати часов. Смесь оставляют остывать до комнатной температуры перед тем, как вылить ее на лед. Твердое вещество, которое образуется при этом, удаляют фильтрацией и сушат. Это твердое вещество затем помещают в колонку с силикагелем и элюируют метиленхлоридом. Содержащие продукт фракции объединяют и растворители удаляют при пониженном давлении, получая в остатке 6,35 г 1-[4-(4-фторфенилметокси)-2-фторфенил]-1,4-дигидро-4-(3-фторпропил)-5Н-тетразол-5-она, т.пл. 86-88°C.

Стадия F:

1-(2-фтор-4-гидроксифенил)-1,4-дигидро-4-(3-фторпропил)-5Н-тетразол-5-он

К раствору 5,60 г (0,0153 моль) 1-[4-(4-фторфенилметокси)-2-фторфенил]-1,4-дигидро-4-(3-фторпропил)-5Н-тетразол-5-она в 60 мл ледяной

уксусной кислоты добавляют 5 мл 49% бромистоводородной кислоты. Эту смесь кипятят с обратным холодильником в течение 90 минут, после чего ее охлаждают до комнатной температуры, реакционную смесь затем выливают на лед и получающийся в результате водный раствор экстрагируют диэтиловым эфиром. Объединенный экстракт сушат над сульфатом магния и растворитель удаляют при пониженном давлении, получая в остатке 4,35 г 1-(2-фтор-4-гидроксифенил)-1,4-дигидро-4-(3-фторпропил)-5Н-тетразол-5-она.

Стадия G:

метил-2-[2-[4-[1,4-дигидро-4-(3-фторпропил)-5Н-тетразол-5-он-1-ил]-3-фторфеноксиметил]-5-метилфенокси]пропионат

По способу примера 1 стадия I, 0,85 г (0,0033 моль) 1-(2-фтор-4-гидроксифенил)-1,4-дигидро-4-(3-фторпропил)-5Н-тетразол-5-она и 1,21 г (0,0050 моль) метил-2-(2-хлорметил-5-метилфенокси)пропионата (пример 1, стадия H) вводят во взаимодействие в присутствии 0,70 г (0,0050 моль) безводного карбоната калия в 60 мл N,N-диметилформамида, получая на выходе 0,42 г метил-2-[2-[4-[1,4-дигидро-4-(3-фторпропил)-5Н-тетразол-5-он-1-ил]-3-фторфеноксиметил]-5-метилфенокси]пропионата в виде масла. Спектр ЯМР согласуется с предложенной формулой. ЯМР: 1,64 (д., 3H, J<sub>HH</sub> = 8 Гц); 2,2-2,4 (м., 2H); 2,32 (с., 3H); 3,72 (с., 3H); 4,18 (т., 2H, J<sub>HH</sub> = 8 Гц); 4,50-4,64 (д.т., 2H, J<sub>HH</sub> = 8 Гц; J<sub>HF</sub> = 45 Гц); 4,84 (к., 1H, J<sub>HH</sub> = 8 Гц); 5,20 (к. 2H, J<sub>HH</sub> = 8 Гц); 6,58-7,40 (м., 6H).

**Пример 5.**

Метил-2-[2-[4-(3-хлор-4,5,6,7-тетрагидроиндазол-2-ил)-3-фторфеноксиметил]-5-хлорфенокси]пропионат (соединение 66)

Стадия A:

2-фтор-4-метоксифенилгидразин

При энергичном перемешивании 9,15 г (0,065 моль) 2-фтор-4-метоксианилина добавляют к 60 мл концентрированной соляной кислоты, охлажденной до -10°C. Постепенно, по каплям, добавляют раствор 4,83 г (0,070 моль) нитрита натрия в 30 мл воды, поддерживая температуру -10°C или ниже. По завершении добавления реакционную смесь перемешивают при -10°C в течение одного часа, после чего постепенно, по каплям, добавляют 33,85 г (0,150 моль) дигидрата хлорида олова (II) в 50 мл концентрированной соляной кислоты, при этом температуру держат ниже -5°C. Затем реакционную смесь перемешивают в течение одного часа, в то время как она нагревается до температуры окружающей среды, после этого сырой продукт отфильтровывают от смеси и растворяют в 250 мл воды. Этот раствор подщелачивают 4N раствором гидроксида натрия до щелочной среды и экстрагируют метиленхлоридом. Объединенные экстракты сушат над безводным сульфатом натрия и фильтруют. Фильтрат помещают в колонку с силикагелем и элюируют метиленхлоридом для извлечения окрашенных примесей, а затем этилацетатом, чтобы получить нужный продукт. Растворитель испаряют при пониженном давлении и получают 6,30 г 2-фтор-4-метоксифенилгидразина. Спектр ЯМР согласуется с предложенной формулой.

Стадия B:

2-(2-фтор-4-метоксифенил)-4,5,6,7-тетрагидро-1Н-индазол-3-он

К раствору 6,28 г (0,040 моль) 2-фтор-4-метоксифенилгидразина в 200 мл толуола добавляют при перемешивании 6,82 г (0,040 моль) этил-2-циклогексанонкарбоксилата. Эту смесь кипятят с обратным холодильником в атмосфере азота, удаляя в то же время воду ловушкой Дина-Старка. Когда удалится вся вода, реакционную смесь охлаждают и растворитель испаряют при пониженном давлении, получая остаток, который затем растворяют в уксусной кислоте. Этот раствор кипятят с обратным холодильником приблизительно в течение семнадцати часов, после чего растворитель удаляют при пониженном давлении, получая остаток. Этот остаток растворяют в толуоле, который затем также испаряют при пониженном давлении. Остаток растворяют в этилацетате, помещают в колонку с силикагелем и элюируют этилацетатом. Попытка кристаллизовать продукт путем растворения его в диэтиловом эфире после того, как выпарили этилацетат, оказалась безуспешной. После испарения растворителя из этого продукта его снова кипятят с обратным холодильником в уксусной кислоте в течение 24 часов и оставляют охлаждаться до комнатной температуры, при которой раствор перемешивают еще в течение 48 часов. Растворитель удаляют при пониженном давлении, получая остаток, весящий 4,32 г. Перед испарением растворителя извлекают путем экстракции реакционной смеси две дополнительные фракции массой 0,80 г и 2,75 г. ЯМР-спектр остатка показывает, что остаток представляет собой смесь 2-(2-фтор-4-метоксифенил)-4,5,6,7-тетрагидро-1Н-индазол-3-она и 2-фтор-4-метоксифенилгидразона 2-циклогексанонкарбоновой кислоты.

Стадия С:

3-хлор-2-(2-фтор-4-метоксифенил)-4,5,6,7-тетрагидро-1Н-индазол

Смешивают 4,32 г остатка со стадии В при температуре окружающей среды с 5,37 г (0,035 моль) оксихлорида фосфора до тех пор, пока не произойдет полное растворение. В этот момент реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в атмосфере азота в течение одного часа. Оксихлорид фосфора удаляют при пониженном давлении из реакционной смеси, получая остаток массой 1,50 г. Этот остаток вместе с подобным остатком массой 0,30 г из более раннего эксперимента затем помещают в колонку с силикагелем и элюируют гексаном с этилацетатом (4:1). После объединения содержащих продукт фракций и удаления растворителей при пониженном давлении выделяют 0,50 г 3-хлор-2-(2-фтор-4-метоксифенил)-4,5,6,7-тетрагидроиндазола. Спектр ЯМР согласуется с предложенной формулой.

Стадия D:

3-хлор-2-(2-фтор-4-гидроксифенил)-4,5,6,7-тетрагидроиндазол

Разбавляют 1N раствор трибромида бора в метилхлориде (18,0 мл, 0,018 моль) 17 мл метилхлорида и затем охлаждают до температуры ниже  $-10^{\circ}\text{C}$  в атмосфере азота. Раствор 3-хлор-2-(2-фтор-4-метоксифенил)-4,5,6,7-тетрагидроиндазола в 25 мл метилхлорида добавляют по каплям с такой скоростью, чтобы температура оста-

валась ниже  $-10^{\circ}\text{C}$ . По завершении добавления реакционную смесь оставляют нагреваться до температуры окружающей среды, при которой ее перемешивают в течение шестнадцати часов. Смесь затем выливают в воду со льдом и получающуюся в результате смесь перемешивают в течение 30 минут. Смесь фильтруют, и фильтрат пропускают через короткую колонку с силикагелем. Органическую фазу отделяют, сушат над безводным сульфатом натрия и фильтруют. Растворитель из фильтрата испаряют при пониженном давлении, получая в остатке 0,60 г 3-хлор-2-(2-фтор-4-гидроксифенил)-4,5,6,7-тетрагидроиндазола в виде почти белого твердого вещества, т.пл.  $214-216^{\circ}\text{C}$ . Спектры ЯМР и ИК согласуются с предложенной формулой.

Стадия E:

метил-2[2-[4-(3-хлор-4,5,6,7-тетрагидроиндазол-2-ил)-3-фторфеноксиметил]-5-хлорфенокси]пропионат

По способу примера 1, стадия I, 0,49 (0,0016 моль) 3-хлор-2-(2-фтор-4-гидроксифенил)-4,5,6,7-тетрагидроиндазола и 0,52 г (0,002 моль) метил-2-(2-хлорметил-5-хлорфенокси) пропионата (пример 2, стадия E) вводят во взаимодействие в присутствии 0,41 г (0,003 моль) безводного карбоната калия в 30 мл N,N-диметилформамида и получают 0,64 г метил-2-[2-[4-(3-хлор-4,5,6,7-тетрагидроиндазол-2-ил)-3-фторфеноксиметил]-5-хлорфенокси]пропионата в виде сиропа. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предложенной формулой. ЯМР: 1,64 (д., 3H,  $J_{\text{HH}} = 8,0$  гц); 1,82 (м., 4H); 2,50 (т., 2H,  $J_{\text{HH}} = 4,0$  гц); 2,68 (т., 2H,  $J_{\text{HH}} = 4,0$  гц); 3,76 (с., 3H); 4,82 (к., 1H,  $J_{\text{HH}} = 8$  гц); 5,18 (с., 2H); 6,78-7,40 (м., 6H).

**Пример 6.**

Метил-2-[2-[4-(4-метил-1,2,4-триазин-3,5-дион-2-ил)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфенокси]пропионат (соединение 70)

Стадия A:

4-изопропокси-2-фторанилин

Колбу, в которой в атмосфере азота и при перемешивании содержится 250 мл уксусной кислоты, нагревают до  $80-85^{\circ}\text{C}$ . В эту колбу добавляют 39,10 г (0,700 моль) порошкообразного железа и эту смесь перемешивают в течение одного часа. К смеси по каплям добавляют раствор 4-изопропокси-2-фторнитробензола. По завершении добавления реакционную смесь греют при  $80-85^{\circ}\text{C}$  в течение одного часа. После охлаждения смеси до температуры ниже  $40^{\circ}\text{C}$  смесь фильтруют и растворитель испаряют при пониженном давлении, получая остаток. Этот остаток растворяют в смеси воды и диэтилового эфира. Органический слой отделяют и последовательно промывают насыщенными водными растворами бикарбоната натрия и хлорида натрия. Затем его сушат над безводным сульфатом магния, фильтруют через короткую колонку с силикагелем, и растворитель испаряют при пониженном давлении, получая содержащий примеси осадок, который, кроме нужного продукта, содержит значительное количество ацетамида. Этот остаток суспендируют в 500 мл 2N соляной кислоты в течение одного часа. Солянокислую смесь затем экстрагируют диэтиловым эфиром и две фазы разделяют. К водному раствору гидрохлорида добавляют водный раст-

вор гидроксида натрия до тех пор, пока он не станет щелочным. Этот щелочной раствор экстрагируют диэтиловым эфиром, экстракт сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. После испарения растворителя при пониженном давлении остаток перекристаллизовывают из диэтилового эфира с петролейным эфиром и получают 16,90 г 4-изопропокси-2-фторанилина в виде масла, которое при стоянии темнеет. ЯМР-спектр согласуется с предложенной структурой.

Стадия В:

малонилдиуретан

Измельчают пестиком в ступке до состояния тонкого порошка 10,40 (0,100 моль) малоновой кислоты и 18,00 г (0,210 моль) этилкарбамата. Этот порошок помещают в колбу и добавляют 16,0 мл (0,167 моль) оксихлорида фосфора. Эту смесь нагревают при 80°C до тех пор, пока не прекратится выделение газа. После этого реакционную смесь охлаждают до температуры окружающей среды и добавляют 210 мл воды. Когда густая стеклообразная смесь становится жидкой, ее экстрагируют этилацетатом. Объединенные экстракты промывают последовательно насыщенными водными растворами бикарбоната натрия и хлорида натрия и затем сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. Раствор фильтруют через короткую колонку с силикагелем, которую элюируют этилацетатом. Растворитель затем испаряют при пониженном давлении, получая в остатке кристаллическую массу малонилдиуретана массой 10,62 г. Спектр ЯМР согласуется с предложенной структурой.

Стадия С:

2-(4-изопропокси-2-фторфенил)гидразономалонилдиуретан

Смесь 5,92 г (0,035 моль) 4-изопропокси-2-фторанилина, 10,60 г (0,043 моль) малонилдиуретана и 41,02 г (0,500 моль) ацетата натрия суспендируют в 1000 мл воды при энергичном перемешивании. К этой суспензии добавляют 25 мл 12N соляной кислоты. Реакционную смесь охлаждают до 10°C и, поддерживая эту температуру, добавляют постепенно раствор 2,42 г (0,035 моль) нитрита натрия в 25 мл воды. Реакционную смесь оставляют постепенно нагреваться до комнатной температуры при перемешивании и в атмосфере азота приблизительно на 16 часов. За это время образуется твердое желтое вещество и выпадает в осадок. Смесь фильтруют и твердое желтое вещество последовательно промывают водой и диэтиловым эфиром. После высушивания получают 9,20 г 2-(4-изопропокси-2-фторфенил) гидразономалонилдиуретана в виде желтого твердого вещества. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предполагаемым строением.

Стадия D:

2-(4-изопропокси-2-фторфенил)-1,2,4-триазин-3,5-дион-6-карбоновая кислота

К раствору 8,94 г (0,021 моль) 2-(4-изопропокси-2-фторфенил) гидразономалонилдиуретана в 125 мл этанола и 125 мл тетрагидрофурана при перемешивании добавляют 75 мл (0,134 моль) 10% водного раствора гидроксида калия, причем сначала образуется осадок, который впоследствии растворяется. Затем смесь перемешивают в

течение 30 минут при температуре окружающей среды, осторожно добавляют при перемешивании 30 мл 11,7 N соляной кислоты. Тетрагидрофуран испаряют при пониженном давлении, и остаток затем экстрагируют этилацетатом. Объединенные экстракты обрабатывают углем для обесцвечивания, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют через короткую колонку с силикагелем, которую элюируют этилацетатом. Растворитель из фильтрата удаляют при пониженном давлении, и получают 4,70 г 2-(4-изопропокси-2-фторфенил)-1,2,4-триазин-3,5-дион-6-карбоновой кислоты в виде аморфной пены. Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением.

Стадия E:

2-(4-изопропокси-2-фторфенил)-1,2,4-триазин-3,5-дион

Раствор 4,70 г (0,0152 моль) 2-(4-изопропокси-2-фторфенил)-1,2,4-триазин-3,5-дион-6-карбоновой кислоты в 5 мл меркаптоуксусной кислоты нагревают при 140-145°C в течение двух часов в атмосфере азота. После того, как смесь охладят, ее выливают в 250 мл насыщенного водного раствора бикарбоната натрия при энергичном перемешивании. К этой смеси добавляют равный объем этилацетата, и получающиеся в результате слои разделяют. Органический слой дважды промывают 150 мл насыщенного водного раствора бикарбоната натрия и один раз - 150 мл насыщенного водного раствора хлорида натрия. Органический раствор сушат над безводным сульфатом магния, и фильтруют. Растворитель удаляют при пониженном давлении, получая в остатке сироп, который при стоянии постепенно кристаллизуется в желто-оранжевое твердое вещество. Это твердое вещество перекристаллизовывают из этилацетата с петролейным эфиром (1:1), получая на выходе 0,60 г 2-(4-изопропокси-2-фторфенил)-1,2,4-триазин-3,5-диона в виде твердого желтого вещества. Эту реакцию повторяют, чтобы получить дополнительное количество вещества для последующих реакций.

Стадия F:

2-(4-изопропокси-2-фторфенил)-4-метил-1,2,4-триазин-3,5-дион

Раствор 3,25 г (0,0123 моль) 2-(4-изопропокси-2-фторфенил)-1,2,4-триазин-3,5-диона в 30 мл N,N-диметилформамида добавляют к суспензии 0,50 г (0,0125 моль) гидрида натрия в 30 мл N,N-диметилформамида при температуре окружающей среды. Когда прекратится выделение газа, добавляют в один прием 3,55 г (0,025 моль) иодметана. Эту смесь перемешивают в течение одного часа без нагревания и затем выливают в 300 мл разбавленной соляной кислоты. Получающуюся в результате смесь несколько раз экстрагируют диэтиловым эфиром и экстракты объединяют. Эфирный экстракт промывают последовательно водой и насыщенным водным раствором хлорида натрия. Затем его сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют через короткую колонку с силикагелем. Растворитель испаряют при пониженном давлении и получают 2,80 г 2-(4-изопропокси-2-фторфенил)-4-метил-1,2,4-триазин-3,5-диона в виде сиропа. Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением.

Стадия G:



2-(4-гидрокси-2-фторфенил)-4-метил-1,2,4-триазин-3,5-дион

Концентрированную серную кислоту (5 мл), которая охлаждена до 0-5°C, смешивают с 2,80 г (0,010 моль) 2-(4-изопропокси-2-фторфенил)-4-метил-1,2,4-триазин-3,5-диона, который охлажден до 0°C. Смесь выдерживают при 0°C в течение десяти минут и за это время она становится однородной. Затем смесь выливают в воду со льдом и получающуюся в результате смесь экстрагируют этилацетатом. Экстракт последовательно промывают насыщенным водным раствором бикарбоната натрия и насыщенным водным раствором хлорида натрия. Экстракт сушат над безводным сульфатом магния, и фильтруют. Растворитель из фильтрата испаряют при пониженном давлении, получая остаток. Этот остаток помещают в колонку с силикагелем и элюируют этилацетатом с гексаном (1:1). После объединения содержащих продукт фракций и удаления растворителей при пониженном давлении получают 1,38 г 2-(4-гидрокси-2-фторфенил)-4-метил-1,2,4-триазин-3,5-диона в виде густого сиропа. Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением.

Стадия Н:

метил-2-[2-[4-(4-метил-1,2,4-триазин-3,5-дион-2-ил)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфеноксил]пропионат

По способу примера 1, стадия I, 0,47 г (0,002 моль) 2-(4-гидрокси-2-фторфенил)-4-метил-1,2,4-триазин-3,5-диона и 0,73 г (0,003 моль) метил-2-(2-хлорметил-5-метилфеноксил)пропионата вводят во взаимодействие в присутствии 0,41 г (0,003 моль) безводного карбоната калия в 30 мл N,N-диметилформамида, получая 0,70 г метил-2-[2-[4-(4-метил-1,2,4-триазин-3,5-дион-2-ил)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфеноксил]пропионата в виде сиропа. ИК-спектр и спектр ЯМР согласуются с предполагаемым строением. ЯМР: 1,60 (д., 3H, J<sub>HH</sub> = 8,0 гц); 2,30 (с., 3H); 3,40 (с., 3H); 3,78 (с., 3H); 4,84 (к., 1H, J<sub>HH</sub> = 8,0 гц); 5,18 (д.д., 2H, J<sub>HH</sub> = 10 гц); 6,58 (с., 1H); 6,8-7,3 (м., 5H); 7,54 (с., 1H).

**Пример 7.**

метил-2-[2-[4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфенилтиометил]-5-хлорфеноксил]пропионат (соединение 72)

Стадия А:

4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфенилсульфонилхлорид

Смесь 2,02 г (0,0078 моль) 1-(2-фтор-4-аминофенил)-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-она (пример 1, стадия D) в 20 мл соляной кислоты охлаждают до 0°C, и добавляют постепенно 0,55 г (0,0084 моль) нитрита натрия в 5 мл воды, поддерживая температуру 0-5°C. Желтый раствор затем перемешивают в течение двух часов при комнатной температуре. Тем временем готовят раствор 1,08 г (0,0080 моль) хлорида меди (II) в 5 мл воды и 20 мл уксусной кислоты, и через этот раствор барботируют диоксид серы до насыщения - десять минут. После перемешивания в течение двух часов желтый раствор постепенно добавляют к раствору, насыщенному диоксидом серы. Смесь становится зеленой, и образуется желтый осадок. Во время добавления

температура поднимается до 32°C. Реакционную смесь перемешивают в течение одного часа при комнатной температуре и затем выливают на лед. Твердое бледножелтое вещество, которое при этом образуется, выделяют фильтрацией, и получают 1,86 г 4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфенилсульфонилхлорида. Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением. Эту реакцию повторяют, чтобы получить дополнительное количество продукта для последующих реакций.

Стадия В:

4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фтортиофенол

В смесь 3,29 г (0,0146 моль) хлорида олова (II) в 40 мл уксусной кислоты барботируют газообразный хлористый водород в течение примерно пяти минут, что заставляет смесь стать прозрачным раствором. Этот раствор затем нагревают до 85°C, и к нему добавляют горячий раствор 1,66 г (0,00485 моль) 4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфенилсульфонилхлорида. Эту реакционную смесь греют при 85°C в течение 45 минут. После охлаждения до комнатной температуры получающийся в результате желтый раствор выливают в 120 мл соляной кислоты. К этой смеси добавляют 100 мл насыщенного водного раствора хлорида натрия, и получающуюся в результате смесь экстрагируют этилацетатом, но слои не разделяются. Добавление насыщенного водного раствора хлорида натрия производит эффект частичного разделения. Водный слой экстрагируют более двух раз этилацетатом и все экстракты объединяют. После испарения растворителя при пониженном давлении остаток сохраняет запах соляной кислоты. К остатку добавляют воду, и эту смесь экстрагируют три раза этилацетатом. Объединенные экстракты промывают водой, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. После испарения растворителя при пониженном давлении оставшийся желтый остаток сушат под вакуумом. Этот высушенный остаток помещают в колонку с силикагелем и элюируют метилхлоридом и этилацетатом (2:1). После сушки под вакуумом в течение нескольких часов выделяют 0,81 г 4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фтортиофенола в виде желтого сиропа. Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением. Эту реакцию повторяют, чтобы получить дополнительное количество продукта для последующих реакций.

Стадия С:

метил-2-[2-[4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфенилтиометил]-5-хлорфеноксил]пропионат.

По способу примера 1, стадия 1, 1,35 г (0,0049 моль) 4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фтортиофенола и 3,0 г (0,011 моль) метил-2-(2-хлорметил-5-хлорфеноксил)пропионата (пример 2, стадия E) вводят во взаимодействие в присутствии 1,02 г (0,0074 моль) безводного карбоната калия в 75 мл N,N-диметилформамида и получают 0,54 г метил-2-[2-[4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфенилтиометил]-5-хлорфеноксил]пропионата в виде желтого сиропа.

Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением. ЯМР: 1,65 (д., 3H,  $J_{HH} = 8,0$  гц); 2,44 (с., 3H); 3,78 (с., 3H); 4,20 (д.д., 2H,  $J_{HH} = 13,0$  гц); 4,78 (к., 1H,  $J_{HH} = 8,0$  гц); 6,70-7,38 (м., 7H).

**Пример 8.**

метил-[2-14-(4-диформилметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфенокси]ацетат (соединение 75)

Стадия А:

метил-(2-формил-5-метилфенокси)ацетат

По способу примера 1, стадия F, 8,27 г (0,060 моль) 4-метилсалицилальдегида и 11,15 г (0,073 моль) метилбромацетата вводят во взаимодействие в присутствии 10,1 г (0,073 моль) безводного карбоната калия в 150 мл ацетона, получая 11,47 г метил-(2-формил-5-метилфенокси)ацетата в виде твердого белого вещества. Т.пл. 63-64°C. Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением.

Стадия В:

метил-(2-гидроксиметил-5-метилфенокси)

ацетат

По способу примера 1, стадия G, 11,17 г (0,054 моль) метил-(2-формил-5-метилфенокси)ацетата вводят во взаимодействие с 0,54 г (0,014 моль) борогидрида натрия и 0,10 г (0,0018 моль) метоксида натрия в 30 мл метанола, и получают 9,41 г метил-(2-гидроксиметил-5-метилфенокси)ацетата в виде желтого масла. Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением.

Стадия С:

метил-(2-хлорметил-5-метилфенокси)аце-

тат

По способу примера 1, стадия H, 9,21 г (0,044 моль) метил-(2-гидроксиметил-5-метилфенокси)ацетата вводят во взаимодействие с 7,40 г (0,062 моль) тионилхлорида и 5 каплями пиридина в 50 мл метилхлорида, и получают 5,57 г метил-(2-хлорметил-5-метилфенокси)ацетата в виде оранжевой жидкости

Стадия D:

Метил-[2-[4-(4-диформилметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфеноксиметил]-метилфенокси]ацетат

По способу примера 1, стадия I, 2,0 г (0,0077 моль) 1-(2-фтор-4-гидроксифенил)-4-диформилметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-она (пример 1, стадия E) и 3,53 г (0,0151 моль) метил-(2-хлорметил-5-метилфенокси)ацетата вводят во взаимодействие в присутствии 1,60 г (0,0116 моль) безводного карбоната калия в 40 мл N,N-диметилформамида, и получают 2,75 г метил-2-[4-(4-диформилметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфеноксиацетата. Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением. ЯМР: 2,30 (с., 3H); 2,44 (с., 3H); 3,78 (с., 3H); 4,70 (с., 2H); 5,18 (с., 2H); 6,60-7,36 (м., 7H).

**Пример 9.**

2-[3-[4-(4-диформилметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфеноксиметил]фенокси]пропионат (соединение 80)

Стадия А:

метил-2-(3-формилфенокси)пропионат

По способу примера 1, стадия F, 10,0 г (0,0819 моль) 3-гидроксibenзальдегида и 16,0 г (0,0982 моль) метил-2-бромпропионата вводят во

взаимодействие в присутствии 13,6 (0,0983 моль) безводного карбоната калия в 50 мл N,N-диметилформамида, и получают 1,61 г метил-2-(3-формилфенокси)пропионата в виде оранжевой жидкости. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предполагаемым строением.

Стадия В:

метил-2-(3-гидроксиметилфенокси)пропионат

По способу примера 1, стадия G, 15,7 г (0,0761 моль) метил-2-(3-формилфенокси)пропионата, 0,76 г (0,020 моль) борогидрида натрия и 0,10 г (0,0018 моль) метоксида натрия вводят во взаимодействие в 40 мл метанола, получая 15,6 г метил-2-(3-гидроксиметилфенокси)пропионата в виде желтой жидкости. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предполагаемым строением.

Стадия С:

метил-2-(3-хлорметилфенокси)пропионат

По способу примера 1, стадия H, 1,98 г (0,0095 моль) метил-2-(3-гидроксиметилфенокси)пропионата и 1,24 г (0,0105 моль) тионилхлорида вводят во взаимодействие в присутствии пяти капель пиридина в 40 мл метилхлорида и получают 1,93 г метил-2-(3-хлорметилфенокси)пропионата в виде желтой жидкости. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предполагаемым строением.

Стадия D:

метил-2-[3-[4-(4-диформилметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфеноксиметил]-фенокси]пропионат

По способу примера 1, стадия I, 1,0 г (0,0038 моль) 1-(2-фтор-4-гидроксифенил)-4-диформилметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-она (пример 1, стадия F) и 1,72 г (0,0076 моль) метил-2-(3-хлорметилфенокси)пропионата вводят во взаимодействие в присутствии 0,79 г (0,0057 моль) безводного карбоната калия в 25 мл N,N-диметилформамида, и получают 1,54 г метил-2-[3-[4-(4-диформилметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфеноксиметил]фенокси]пропионата. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предполагаемым строением. ЯМР: 1,60 (д., 3H,  $J_{HH} = 8,0$  гц); 2,44 (с., 3H); 3,76 (с., 3H); 4,78 (к., 1H,  $J_{HH} = 8,0$  гц); 5,04 (с., 2H); 6,76-7,38 (м., 8H).

**Пример 10.**

Метил-2-[4-(4-диформилметил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфеноксиметил]фенокси]пропиона (соединение 8)

Стадия А:

метил-2-(4-формилфенокси)пропионат

По способу примера 1, стадия F, 10,0 г (0,0819 моль) 4-гидроксibenзальдегида и 16,4 г (0,0983 моль) метил-2-бромпропионата вводят во взаимодействие в присутствии 13,6 г (0,0983 моль) безводного карбоната калия в N,N-диметилформамиде, и получают 12,2 г метил-2-(4-формилфенокси)пропионата в виде желтой жидкости. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предполагаемым строением.

Стадия В:

метил-2-(4-гидроксиметилфенокси)пропионат

По способу примера 1, стадия G, 11,1 г (0,0533 моль) метил-2-(4-формилфенокси)пропионата и 2,02 г (0,0533 моль) борогидрида натрия

вводят во взаимодействие в метаноле и получают 9,31 г метил-2-(4-гидроксиметилфенокси)пропионата в виде желтого масла. Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением.

Стадия С:

метил-2-(4-хлорметилфенокси)пропионат

Смесь 2,19 г (0,0104 моль) метил-2-(4-гидроксиметилфенокси)пропионата и 3,00 г (0,0823 моль) 36% соляной кислоты перемешивают в течение пятнадцати минут при комнатной температуре. Реакционную смесь затем выливают в воду со льдом и получающуюся в результате смесь экстрагируют диэтиловым эфиром. Экстракты объединяют и последовательно промывают водой и насыщенным водным раствором бикарбоната натрия. Экстракт сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют, растворитель испаряют из фильтрата при пониженном давлении и получают в остатке бесцветную жидкость. Эту жидкость помещают в колонку с силикагелем и элюируют метилхлоридом. После объединения содержащих продукт фракций и удаления растворителя при пониженном давлении получают 1,6 г метил-2-(4-хлорметилфенокси)пропионата в виде бесцветной жидкости. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предполагаемым строением.

Стадия D:

метил-2-[4-[4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфеноксиметил]-фенокси]пропионат

По способу примера 1, стадия I, 0,50 (0,0019 моль) 1-[2-фтор-4-гидроксифенил]-4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-она (пример 1, стадия E) и 0,87 г (0,0038 моль) метил-2-(4-хлорметилфенокси)пропионата вводят во взаимодействие в присутствии 0,2 г 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекана в 25 мл N,N-диметилформамида и получают 0,80 г метил-2-[4-[4-(4-диформетил-4,5-дигидро-3-метил-1,2,4-триазол-5(1H)-он-1-ил)-3-фторфеноксиметил]фенокси]пропионата в виде бесцветного масла, которое отверждается при стоянии, т.пл. 83-85°C. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предполагаемым строением. ЯМР: 1,60 (д., 3H,  $J_{HH} = 8,0$  Гц); 2,44 (с., 3H); 3,76 (с., 3H); 4,78 (к., 1H,  $J_{HH} = 8,0$  Гц); 4,90 (с., 2H); 6,78-7,38 (м., 8H).

**Пример 11.**

метил-2-[2-[4-(8-тиа-1,6-дизабицикло[4.3.0]нонан-7-он-9-илимино)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфенокси]пропионат (соединение 68)

Стадия A:

метил-2-[2-(3-фтор-4-нитрофеноксиметил)-5-метилфенокси]пропионат

По способу примера 1, стадия I, 1,71 г (0,010 моль) 3-фтор-4-нитрофенола и 2,85 г (0,011 моль) метил-2-(2-хлорметил-5-метилфенокси)пропионата вводят во взаимодействие в присутствии 1,66 г (0,012 моль) безводного карбоната калия в 100 мл N,N-диметилформамида, и получают 3,55 г метил-2-[2-(3-фтор-4-нитрофеноксиметил)-5-метилфенокси]пропионата в виде желтоватого твердого вещества, т.пл. 92-94°C. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предполагаемым строением.

Стадия B:

метил-2-[2-(4-амино-3-фторфеноксиметил)-5-метилфенокси]пропионат

По способу примера 2, стадия A, 3,35 г (0,0091 моль) метил-2-[2-(3-фтор-4-нитрофеноксиметил)-5-метилфенокси]пропионата вводят во взаимодействие с 2,80 г (0,050 моль) порошкообразного железа в 100 мл уксусной кислоты и получают 1,86 г метил-2-[2-(4-амино-3-фторфеноксиметил)-5-метилфенокси]пропионата в виде янтарного сиропа. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предполагаемым строением.

Стадия C:

метил-2-[2-(3-фтор-4-изотиоцианатофеноксиметил)-5-метилфенокси]пропионат

Готовят раствор 1,66 г (0,005 моль) метил-2-[2-(4-амино-3-фторфеноксиметил)-5-метилфенокси]пропионата и 1,26 г (0,0125 моль) триэтиламина в 40 мл метилхлорида при температуре окружающей среды. К этому раствору добавляют по каплям раствор 0,58 г (0,0050 моль) тиофосгена в 10 мл метилхлорида. Реакционную смесь перемешивают в течение 16 часов, после чего ее фильтруют через короткую колонку с силикагелем. Растворитель испаряют из фильтрата при пониженном давлении и получают 1,50 г метил-2-[2-(3-фтор-4-изотиоцианатофеноксиметил)-5-метилфенокси]пропионата в виде сиропа. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предполагаемым строением.

Стадия D:

метил-2-[2-(4-пергидропиридазин-1-илтиокарбониламино)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфеноксим пропионат

По способу примера 1, стадия C, патента США № 4906281 1,50 г (0,004 моль) метил-2-[2-(3-фтор-4-изотиоцианатофеноксиметил)-5-метилфенокси]пропионата и 1,07 г (0,005 моль) моногидроиодида пергидропиридазина (полученного по способу примера 1, стадия B, патента США № 4906281) вводят во взаимодействие в присутствии 0,20 г (0,0050 моль) гидроксида натрия в 40 мл воды и 10 мл тетрагидрофурана и получают 1,50 г метил-2-[2-(4-пергидропиридазин-1-илтиокарбониламино)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфенокси]пропионата в виде сиропа. Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением.

Стадия E:

метил-2-[2-[4-(8-тиа-1,6-дизабицикло[4.3.0]нонан-7-он-9-илимино)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфенокси]пропионат

По способу примера 1, стадия D, патента США № 4906281 1,50 г (0,00325 моль) метил-2-[2-[4-(пергидропиридазин-1-ил-тиокарбониламино)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфенокси]пропионат и 0,36 г (0,00917 моль) трихлорметилхлорформиата вводят во взаимодействие в присутствии 0,36 г (0,0035 моль) триэтиламина в 35 мл диоксана и получают 0,50 г метил-2-[2-[4-(8-тиа-1,6-дизабицикло[4.3.0]нонан-7-он-9-илимино)-3-фторфеноксиметил]-5-метилфенокси]пропионата в виде сиропа. Спектры ЯМР и ИК согласуются с предполагаемым строением. ЯМР: 1,60 (д., 3H,  $J_{HH} = 8,0$  Гц); 1,78-1,96 (м., 4H); 2,30 (с., 3H); 3,64-3,80 (м., 4H); 3,70 (с., 3H); 4,80 (к., 1H,  $J_{HH} = 8,0$  Гц); 5,10 (д.д., 2H); 6,58-7,30 (м., 6H).

**Пример 12.**

Метил-2-[2-[4-(1-метил-7-трифторметил-2,4-(1H,3H)-пиримидиндион-3-ил)феноксиметил]-5-метилфенокси]пропионат (соединение 87)

Стадия A:

1-метил-3-(4-метоксифенил)-6-трифторметил-2,4(1Н,3Н)-пиримидиндион (соединение 87)

В колбу помещают 8,27 г (0,207 моль) 60% суспензии гидроксида натрия в минеральном масле. Минеральное масло удаляют путем двукратного промывания гидроксида натрия гептаном. В колбу затем добавляют 300 мл тетрагидрофурана. Эту суспензию охлаждают до -20°C и поддерживают эту температуру во время добавления 37,9 г (0,207 моль) 3-амино-4,4,4-трифторкротоната. Эту смесь перемешивают в течение 10 минут перед началом добавления по каплям 30,83 г (0,207 моль) 4-метоксифенилизоцианата. По завершении добавления реакционную смесь кипятят с обратным холодильником приблизительно в течение 16 часов. По прошествии этого времени реакционную смесь охлаждают до температуры окружающей среды и к ней добавляют 28,56 г (0,207 моль) карбоната калия и 58,75 г (0,288 моль) метилиодида. Реакционную смесь затем кипятят с обратным холодильником в течение семи часов. По завершении этого периода реакционную смесь охлаждают и к ней добавляют диэтиловый эфир и воду. Водную фазу отделяют от органической фазы. Последнюю промывают водой, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. Фильтрат концентрируют при пониженном давлении, получая остаток. Этот остаток пропускают через колонку с силикагелем, элюируя смесями этилацетата с гептаном, начиная со смеси 1:8 и заканчивая смесью 1:1. Содержащие продукт фракции объединяют, растворитель испаряют при пониженном давлении и получают 27,1 г 1-метил-3-(4-метоксифенил)-6-трифторметил-2,4 (1Н,3Н)-пиримидиндиона. Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением.

#### Стадия В:

1-метил-3-(4-гидроксифенил)-6-трифторметил-2,4(1Н,3Н)-пиримидиндион

Загружают в колбу 25,88 г (0,086 моль) 1-метил-3-(4-метоксифенил)-6-трифторметил-2,4(1Н,3Н)-пиримидиндиона и 200 мл метиленхлорида. В эту колбу добавляют по каплям 258 мл (0,258 моль) 1-молярного раствора трибромид бора в метиленхлориде. По завершении добавления эту реакционную смесь перемешивают приблизительно в течение 64 часов при температуре окружающей среды, после чего ее выливают на лед. Эту смесь фильтруют, чтобы удалить нерастворимые вещества, и водный и органический слои фильтрата разделяют. Органический слой промывают водой, сушат над безводным сульфатом магния и фильтруют. Фильтрат упаривают при пониженном давлении, и получают в остатке 1-метил-3-(4-гидроксифенил)-6-трифторметил-2,4(1Н,3Н)-пиримидиндион. Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением.

#### Стадия С:

метил-2-[2-[4-(1-метил-6-трифторметил-2,4(1Н,3Н)-пиримидиндион-3-ил)феноксиметил]-5-метилфенокси]пропионат

По способу примера 1, стадия I, 0,7 г (0,0029 моль) метил-2-(2-хлорметил-5-метилфенокси)пропионата (пример 1, стадия H), 0,30 г (0,0011 моль) 1-метил-3-(4-гидроксифенил)-6-трифторметил-2,4(1Н, 3Н)-пиримидиндиона и 0,22 г (0,0016 моль) карбоната калия вводят во взаимодействие в 80 мл N,N-диметилформамида и получают 0,33 г ме-

тил-2-[2-[4-(1-метил-6-трифторметил-2,4(1Н,3Н)-пиримидиндион-3-ил)феноксиметил]-5-метилфенокси]пропионата (соединение 87) в виде желтого твердого вещества, т.пл. 52-54°C. Спектр ЯМР согласуется с предполагаемым строением.

Характерные соединения настоящего изобретения, полученные способами, описанными выше в примерах, приводятся в табл.1. Сведения о свойствах приводятся в табл.2.

#### Гербицидная активность

Оценивают 2-[(4-(гетероцикл-замещенные)-3-галогеноксиметил)фенокси]алканоаты настоящего изобретения в до- и послевсходовых испытаниях, используя различные широколистные и злаковые культурные растения и сорняки. Виды, используемые в испытаниях для демонстрации гербицидной активности таких соединений, включают сою (*Glycine max*, сорт Williams), кукурузу (*Zea mays*, сорт Agway 425X), пшеницу (*Triticum aestivum*, сорт Wheaton), ипомею (*Ipomea lacunosa* или *Ipomea hederacea*), канатник Теофраста (*Abutilon theophrasti*), чумизу (*Setaria viridis*), сорго алевское (*Sorghum halepense*), лисохвост мышехвостниковидный (*Alopecurus myosuroides*), мокрицу (*Stellaria media*) и дурнишник пенсильванский (*Xanthium pensylvanicum*).

#### Подготовка корзинок (flats)

Для до- и послевсходовых испытаний по две лубяных корзинки (fiber flats) одноразового употребления (8 см x 15 см x 25 см) для каждой нормы применения каждого из кандидатов в гербициды заполняют стерилизованной паром плодородной землей (sandy loam soil) на глубину приблизительно 6,5 см. Землю разравнивают и отпечатывают матрицу, чтобы получить в каждой корзинке пять расположенных на равных расстояниях борозд длиной 13 см и глубиной 0,5 см. В борозды первой корзинки высевают семена сои, пшеницы, кукурузы, чумизы и сорго, и в борозды второй корзинки высевают семена канатника, ипомеи, мокрицы, дурнишника и лисохвоста. Используют пятирядную матрицу, чтобы плотно утрамбовать семена на месте. В каждую корзинку сверху насыпают покрывающий слой земли из равных частей песка и суглинка, равномерно, глубиной приблизительно 0,5 см. Корзинки для послевсходовых испытаний готовят таким же образом, за исключением того, что в них семена высевают за 8-12 дней до посева в до- и послевсходовые корзинки и помещают их в теплицу и поливают, давая, таким образом, возможность прорасти семенам и развиваться листам.

Основной раствор предполагаемого гербицида готовят путем растворения предварительно установленной массы соединения в 20 мл смеси ацетона с водой (50:50), содержащей 0,5 об.% монолаурата сорбитана. Так, для нормы применения гербицида 3000 г/га растворяют 0,21 г предполагаемого гербицида в 20 мл водноацетоновой смеси, чтобы приготовить основной раствор. Для нормы применения 300 г/га, которая используется в большинстве описанных ниже испытаний, 1,0 мл основного раствора разбавляют водой с ацетоном (50:50) до 35 мл - объема, требуемого для объема для опрыскивания 1000 л/га. Оставшийся основной раствор затем используют для приготовления

растворов для опрыскивания при других нормах применения.

Раствором для опрыскивания (35 мл) затем опрыскивают одновременно четыре корзинки, т.е. опрыскивают поверхность почвы в корзинках для довсходовых испытаний и появившуюся листву в корзинках для послевсходовых испытаний. Все корзинки помещают в теплицу, но только корзинки для довсходовых испытаний сразу же поливают. Листву растений в корзинках для послевсходовых испытаний держат сухой в течение 24 часов, пос-

ле чего начинают регулярный полив. Данные по фитотоксичности, выраженные как процент сдерживания, регистрируются на 17-21 день после применения химиката.

Процент подавления определяют способом, подобным рейтинговой системе от 0 до 100, описанной в "Research Methods in weed Science", 2nd ed., B. Truelove, Ed.: Southern Weed Science Society; Auburn University, Auburn, Алабама, 1977. Рейтинговая система приводится ниже.

Рейтинговая система гербицидов

Рейтинг, % сдерживания	Основная оценка	Описание культуры	Описание сорняка
0	Нет действия	Нет подавления или повреждения культуры	Нет подавления сорняка
10	Слабое действие	Слабая потеря окраски или задержка роста	Очень незначительное подавление
20		Некоторое изменение окраски или потери на корню	Незначительное подавление сорняка
30		Повреждение культуры более явное, но не сохраняющееся	Подавление от незначительного до недостаточного
40	Умеренное действие	Умеренное повреждение, культура обычно восстанавливается	Недостаточное подавление сорняка
50		Повреждение культуры более устойчивое восстановление сомнительно	Подавление сорняка от недостаточного до умеренного
60		Устойчивое повреждение культуры, не восстанавливается	Умеренное подавление сорняка
70	Сильное действие	Серьезные повреждения и потери на корню	Подавление несколько меньшее, чем удовлетворительное
80		Культура почти уничтожена, мало уцелевших	Подавление сорняка от удовлетворительного до хорошего
90 сдерживание		Остаются живыми только случайные растения	От очень хорошего до отличного
100	Полное действие	Полное уничтожение культуры	Полное уничтожение сорняка

Данные о гербицидном действии при норме применения 300 или 250 г/га приводятся в таблице 3 (довсходовая активность) и в таблице 4 (послевсходовая активность). Испытуемые соединения в таблицах 2, 3 и 4 указаны под номерами, которые соответствуют номерам соединений в таблице 1.

Для применения в качестве гербицидов активные соединения вводят в состав гербицидных композиций путем смешения их в гербицидно-эффективном количестве с адъювантами и носителями, обычно применяемыми в технике для облегчения диспергирования активных ингредиентов

для конкретного случая применения, признавая тот факт, что формулировка и способ применения ядовитого вещества может повлиять на активность вещества в данном случае применения. Так, для применения в сельском хозяйстве гербицидные соединения настоящего изобретения могут быть сформулированы в виде гранул или частиц относительно большого размера, в виде водорастворимых или диспергируемых в воде гранул, в виде порошков (дустов), в виде смачивающихся порошков, в виде концентратов эмульсий, в виде растворов или в виде любого из нескольких других известных типов формулировок, в зависимости от желательного типа применения.

Такие гербицидные композиции могут быть нанесены либо как разбавленные водой распыляемые растворы, либо как дуствы или гранулы, на пространстве, на котором желательно подавление растительности. Такие формулировки могут содержать такие небольшие количества активного ингредиента как 0,1 вес.%, 0,2 вес.% или 0,5 вес.% и до такого большого количества, как 95 вес.%.

Дуствы представляют собой свободно текучие смеси активного ингредиента с тонко измельченными твердыми веществами, такими как тальк, природные глины, кизельгур, такие порошки, как перемолотая скорлупа грецких орехов и мука из семян хлопчатника, и другими органическими и неорганическими твердыми веществами, которые действуют как диспергаторы и носители для ядовитого вещества; такие тонко измельченные твердые вещества имеют средний размер частиц 50 мкм или меньше. Типичная дустовая формулировка, пригодная для применения здесь, представляет собой формулировку, содержащую 1,0 часть или меньше гербицидного соединения и 99,0 частей талька.

Смачивающиеся порошки - составы, также пригодные как для до-, так и для послевсходовых гербицидов - находятся в форме тонко измельченных частиц, которые быстро диспергируются в воде или в другой диспергирующей фазе. В конечном счете смачивающийся порошок наносят на почву либо в виде сухого дуста, либо в виде эмульсии в воде или в другой жидкости. Типичные носители для смачивающихся порошков включают фуллерову землю, каолиниты, кремнеземы и другие сильные абсорбенты, легко смачиваемые неорганическими разбавителями. Смачивающиеся порошки обычно готовят таким образом, чтобы они содержали 5-80% активного ингредиента - в зависимости от абсорбирующей способности носителя, и они также обычно содержат небольшое количество смачивателя, диспергатора или эмульгатора для облегчения диспергирования. Например, пригодная формулировка смачивающегося порошка содержит 80,8 частей гербицидного соединения, 17,9 частей глины Palmetto и 1,0 часть лигносульфоната натрия и 0,3 части сульфированного сложного, алифатического полиэфира в качестве смачивателей. Часто в промежуточную смесь (Tank mix) для послевсходового применения вводят дополнительный смачиватель и/или масло для облегчения распределения по листе или поглощения растением.

Другими составами, пригодными для гербицидов, являются эмульгируемые концентраты

(ECs), которые представляют собой однородные жидкие композиции, диспергируемые в воде или в другой диспергирующей среде, и которые могут состоять полностью из гербицидного соединения и жидкого или твердого эмульгатора, или могут также содержать жидкий носитель, такой как ксилол, тяжелые ароматические погонны лигроина, изофорон или другой нелетучий органический растворитель. Такие концентраты для применения гербицида диспергируют в воде или в другом жидком носителе и обычно наносят на пространство, которое обрабатывается как распыляемый раствор. Массовый процент необходимого активного ингредиента может изменяться в соответствии со способом, которым должна наноситься композиция, но, как правило, составляет от 0,5 до 95 мас.% гербицидной композиции.

Текучие составы подобны ECs, за исключением того, что активный ингредиент суспендируют в жидком носителе, обычно в воде. Текучие составы, подобно ECs, могут включать небольшое количество поверхностно-активного вещества и содержат активный ингредиент в интервале 0,5-95%, часто - 10-50%, от массы композиции. Для применения текучие композиции могут быть разбавлены водой или другим жидким носителем и обычно наносятся на обрабатываемую площадь как распыляемый раствор.

Типичные смачиватели, диспергаторы или эмульгаторы, применяемые в формулировках для сельского хозяйства, включают, но не ограничиваются ими, алкил- и алкиларил-сульфонаты и сульфаты и их натриевые соли; алкиларилполиэфиры спиртов; сульфатированные высшие спирты; полиэтиленоксиды; сульфированные животные и растительные масла; сульфированные нефтяные дистилляты; эфиры жирных кислот и многоатомных спиртов и продукты присоединения этиленоксида к таким эфирам; и аддукты длинноцепочечных меркаптанов и этиленоксида. В торговле имеется много других видов пригодных поверхностно-активных веществ. Когда используют поверхностно-активное вещество, оно обычно составляет от 1 до 15 мас.% композиции.

К другим подходящим формулировкам относятся суспензии активного ингредиента в относительно нелетучей жидкости, такой как вода, кукурузное масло, керосин, пропиленгликоль, или в другом подходящем носителе.

Другими подходящими для гербицидного применения составами являются еще простые растворы активных ингредиентов в растворителях, в которых они полностью растворяются в нужной концентрации, в таких, как ацетон, алкилированные нафталины, ксилол или другие органические растворители. Гранулированные формулировки, в которых ядовитое вещество нанесено на относительно грубые частицы, относятся к особенно пригодным для наземного распределения или для проникания сквозь растительный покров культур. Также могут использоваться распыляемые под давлением растворы, как правило, аэрозоли, при этом активный ингредиент разбрасывается в тонко измельченной форме в результате испарения низкокипящего диспергирующего растворителя - носителя, такого как фреоны - фторированные углеводороды. Водорастворимые или дис-

пергируемые в воде гранулы также являются пригодными формулировками для применения соединений настоящего изобретения в качестве гербицидов. Такие гранулированные формулировки являются свободно пересыпающимися, неплывающими и легко растворяются в воде или смешиваются с водой. Растворимые или диспергируемые гранулированные формулировки, описанные в патенте США № 3920442, являются пригодными для гербицидных соединений настоящего изобретения. При применении в поле фермер может разбавить гранулированные формулировки, эмульгируемые концентраты, текучие концентраты, растворы и т.п., водой, чтобы получить концентрацию активного ингредиента в интервале от 0,1% или 0,2% до 1,5% или 2%.

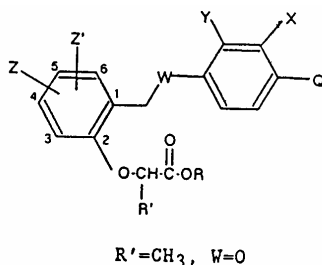
Активные гербицидные соединения настоящего изобретения могут формулироваться и/или применяться с инсектицидами, фунгицидами, нематоцидами, регуляторами роста растений, удобрениями или другими сельскохозяйственными химикатами, и могут использоваться в сельском хозяйстве в качестве эффективных средств для стерилизации почвы, так же, как и в качестве селективных гербицидов. При применении активного соединения настоящего изобретения, используется ли оно в формулировке одно или с другими сельскохозяйственными химикатами, используют, конечно, эффективное количество и концентрацию активного соединения; и такое количество может быть таким небольшим, как, например, от 10 до 100 г/га, предпочтительно - от 30 до 60 г/га. При применении в поле, когда имеют место по-

тери гербицида, могут применяться более высокие нормы применения (например, четырехкратные от упомянутых выше норм применения при испытаниях в теплице).

Активные гербицидные соединения настоящего изобретения могут применяться в сочетании с другими гербицидами, например, их можно смешать, скажем, с меньшим, равным или большим количеством известного гербицида, из числа хлорацетанилидных гербицидов таких как 2-хлор-N-(2,6-диэтилфенил)-N-(метоксиметил)-ацетамид /алахлор/, 2-хлор-N-(2-этил-6-метилфенил)-N-(2-метокси-1-метилэтил)/ацетамид /метолахлор/ и N-хлорацетил-N-(2,6-диэтилфенил)глицин /диэтил-лэтил/; бензотиадазиноновых гербицидов, таких как 3-(1-метилэтил)-(1H)-2,1,3-бензотиадазин-4-(3H)-он-2,2-диоксид /бентазон/; триазиновых гербицидов, таких как 6-хлор-N-этил-N-(1-метилэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин /атразин/ и 2-[4-хлор-6-(этиламино)-1,3,5-триазин-2-ил]амино-2-метилпропаненитрил /цианазин/; динитроанилиновых гербицидов, таких как 2,6-динитро-N,N-дипропил-4-(трифторметил)-бензоламин /трифлуралин/; арилмочевинных гербицидов, таких как N-(3,4-дихлорфенил)-N,N-диметилмочевина /диурон/ и N,N-диметил-N<sup>1</sup>-[3-(трифторметил)фенил]мочевина /флуметурон/; и 2-[(2-хлорфенил)метил]-4,4-диметил-3-изоксазолидинона.

Очевидно, что могут быть осуществлены различные модификации составов и применений соединений настоящего изобретения без отхода от идеи настоящего изобретения, определенной в формуле изобретения.

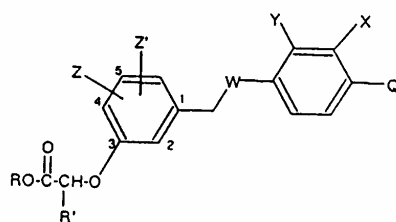
Таблица 1



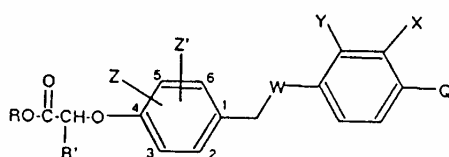
№ соединения	Q <sup>a</sup>	X	Y	Z	Z'	R
1	A	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>
2	A	F	H	H	H	H
3	A	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>
4	A	F	H	4-F	H	CH <sub>3</sub>
5	A	F	H	3-Cl	H	CH <sub>3</sub>
6	A	F	H	4-Cl	H	H
7	A	F	H	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
8	A	F	H	5-Cl	H	CH <sub>3</sub>
9	A	F	H	4-Br	H	CH <sub>3</sub>
10	A	F	H	3-F	4-F	CH <sub>3</sub>
11	A	F	H	3-Cl	4-Cl	CH <sub>3</sub>
12	A	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
13	A	F	H	5-OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
14	A	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>
15	A	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
16	A	Cl	H	4-F	H	CH <sub>3</sub>
17	A	Cl	H	3-Cl	H	CH <sub>3</sub>
18	A	Cl	H	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
19	A	Cl	H	4-Br	H	CH <sub>3</sub>

№ соеди- нения	Q <sup>a</sup>	X	Y	Z	Z'	R
20	A	Cl	H	3-F	4-F	CH <sub>3</sub>
21	A	Cl	H	3-Cl	4-Cl	CH <sub>3</sub>
22	A	Cl	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
23	B	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>
24	B	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>
25	B	F	H	4-F	H	CH <sub>3</sub>
26	B	F	H	3-Cl	H	CH <sub>3</sub>
27	B	F	H	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
28	B	F	H	5-Cl	H	CH <sub>3</sub>
29	B	F	H	4-Br	H	CH <sub>3</sub>
30	B	F	H	3-F	4-F	CH <sub>3</sub>
31	B	F	H	3-Cl	4-Cl	CH <sub>3</sub>
32	B	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
33	B	Cl	H	4-F	H	CH <sub>3</sub>
34	B	Cl	H	3-Cl	H	CH <sub>3</sub>
35	B	Cl	H	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
36	B	Cl	H	4-Br	H	CH <sub>3</sub>
37	B	Cl	H	3-Cl	4-Cl	CH <sub>3</sub>
38	B	Cl	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
39	B	3-OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -2		H	H	CH <sub>3</sub>
40	B	3-OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -2		4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
41	C	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>
42	C	F	H	4-F	H	CH <sub>3</sub>
43	C	F	H	3-Cl	H	CH <sub>3</sub>
44	C	F	H	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
45	C	F	H	3-Cl	4-Cl	CH <sub>3</sub>
46	A	F	H	4-Cl	6-Cl	CH <sub>3</sub>
47	A	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	H
48	A	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
49	A	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
50	A	F	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
51	A	F	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
52	A	F	H	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>
53	A	F	H	4-изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>
54	A	F	H	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>
55	A	F	H	4-трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>
56	A	F	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )
57	A	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
58	A	F	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
59	A	F	H	4-трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
60	A	F	H	4-φ	H	CH <sub>3</sub>
61	A	F	H	3-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -4		CH <sub>3</sub>
62	A	Cl	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
63	D	F	H	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
64	D	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
65	D	F	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
66	E	F	H	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
67	E	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
68	F	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
69	G	F	H	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
70	G	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
71	G	F	H	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>
R'=CH <sub>3</sub> , W=S						
72	A	F	H	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
73	A	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
R'=H, W=O						
74	A	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>
75	A	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
76	A	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	H
77	B	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>
78	D	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>

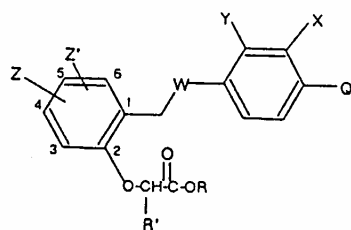


R'=CH<sub>3</sub>, W=O

№ соединения	Q <sup>a</sup>	X	Y	Z	Z'	R
79	A	F	H	H	H	H
80	A	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>

R'=CH<sub>3</sub>, W=O

81	A	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>
82	A	F	H	H	H	CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
83	A	Cl	H	H	H	CH <sub>3</sub>
84	B	F	H	H	H	CH <sub>3</sub>

R'=CH<sub>3</sub>, W=O

85	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>
86	H	H	H	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
87	H	H	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
88	H	H	H	4-CH <sub>3</sub>	H	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
89	H	H	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
90	H	H	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
91	H	H	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
92	H	H	H	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>
93	H	H	H	4-CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub>
94	H	F	H	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
95	H	F	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
96	H	F	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
97	H	F	H	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>
98	H	Cl	H	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
99	H	Cl	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
100	H	CH <sub>3</sub>	H	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>
101	H	CH <sub>3</sub>	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
102	H	CH <sub>3</sub>	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
103	H	H	H	4-CH <sub>3</sub>	H	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>
104	H	H	H	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>

а.

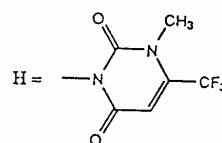
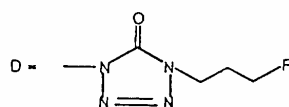
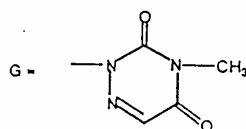
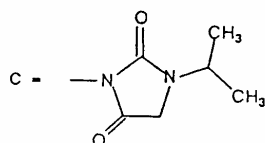
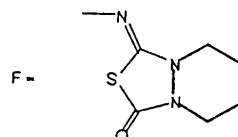
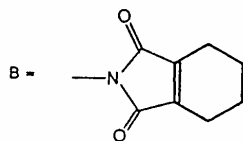
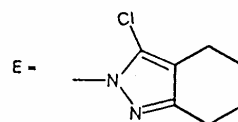
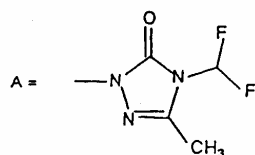


Таблица 2

Данные о свойствах

№ соедине- ния	Т.пл., °C	№ соединения	Т.пл., °C	№ соединения	Т.пл., °C
1	масло	35	109–111	69	стекло
2	74–76	36	масло	70	густой сироп
3	масло	37	—"	71	густой сироп
4	84–87	38	—"	72	сироп
5	масло	39	—"	73	—"
6	—"	40	—"	74	94–97
7	—"	41	—"	75	густая желтая жид.
8	86–88	42	—"	76	110–112
9	86–88	43	—"	77	123–125
10	103–105	44	—"	78	сироп
11	94–96	45	—"	79	масло
12	74–76	46	—"	80	—"
13	масло	47	гель	81	83–85
14	—"	48	98–101	82	масло
15	—"	49	масло	83	—"
16	89–92	50	желт. жидк.	84	118–119,5
17	масло	51	желт. жидк.	85	масло
18	87–89	52	желтый сироп	86	—"
19	89–92	53	масло	87	52–54
20	80–82	54	сироп	88	масло
21	68–70	55	оранж. масло	89	—"
22	масло	56	желтое масло	90	—"
23	131–133	57	гель	91	—"
24	масло	58	желтое масло	92	75–78
25	83–86	59	желтое масло	93	—"
26	141–143	60	оранж. масло	94	—"
27	110–112	61	сироп	95	—"
28	102–103	62	желт. жидк.	96	—"
29	113–115	63	сироп	97	—"
30	73–76	64	масло	98	—"
31	масло	65	сироп	99	—"
32	81–83	66	—"	100	—"
33	масло	67	—"	101	—"
34	116–118	68	—"	102	—"
				103	—"
				104	—"

## Довсходовая гербицидная активность (% сдерживания)

<b>I № соединения</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,25</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	0	0	90	80
2 Пшеница	70	80	20	80
3 Кукуруза	15	15	15	70
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	90	80	90	100
7 Дурнишник	10	20	70	80
8 Лисохвост	80	40	70	95
9 Чумиза	90	80	100	100
10 Сорго	80	70	70	95
<b>I № соединения</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	10	10	50	0
2 Пшеница	10	50	95	0
3 Кукуруза	20	85	10	5
4 Канатник	100	100	100	85
5 Ипомея	100	100	100	85
6 Мокрица	100	100	100	90
7 Дурнишник	70	100	100	0
8 Лисохвост	90	100	100	0
9 Чумиза	100	100	100	10
10 Сорго	95	80	70	40
<b>I № соединения</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	100	10	0	20
2 Пшеница	80	20	10	70
3 Кукуруза	95	10	10	50
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	95	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	100	40	60	90
8 Лисохвост	100	70	20	80
9 Чумиза	100	100	100	100
10 Сорго	95	40	90	60
<b>I № соединения</b>	<b>13</b>	<b>14*</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	0	0	0	10
2 Пшеница	0	5	5	10
3 Кукуруза	5	10	5	15
4 Канатник	100	85	100	100
5 Ипомея	60	70	100	100
6 Мокрица	20	45	90	100
7 Дурнишник	30	0	5	60
8 Лисохвост	0	0	0	20
9 Чумиза	85	75	50	100
10 Сорго	10	30	0	60

\*Среднее из двух испытаний.

<b>I № соединения</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	10	0	60	0
2 Пшеница	70	10	–	0
3 Кукуруза	10	30	20	0
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	30	90	90	80
6 Мокрица	40	100	100	50
7 Дурнишник	20	40	60	0
8 Лисохвост	80	10	90	10
9 Чумиза	90	100	100	100
10 Сорго	95	90	90	60
<b>I № соединения</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,25</b>	<b>0,25</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	0	10	–	5
2 Пшеница	0	60	5	10
3 Кукуруза	30	50	5	5
4 Канатник	100	100	30	80
5 Ипомея	70	90	100	70
6 Мокрица	20	80	85	95
7 Дурнишник	20	10	0	20
8 Лисохвост	10	30	5	90
9 Чумиза	95	95	40	30
10 Сорго	70	50	60	15
<b>I № соединения</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	20	0	10	90
2 Пшеница	20	0	0	95
3 Кукуруза	10	0	15	95
4 Канатник	100	85	100	50
5 Ипомея	100	95	100	20
6 Мокрица	100	–	100	85
7 Дурнишник	80	10	80	0
8 Лисохвост	0	40	70	60
9 Чумиза	60	20	0	15
10 Сорго	10	0	40	85
<b>I № соединения</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	90	40	10	30
2 Пшеница	0	0	0	0
3 Кукуруза	20	0	0	0
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	90	95	100
6 Мокрица	100	95	10	100
7 Дурнишник	85	100	20	80
8 Лисохвост	–	30	10	30
9 Чумиза	95	70	0	100
10 Сорго	80	10	10	10

<b>I № соединения</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	0	0	0	0
2 Пшеница	0	0	0	0
3 Кукуруза	15	0	10	0
4 Канатник	100	95	100	100
5 Ипомея	100	90	95	80
6 Мокрица	100	–	95	100
7 Дурнишник	10	10	10	20
8 Лисохвост	0	10	10	10
9 Чумиза	70	0	0	10
10 Сорго	10	0	20	0
<b>I № соединения</b>	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>	<b>40</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	0	0	10	10
2 Пшеница	0	0	–	10
3 Кукуруза	0	0	–	0
4 Канатник	80	70	0	0
5 Ипомея	60	20	10	0
6 Мокрица	0	50	–	100
7 Дурнишник	0	10	0	10
8 Лисохвост	0	0	0	0
9 Чумиза	10	40	–	0
10 Сорго	10	10	20	10
<b>I № соединения</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	0	0	0	20
2 Пшеница	0	0	0	0
3 Кукуруза	0	50	30	20
4 Канатник	–	0	0	80
5 Ипомея	10	0	0	80
6 Мокрица	0	0	0	80
7 Дурнишник	10	20	0	70
8 Лисохвост	0	0	0	10
9 Чумиза	10	0	0	20
10 Сорго	30	0	20	30
<b>I № соединения</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	0	20	30	90
2 Пшеница	0	10	75	90
3 Кукуруза	0	10	75	90
4 Канатник	0	100	100	100
5 Ипомея	–	95	100	100
6 Мокрица	0	100	100	100
7 Дурнишник	–	60	75	100
8 Лисохвост	0	40	95	95
9 Чумиза	0	100	100	100
10 Сорго	0	90	75	90

<b>I № соединения</b>	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>	<b>52</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	75	60	80	90
2 Пшеница	85	75	80	20
3 Кукуруза	75	30	75	60
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	85	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	100	75	85	95
8 Лисохвост	90	80	80	40
9 Чумиза	100	100	100	100
10 Сорго	100	80	95	90
<b>I № соединения</b>	<b>53</b>	<b>54</b>	<b>55</b>	<b>56</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	100	95	70	90
2 Пшеница	80	0	20	50
3 Кукуруза	40	30	30	40
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	90	50	80	75
8 Лисохвост	100	20	75	75
9 Чумиза	100	95	95	100
10 Сорго	70	70	75	95
<b>I № соединения</b>	<b>57</b>	<b>58</b>	<b>59</b>	<b>60</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	40	60	50	75
2 Пшеница	80	75	20	20
3 Кукуруза	75	40	20	20
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	95	100	85	100
6 Мокрица	100	100	90	100
7 Дурнишник	70	30	75	60
8 Лисохвост	80	75	70	60
9 Чумиза	100	100	90	100
10 Сорго	80	90	80	70
<b>I № соединения</b>	<b>61</b>	<b>62</b>	<b>63</b>	<b>64</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	40	40	40	30
2 Пшеница	20	70	10	20
3 Кукуруза	20	50	10	30
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	80	100	100	90
6 Мокрица	70	100	100	100
7 Дурнишник	10	60	75	60
8 Лисохвост	40	85	70	30
9 Чумиза	100	100	100	50
10 Сорго	70	80	75	30

Продолжение табл. 3

<b>I № соединения</b>	<b>65</b>	<b>66</b>	<b>67</b>	<b>68</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	85	10	10	40
2 Пшеница	10	10	10	10
3 Кукуруза	10	0	10	10
4 Канатник	100	80	100	100
5 Ипомея	100	10	100	90
6 Мокрица	100	0	60	100
7 Дурнишник	80	10	30	40
8 Лисохвост	50	30	60	30
9 Чумиза	100	0	75	80
10 Сорго	80	0	10	40
<b>I № соединения</b>	<b>69</b>	<b>70</b>	<b>71</b>	<b>72</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	60	20	85	40
2 Пшеница	40	40	20	40
3 Кукуруза	20	50	30	60
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	95
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	90	30	85	75
8 Лисохвост	40	0	0	75
9 Чумиза	100	100	100	90
10 Сорго	95	20	75	50
<b>I № соединения</b>	<b>73</b>	<b>74</b>	<b>75</b>	<b>76</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	0	10	10	20
2 Пшеница	0	80	60	60
3 Кукуруза	0	20	20	70
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	80	100	100	100
6 Мокрица	100	80	75	80
7 Дурнишник	20	0	10	30
8 Лисохвост	70	95	75	60
9 Чумиза	100	80	100	100
10 Сорго	30	70	70	80
<b>I № соединения</b>	<b>77</b>	<b>78</b>	<b>79</b>	<b>80</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	10	10	0	0
2 Пшеница	5	20	10	85
3 Кукуруза	10	10	20	5
4 Канатник	10	100	100	100
5 Ипомея	80	100	95	100
6 Мокрица	20	30	95	90
7 Дурнишник	10	60	0	20
8 Лисохвост	5	30	40	50
9 Чумиза	20	80	70	100
10 Сорго	20	50	95	80

<b>I № соединения</b>	<b>81</b>	<b>82</b>	<b>83</b>	<b>84</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,25</b>	<b>0,25</b>	<b>0,3</b>	<b>0,25</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	0	0	0	10
2 Пшеница	0	5	5	0
3 Кукуруза	10	40	5	5
4 Канатник	50	95	0	0
5 Ипомея	80	85	0	10
6 Мокрица	15	30	90	5
7 Дурнишник	20	40	0	5
8 Лисохвост	60	60	0	0
9 Чумиза	95	85	–	30
10 Сорго	10	80	5	10
<b>I № соединения</b>	<b>85</b>	<b>86</b>	<b>87</b>	<b>88</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	60	85	75	90
2 Пшеница	10	30	50	0
3 Кукуруза	75	75	60	20
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	45	100	70	50
8 Лисохвост	90	75	60	20
9 Чумиза	100	90	95	100
10 Сорго	90	95	95	30
<b>I № соединения</b>	<b>89</b>	<b>90</b>	<b>91</b>	<b>92</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	100	100	100	95
2 Пшеница	30	90	10	0
3 Кукуруза	75	90	90	60
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	100	95	90	95
8 Лисохвост	95	60	85	40
9 Чумиза	100	100	100	100
10 Сорго	100	100	100	95
<b>I № соединения</b>	<b>93</b>	<b>94</b>	<b>95</b>	<b>96</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	40	100	90	95
2 Пшеница	20	0	10	60
3 Кукуруза	40	45	85	60
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	95	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	75	100	100	90
8 Лисохвост	75	85	70	40
9 Чумиза	70	100	100	100
10 Сорго	75	100	95	75



Продолжение табл. 3

<b>I № соединения</b>	<b>97</b>	<b>98</b>	<b>99</b>	<b>100</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	95	10	20	50
2 Пшеница	20	0	0	0
3 Кукуруза	30	20	20	60
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	60	20	90
6 Мокрица	100	100	ND	100
7 Дурнишник	90	40	40	80
8 Лисохвост	30	0	20	20
9 Чумиза	95	70	100	100
10 Сорго	60	40	80	80
<b>I № соединения</b>	<b>101</b>	<b>102</b>	<b>103</b>	<b>104</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	70	75	60	100
2 Пшеница	10	0	60	20
3 Кукуруза	75	10	80	60
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	60	60	100	100
6 Мокрица	100	95	100	100
7 Дурнишник	60	70	90	80
8 Лисохвост	30	0	95	80
9 Чумиза	95	100	100	100
10 Сорго	60	100	95	95

Таблица 4

Послеуборочная гербицидная активность (% сдерживания)

<b>I № соединения</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,25</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	60	85	95	95
2 Пшеница	85	100	95	100
3 Кукуруза	70	100	95	100
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	90	–	100	100
7 Дурнишник	50	100	100	100
8 Лисохвост	30	90	95	100
9 Чумиза	100	100	100	100
10 Сорго	80	100	90	100
<b>I № соединения</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	80	90	95	40
2 Пшеница	95	100	100	20
3 Кукуруза	100	100	100	40
4 Канатник	100	100	100	70
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	100	100	100	40
8 Лисохвост	40	100	100	0
9 Чумиза	100	100	100	70
10 Сорго	95	100	90	10

<b>I № соединения</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	100	95	80	95
2 Пшеница	100	100	95	100
3 Кукуруза	100	100	100	100
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	95	100	100
7 Дурнишник	100	95	100	—
8 Лисохвост	100	100	95	100
9 Чумиза	100	100	100	100
10 Сорго	100	95	100	100
<b>I № соединения</b>	<b>13</b>	<b>14*</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	70	50	50	75
2 Пшеница	20	50	95	100
3 Кукуруза	75	75	95	95
4 Канатник	80	100	100	100
5 Ипомея	60	100	100	100
6 Мокрица	0	5	10	100
7 Дурнишник	60	55	60	100
8 Лисохвост	5	10	5	60
9 Чумиза	20	90	100	100
10 Сорго	40	35	70	95
<b>I № соединения</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	60	85	60	70
2 Пшеница	30	100	100	95
3 Кукуруза	95	100	100	100
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	95	100	100	100
6 Мокрица	20	100	100	80
7 Дурнишник	80	100	100	90
8 Лисохвост	10	95	100	70
9 Чумиза	30	100	100	100
10 Сорго	85	100	95	100
<b>I № соединения</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,25</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	30	70	40	90
2 Пшеница	20	100	15	20
3 Кукуруза	30	90	30	100
4 Канатник	95	100	80	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	20	95	40	100
7 Дурнишник	80	—	20	100
8 Лисохвост	20	95	5	60
9 Чумиза	95	100	15	85
10 Сорго	90	70	10	70

\* Среднее из двух испытаний.

Продолжение табл. 4

<b>I № соединения</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	75	60	95	95
2 Пшеница	10	20	15	90
3 Кукуруза	75	75	100	80
4 Канатник	100	60	100	90
5 Ипомея	100	100	100	95
6 Мокрица	100	20	100	95
7 Дурнишник	100	100	100	70
8 Лисохвост	0	0	10	85
9 Чумиза	80	0	90	20
10 Сорго	95	10	50	40
<b>I № соединения</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	90	90	40	95
2 Пшеница	30	20	15	10
3 Кукуруза	80	80	100	80
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	95	100	100
6 Мокрица	100	95	30	100
7 Дурнишник	90	100	85	—
8 Лисохвост	0	10	0	0
9 Чумиза	50	80	80	60
10 Сорго	0	60	30	20
<b>I № соединения</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	70	10	60	40
2 Пшеница	0	10	15	0
3 Кукуруза	50	25	25	80
4 Канатник	100	50	100	100
5 Ипомея	100	90	100	100
6 Мокрица	80	0	100	95
7 Дурнишник	80	10	80	95
8 Лисохвост	10	0	0	0
9 Чумиза	20	0	50	30
10 Сорго	0	0	50	0
<b>I № соединения</b>	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>	<b>40</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	30	20	10	0
2 Пшеница	15	0	0	0
3 Кукуруза	10	60	10	15
4 Канатник	85	80	10	0
5 Ипомея	50	100	0	0
6 Мокрица	10	80	20	0
7 Дурнишник	60	—	0	0
8 Лисохвост	10	0	0	0
9 Чумиза	10	30	20	0
10 Сорго	4	0	0	0

Продолжение табл. 4

<b>I № соединения</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	30	70	30	80
2 Пшеница	0	10	0	40
3 Кукуруза	30	40	0	70
4 Канатник	100	85	70	100
5 Ипомея	100	100	85	100
6 Мокрица	–	70	0	90
7 Дурнишник	–	90	60	100
8 Лисохвост	0	0	0	0
9 Чумиза	20	30	10	20
10 Сорго	50	30	30	10
<b>I № соединения</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	50	60	80	95
2 Пшеница	0	90	95	100
3 Кукуруза	40	75	100	100
4 Канатник	60	100	100	100
5 Ипомея	80	100	100	100
6 Мокрица	0	100	100	100
7 Дурнишник	95	100	100	100
8 Лисохвост	0	80	100	100
9 Чумиза	30	100	100	100
10 Сорго	70	100	100	100
<b>I № соединения</b>	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>	<b>52</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	75	95	100	100
2 Пшеница	95	90	95	100
3 Кукуруза	50	90	100	100
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	100	100	100	100
8 Лисохвост	100	100	100	85
9 Чумиза	100	100	100	100
10 Сорго	100	100	95	100
<b>I № соединения</b>	<b>53</b>	<b>54</b>	<b>55</b>	<b>56</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	100	100	90	90
2 Пшеница	100	60	70	95
3 Кукуруза	80	70	50	60
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	95	100
7 Дурнишник	100	100	100	100
8 Лисохвост	100	60	90	95
9 Чумиза	100	100	100	100
10 Сорго	100	100	95	100

Продолжение табл. 4

<b>I № соединения</b>	<b>57</b>	<b>58</b>	<b>59</b>	<b>60</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	80	95	90	100
2 Пшеница	85	100	95	90
3 Кукуруза	100	100	60	–
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	100	95	100	100
8 Лисохвост	95	100	90	75
9 Чумиза	100	100	100	100
10 Сорго	100	100	100	100
<b>I № соединения</b>	<b>61</b>	<b>62</b>	<b>63</b>	<b>64</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	95	85	85	75
2 Пшеница	40	90	80	85
3 Кукуруза	60	80	75	60
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	100	100	100	100
8 Лисохвост	70	95	75	80
9 Чумиза	100	100	100	100
10 Сорго	100	100	95	90
<b>I № соединения</b>	<b>65</b>	<b>66</b>	<b>67</b>	<b>68</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	95	40	40	95
2 Пшеница	90	0	10	20
3 Кукуруза	70	20	20	60
4 Канатник	100	95	100	100
5 Ипомея	100	80	100	100
6 Мокрица	100	100	95	100
7 Дурнишник	100	100	100	100
8 Лисохвост	85	10	10	70
9 Чумиза	100	95	80	100
10 Сорго	100	–	70	95
<b>I № соединения</b>	<b>69</b>	<b>70</b>	<b>71</b>	<b>72</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	80	80	95	60
2 Пшеница	100	100	100	100
3 Кукуруза	100	100	100	100
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	100	100	100	100
8 Лисохвост	95	80	80	85
9 Чумиза	100	100	100	100
10 Сорго	100	100	100	100

<b>I № соединения</b>	<b>73</b>	<b>74</b>	<b>75</b>	<b>76</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	60	50	85	85
2 Пшеница	100	85	50	50
3 Кукуруза	100	95	80	60
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	90	100	100
7 Дурнишник	100	90	100	60
8 Лисохвост	100	95	80	100
9 Чумиза	100	90	100	100
10 Сорго	95	70	95	85
<b>I № соединения</b>	<b>77</b>	<b>78</b>	<b>79</b>	<b>80</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	15	60	70	50
2 Пшеница	20	50	70	85
3 Кукуруза	50	80	100	100
4 Канатник	95	100	80	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	—	100	0	90
7 Дурнишник	90	100	90	90
8 Лисохвост	10	20	15	40
9 Чумиза	10	95	70	100
10 Сорго	20	85	85	90
<b>I № соединения</b>	<b>81</b>	<b>82</b>	<b>83</b>	<b>84</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,25</b>	<b>0,25</b>	<b>0,3</b>	<b>0,25</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	85	70	50	95
2 Пшеница	95	70	15	20
3 Кукуруза	100	80	70	50
4 Канатник	100	95	40	30
5 Ипомея	100	100	40	80
6 Мокрица	—	90	10	15
7 Дурнишник	80	85	60	85
8 Лисохвост	95	90	5	0
9 Чумиза	100	100	85	60
10 Сорго	85	80	40	50
<b>I № соединения</b>	<b>85</b>	<b>86</b>	<b>87</b>	<b>88</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	95	100	95	80
2 Пшеница	45	90	40	85
3 Кукуруза	100	85	75	100
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	100	100	80	100
8 Лисохвост	75	95	90	90
9 Чумиза	100	90	95	100
10 Сорго	100	95	95	100

<b>I № соединения</b>	<b>89</b>	<b>90</b>	<b>91</b>	<b>92</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	95	100	100	100
2 Пшеница	95	95	100	40
3 Кукуруза	100	100	100	75
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	100	100	ND	100
8 Лисохвост	100	100	80	90
9 Чумиза	100	100	100	100
10 Сорго	100	100	100	100
<b>I № соединения</b>	<b>93</b>	<b>94</b>	<b>95</b>	<b>96</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	90	100	100	100
2 Пшеница	100	85	90	95
3 Кукуруза	100	75	95	100
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	100	100	95	100
8 Лисохвост	100	100	100	95
9 Чумиза	100	90	100	100
10 Сорго	100	100	100	100
<b>I № соединения</b>	<b>97</b>	<b>98</b>	<b>99</b>	<b>100</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	100	85	60	90
2 Пшеница	ND	40	40	30
3 Кукуруза	80	70	70	95
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	100	100	100	100
8 Лисохвост	80	30	30	70
9 Чумиза	90	90	70	80
10 Сорго	95	90	70	95
<b>I № соединения</b>	<b>101</b>	<b>102</b>	<b>103</b>	<b>104</b>
<b>II Норма (кг/га)</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>III Виды растений</b>				
1 Соя	80	90	95	100
2 Пшеница	10	70	100	90
3 Кукуруза	90	80	95	100
4 Канатник	100	100	100	100
5 Ипомея	100	100	100	100
6 Мокрица	100	100	100	100
7 Дурнишник	100	85	100	100
8 Лисохвост	40	80	60	20
9 Чумиза	90	100	100	100
10 Сорго	100	100	100	100

---

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»  
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101  
(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03

---



