



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **104283** (13) **C2**  
(51) МПК**A01N 43/90** (2006.01)**A01P 13/02** (2006.01)**C07D 471/04** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

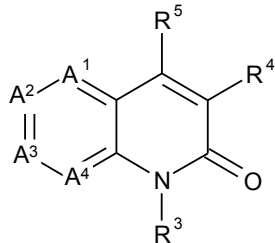
<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2010 10053</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Кордінглі Меттью Роберт (GB), Тернбулл Майкл Драйсдейл (GB), Уїллеттс Найджел Джеймс (GB), Кроулі Патрік Джелф (GB)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>16.01.2009</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>СІНДЖЕНТА ЛІМІТЕД,</b> European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford, Surrey, GU2 7YH, United Kingdom (GB)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>27.01.2014</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>0800855.9</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2004056825, A, 08.07.2004 WO 2004056829, A, 08.07.2004 EP 0 537 463, A, 21.04.1993 WO 2005010000, A, 03.02.2005 WO 03010145, A, 06.02.2004 WO 2004018419, A, 04.03.2004 US 20040087577, A, 06.05.2004 WO 2004041818, A, 21.05.2004 US 20060040927, A, 23.02.2006 WO 2005047244, A, 26.05.2005 WO 03059356, A, 24.07.2003 WO 9530676, A, 16.11.1995 EP 0 500 297, A, 26.08.1992 KRUEGER A. CHRIS, ET AL. Inhibitors of HCV NS5B polymerase: Synthesis and structure-activity relationships of N-alkyl-4- hydroxyquinolon-3-yl-benzothiadiazine sulfamides// BIOORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY LETTERS, 16 (13), 2006, pp. 3367-3370 HAWES E. M., WIBBERLEY G. D. 1,8- Naphthyridines// JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY [SECTION] C: ORGANIC, (3), 1966, pp. 315-321
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>17.01.2008</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>GB</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>25.11.2010, Бюл.№ 22</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>27.01.2014, Бюл.№ 2</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ <b>РСТ/GB2009/000126, 16.01.2009</b>	

**(54) ГЕРБІЦИДНІ СПОЛУКИ І ГЕРБІЦИДНІ КОМПОЗИЦІЇ НА ЇХ ОСНОВІ****(57) Реферат:**

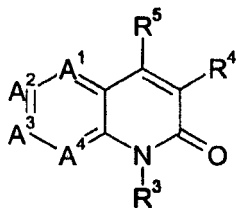
Спосіб контролювання рослин, який включає нанесення на рослини або на місце їх зростання гербіцидно ефективною кількістю сполуки формули (I), де один з  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  і  $A^4$  є N, а решта - C- $R^1$ ; кожний  $R^1$  є незалежно воднем,  $C_1$ - $C_4$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом, галогеном, ціано,

UA 104283 C2

гідрокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси; R<sup>3</sup> є C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>алкілом, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>галогеналкілом, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>алкенілом, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>алкінілом; R<sup>4</sup> є фенілом, заміщеним двома або трьома R<sup>8</sup>, які можуть бути однаковими або різними; R<sup>5</sup> є гідрокси, метилкарбонілокси-, етилкарбонілокси-, ізопропілкарбонілокси-, н-пропілкарбонілокси-, бут-2-илкарбонілокси-, 2-метилпропілкарбонілокси-, трет-бутилкарбонілокси-, етоксикарбонілокси- і етилтіокарбонілокси; кожний R<sup>8</sup> є незалежно бромом, хлором, фтором, метилом, етилом, трифторметилом, метокси або трифторметокси; або її сіль, або N-оксид, а також гербіцидні композиції, що містять гербіцидно ефективну кількість сполуки формули (I).



(I)



(II)

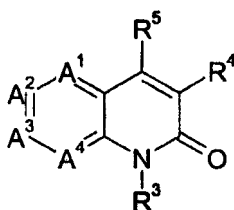
## ГЕРБІЦИДНІ СПОЛУКИ

Даний винахід стосується нових гербіцидних піридопіридинів, піридодіазинів і піридотриазинів, способів їх одержання, композицій, що включають ці сполуки, і їх застосування при контролюванні рослин або при інгібуванні росту рослини.

Конкретні піридопіридини були описані як проміжні сполуки в синтезах фунгіцидних сполук, наприклад, в патентному документі WO 04/056824. Конкретні піридопіримідини були розкриті як проміжні сполуки в синтезах фунгіцидних сполук, наприклад, в патентних документах WO 04/056825 і WO 04/056826. Конкретні піридотриазини були описані як проміжні сполуки в синтезах фунгіцидних сполук, наприклад, в патентному документі WO 04/056829. Конкретні піридопіридини і піридопіримідини були розкриті як фунгіцидні сполуки, наприклад, в патентному документі WO 05/010000. Конкретні піридопіридини були описані як фармацевтичні сполуки, наприклад, в патентних документах WO 95/30676, JP 07053546 і WO 01/62252. Конкретні піридодіазини і піридотриазини були розкриті як фармацевтичні сполуки, наприклад, в патентному документі WO 02/076396. Конкретні піридопіримідини були описані як фармацевтичні сполуки, наприклад, в патентних документах WO 02/076946, WO 06/124490 і WO 07/044813. Конкретні піридопіридини і піридопіримідини були розкриті як фармацевтичні сполуки, наприклад, в патентних документах WO 96/22990, WO 02/018383, WO 03/066630 і WO 07/136465. Конкретні піридопіридини були описані в публікаціях Journal of Heterocyclic Chemistry (1993), 30(4), 909-12 і Bioorganic & Medicinal Chemistry (2001), 9(8), 2061-2071.

Несподівано було виявлено, що конкретні піридопіридини, піридодіазини і піридотриазини мають відмінні гербіцидні властивості і властивості інгібування росту рослини.

Даний винахід пропонує спосіб контролювання рослин, який включає нанесення на рослини або на місце їх зростання гербіцидно ефективною кількістю сполуки формули (I)



, (I)

де  
A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> і A<sup>4</sup> є незалежно C-R<sup>1</sup> або N, при умові, що щонайменше один з A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> і A<sup>4</sup> є N, і, при умові, що, якщо A<sup>1</sup> і A<sup>4</sup> є обидва N, то A<sup>2</sup> і A<sup>3</sup> не є обидва C-R<sup>1</sup>;

кожний R<sup>1</sup> є незалежно воднем, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкілом, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкілом, галогеном, ціано, гідрокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкілтію, арилом або арилом, заміщеним від одного до п'яти R<sup>6</sup>, які можуть бути однаковими або різними, або гетероарилом, або гетероарилом, заміщеним від одного до п'яти R<sup>6</sup>, які можуть бути однаковими або різними;

R<sup>3</sup> є воднем, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкілом, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкілом, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>алкенілом, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкенілом, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>алкінілом, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкінілом, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>циклоалкілом, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>циклоалкіл-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>ціаноалкіл-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкоксикарбоніл-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл-, N-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>алкіламінокарбоніл-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл-, N,N-ді-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>алкіл)амінокарбоніл-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл-, арил-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл- або арил-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл-, де арильний фрагмент заміщений від одного до трьох R<sup>7</sup>, які можуть бути однаковими або різними, або гетероцикліл-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл-, або гетероцикліл-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл-, де гетероциклільний фрагмент заміщений від одного до трьох R<sup>7</sup>, які можуть бути однаковими або різними;

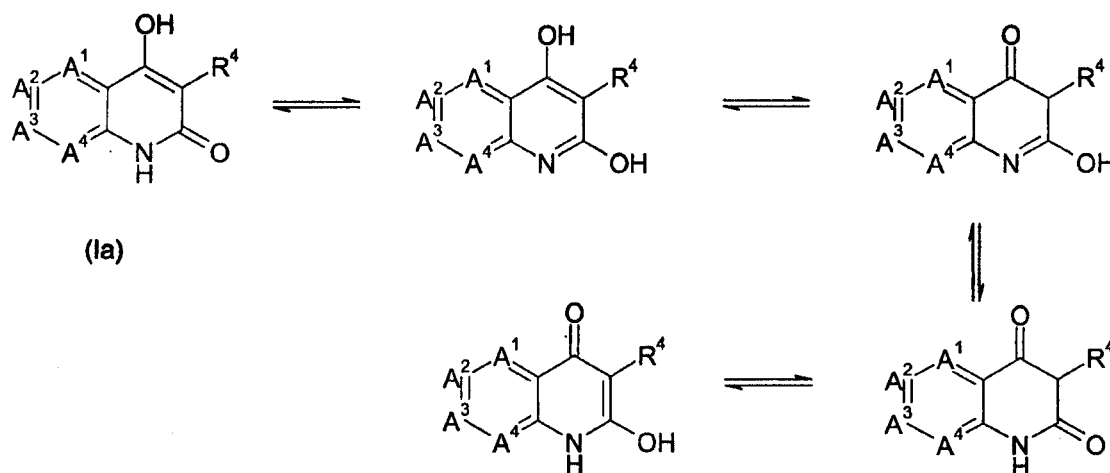
R<sup>4</sup> є арилом або арилом, заміщеним від одного до п'яти R<sup>8</sup>, які можуть бути однаковими або різними, або гетероарилом, або гетероарилом, заміщеним від одного до чотирьох R<sup>8</sup>, які можуть бути однаковими або різними;

R<sup>5</sup> є гідрокси або групою, яка може бути метаболізована в гідроксигрупу;  
кожний R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> і R<sup>8</sup> є незалежно галогеном, ціано, нітро, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкілом, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкілом, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>алкенілом, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>алкінілом, гідрокси, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>циклоалкілом, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>циклоалкокси, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>циклоалкіл-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл-, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>циклоалкіл-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси-, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкілкарбоніл-, формілом, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкоксикарбоніл-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкілкарбонілокси-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкілтію-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкілтію-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкілсульфініл-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкілсульфініл-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкілсульфоніл-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкілсульфоніл-, аміно, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкіламіно-, ді-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкіламіно-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкілкарбоніламіно-, арилом або арилом, заміщеним від одного до трьох R<sup>13</sup>, які можуть бути однаковими або різними, гетероарилом або

гетероарилом, заміщеним від одного до трьох  $R^{13}$ , які можуть бути однаковими або різними, арил- $C_1$ - $C_4$ алкіл- або арил- $C_1$ - $C_4$ алкіл-, де арильний фрагмент заміщений від одного до трьох  $R^{13}$ , які можуть бути однаковими або різними, гетероарил- $C_1$ - $C_4$ алкіл- або гетероарил- $C_1$ - $C_4$ алкіл-, де гетероарильний фрагмент заміщений від одного до трьох  $R^{13}$ , які можуть бути однаковими або різними, арилокси- або арилокси-, заміщеним від одного до трьох  $R^{13}$ , які можуть бути однаковими або різними, гетероарилокси- або гетероарилокси-, заміщеним від одного до трьох  $R^{13}$ , які можуть бути однаковими або різними, арилтіо- або арилтіо-, заміщеним від одного до трьох  $R^{13}$ , які можуть бути однаковими або різними, або гетероарилтіо-, або гетероарилтіо-, заміщеним від одного до трьох  $R^{13}$ , які можуть бути однаковими або різними; і кожний  $R^{13}$  є незалежно галогеном, ціано, нітро,  $C_1$ - $C_6$ алкілом,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкілом або  $C_1$ - $C_6$ алкокси; або її солі або N-оксиду.

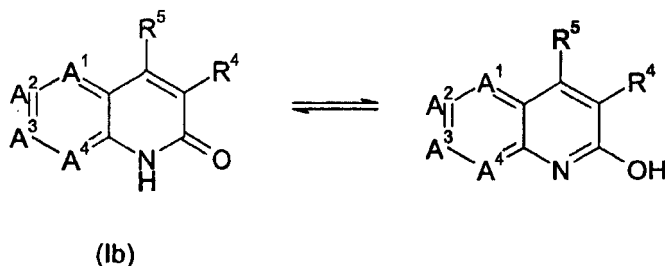
Сполуки формули (I) можуть існувати у вигляді різних геометричних або оптичних ізомерів або таутомерних форм. У обсяг цього винаходу входять всі такі ізомери і таутомери і їх суміші в будь-яких пропорціях, а також ізотопічні форми, такі як дейтеровані сполуки.

Наприклад, сполука формули (Ia), тобто сполука формули (I), де  $R^3$  є воднем і  $R^5$  є гідрокси, може бути зображена щонайменше в п'яти таутомерних формах.



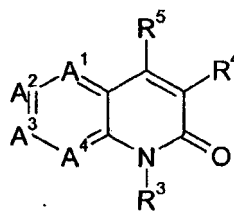
Деякі з цих сполук мають хорошу гербіцидну активність. Крім того, ці сполуки можуть бути використані як проміжні сполуки при синтезі сполук формул (Ib), (Ic) і (Id).

Наприклад, сполука формули (Ib), тобто сполука формули (I), де  $R^3$  є воднем і  $R^5$  визначене для сполук формули (I), але не є гідрокси, може бути зображена щонайменше в двох таутомерних формах.



Деякі з цих сполук мають хорошу гербіцидну активність. Крім того, ці сполуки можуть бути використані як проміжні сполуки при синтезі сполук формул (Ia), (Ic) і (Id).

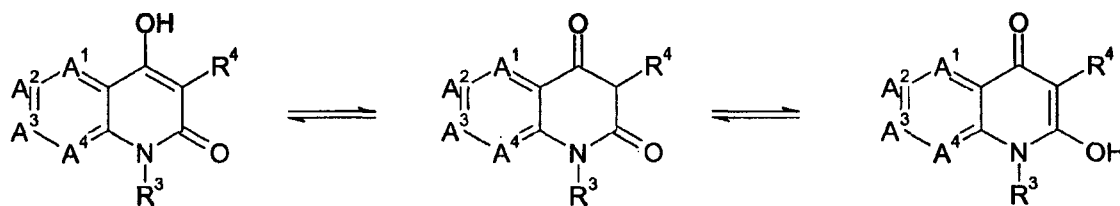
Сполука формули (Ic), тобто сполука формули (I), де  $R^3$  визначене для сполук формули (I), але не є воднем, і  $R^5$  визначене для сполук формули (I), але не є гідрокси, може бути зображена тільки в одній таутомерній формі.



(Ic)

Більшість з цих сполук мають відмінну гербіцидну активність. Крім того, ці сполуки можуть бути використані як проміжні сполуки при синтезі сполук формул (Ia), (Ib) і (Id).

- 5 Сполука формули (Id), тобто сполука формули (I), де  $R^3$  визначене для сполук формули (I), але не є воднем, і  $R^5$  є гідрокси, може бути зображена в трьох таутомерних формах.



(Id)

- 10 Більшість з цих сполук мають хорошу гербіцидну активність. Крім того, ці сполуки можуть бути використані як проміжні сполуки при синтезі сполук формул (Ia), (Ib) і (Ic).

- Кожний алкільний фрагмент (або сам по собі, або як частина більш великої групи, такої як алкокси, алкоксикарбоніл, алкілкарбоніл, алкіламінокарбоніл, діалкіламінокарбоніл) являє собою лінійний або розгалужений ланцюг і є, наприклад, метилом, етилом, н-пропілом, н-бутилом, н-пентилом, н-гексилом, ізопропілом, н-бутилом, втор-бутилом, ізобутилом, трет-бутилом або неопентилом. Переважними алкільними групами є  $C_1$ - $C_6$ алкільні групи, більш переважними є  $C_1$ - $C_4$ алкільні групи і найбільш переважними є  $C_1$ - $C_3$ алкільні групи.

- Алкенільні і алкінільні фрагменти (або самі по собі, або як частина більш великої групи, такої як алкенілокси або алкінілокси) можуть бути у формі лінійних або розгалужених ланцюгів, і алкенільні фрагменти, коли це доречно, можуть мати або (E)-, або (Z)-конфігурацію. Прикладами є вініл, аліл, проп-2-еніл і пропаргіл. Переважними алкенільними і алкінільними групами є  $C_2$ - $C_6$ алкенільні або алкінільні групи, більш переважними є  $C_2$ - $C_4$ алкенільні або алкінільні групи і найбільш переважними є  $C_2$ - $C_3$ алкенільні або алкінільні групи.

Галогеном є фтор, хлор, бром або йод.

- 25 Галогеналкільні групи (або самі по собі, або як частина більш великої групи, такої як галогеналкокси або галогеналкілтію) є алкільними групами, які заміщені за допомогою одного або більше однакових або різних атомів галогенів, і є, наприклад,  $-CF_3$ ,  $-CF_2Cl$ ,  $-CHF_2$ ,  $-CH_2CF_3$  або  $-CH_2CHF_2$ . Галогеналкенільні і галогеналкінільні групи (або самі по собі, або як частина більш великої групи, такої як галогеналкенілокси або галогеналкінілокси) є алкенільними і алкінільними групами, відповідно, які заміщені за допомогою одного або більше однакових або різних атомів галогенів, і є, наприклад,  $-CH=CF_2$ ,  $-CF=CH_2$  або  $-C\equiv CCl$ .

Ціаноалкільні групи є алкільними групами, які заміщені однією або більше ціаногрупами, наприклад ціанометильною групою або 1,3-диціанопропільною групою.

- 35 Циклоалкільні групи можуть бути в моно- або біциклічній формі і можуть бути необов'язково заміщені однією або більше метильними групами. Переважно, щоб циклоалкільні групи містили від 3 до 8 вуглецевих атомів, більш переважно від 3 до 6 вуглецевих атомів. Прикладами моноциклічних циклоалкільних груп є циклопропіл, 1-метилциклопропіл, 2-метилциклопропіл, циклобутил, циклопентил і циклогексил.

- 40 У контексті даного опису термін "арил" стосується кільцевої системи, яка може бути моно-, бі- або трициклічною. Приклади таких кілець включають феніл, нафталеніл, антраценіл, інденіл або фенантренил. Переважною арильною групою є феніл.

Термін "гетероарил" стосується ароматичної кільцевої системи, яка містить щонайменше один гетероатом і складається або з одного кільця, або з двох або більш конденсованих кілець.

Переважно, щоб одиночні кільця містили до трьох гетероатомів, а біциклічні системи - до чотирьох гетероатомів, які переважно вибирати з азоту, кисню і сірки. Приклади моноциклічних груп включають піридил, піридазиніл, піримідиніл, піразиніл, триазиніл, фураніл, тіофеніл, оксазоліл, ізоксазоліл, оксадіазоліл, тiazоліл, ізотіазоліл, тіадіазоліл, піроліл, піразоліл, імідазоліл, триазоліл і тетразоліл. Більш переважними моноциклічними групами є піридил, піримідиніл, тіофеніл, ізоксазоліл, оксадіазоліл і тiazоліл. Прикладами біциклічних груп є бензотіофеніл, бензімідазоліл, бензотіадіазоліл, хінолініл, ізохінолініл, цинолініл, хіноксалініл і піразоло[1,5-а]піримідиніл. Більш переважними бициклічними групами є хінолініл і ізохінолініл.

Визначення терміна "гетероцикліл" включає гетероарил і, крім того, його ненасичені або частково ненасичені аналоги, такі як 4,5,6,7-тетрагідробензотіофеніл, хромен-4-оніл, 9H-флуореніл, 3,4-дигідро-2H-бензо-1,4-діоксепініл, 2,3-дигідробензофураніл, піперидиніл, 1,3-діоксоланіл, 1,3-діоксаніл, 4,5-дигідрізоксазоліл, тетрагідрофураніл і морфолініл.

Використовуваний тут термін "гербіцид" означає сполуку, яка контролює або модифікує ріст рослин. Термін "гербіцидно ефективна кількість" означає кількість такої сполуки або комбінації таких сполук, які здатні забезпечувати контролюючу або модифікуючу дію на ріст рослин. Контролююча або модифікуюча дія включає всі відхилення від природного розвитку, наприклад: знищення, сповільнення розвитку, скидання листя, альбінізм, зупинення розвитку і інші подібні відхилення. Термін "рослини" стосується всіх фізичних частин рослини, включаючи насіння, розсаду, саджанці, коріння, бульбоплоди, стовбури, стебла, листя і плоди. Передбачається, що термін "осередок захворювання" включає ґрунт, насіння і розсаду, а також укорінену рослину. Використовуваний тут термін "метаболізм" означає перетворення або розпад речовини з однієї форми в іншу під дією живого організму, зокрема в рослині (in planta).

Використовуваний тут термін "сіль" означає сполуку формули (I), яка має негативний заряд, наприклад, на атомі кисню гідроксильної або карбоксильної групи, або сполуку формули (I), яка має позитивний заряд, наприклад, на атомі азоту в азотовмісній гетероарильній групі, наприклад, якщо такий азот в результаті алкілювання є четвертинним. Протиіон повинен мати протилежний заряд. Коли як протиіон потрібний катіон, протиіоном може бути, наприклад, лужний метал, такий як натрій або калій, або лужноземельний метал, такий як магній і кальцій, або четвертинна амонієва основа, така як амоній і тетраметиламоній. Коли як протиіон потрібний аніон, протиіоном може бути, наприклад, гідроксид або галогенід, такий як хлорид або бромід.

Сполуки формули (I) згідно з винаходом також включають гідрати, які можуть утворюватися, наприклад, під час утворення солі.

Переважними значеннями  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ ,  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  і  $R^{14}$  в будь-якій комбінації є значення, які визначені нижче.

Переважно, щоб до трьох з  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  і  $A^4$  були N.

Більш переважно, щоб до двох з  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  і  $A^4$  були N.

Найбільш переважно, щоб один з  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  і  $A^4$  був N.

Переважно, щоб кожний  $R^1$  був воднем,  $C_1$ - $C_4$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом, галогеном, ціано, гідрокси або  $C_1$ - $C_4$ алкокси.

Більш переважно, щоб кожний  $R^1$  був воднем,  $C_1$ - $C_4$ алкілом, галогеном, ціано або гідрокси.

Ще більш переважно, щоб кожний  $R^1$  був воднем, метилом, хлором або бромом.

Ще більш переважно, щоб кожний  $R^1$  був воднем або хлором.

Найбільш переважно, щоб кожний  $R^1$  був воднем.

Переважно, щоб  $R^3$  був воднем,  $C_1$ - $C_4$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом,  $C_2$ - $C_4$ алкенілом,  $C_2$ - $C_4$ галогеналкенілом,  $C_2$ - $C_4$ алкінілом або  $C_2$ - $C_4$ галогеналкінілом. Прикладами таких переважних груп для  $R^3$  є водень, метил, етил, н-пропіл, ізопропіл, н-бутил, 2-метилпропіл, 2-фторетил, 2,2-дифторетил, 2,2,2-трифторетил, аліл, бут-3-ен-1-іл або пропаргіл.

Більш переважно, щоб  $R^3$  був воднем,  $C_1$ - $C_2$ алкілом,  $C_1$ - $C_2$ галогеналкілом,  $C_2$ - $C_3$ алкенілом або  $C_2$ - $C_3$ алкінілом. Прикладами таких більш переважних груп для  $R^3$  є водень, метил, етил, 2,2-дифторетил, 2,2,2-трифторетил, аліл або пропаргіл.

Найбільш переважно, щоб  $R^3$  був воднем,  $C_1$ - $C_2$ алкілом,  $C_1$ - $C_2$ галогеналкілом або  $C_2$ - $C_3$ алкінілом. Прикладами таких найбільш переважних груп для  $R^3$  є водень, метил, етил, 2,2-дифторетил або пропаргіл.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^3$  є 2,2-дифторетилом.

Переважно, щоб  $R^4$  був арилом або арилом, заміщеним від одного до чотирьох  $R^8$ , які можуть бути однаковими або різними, або гетероарилом, або гетероарилом, заміщеним від одного до трьох  $R^8$ , які можуть бути однаковими або різними.

Більш переважно, щоб  $R^4$  був арилом, заміщеним від одного до трьох  $R^8$ , які можуть бути однаковими або різними, або  $R^4$  був моноциклічним гетероарилом, який містить до двох

гетероатомів, заміщеним від одного до трьох  $R^8$ , які можуть бути однаковими або різними, або  $R^4$  був біциклічним гетероарилом, який містить до трьох гетероатомів, заміщеним від одного до трьох  $R^8$ , які можуть бути однаковими або різними.

Найбільш переважно, щоб  $R^4$  був фенілом, заміщеним від двох до трьох  $R^8$ , або  $R^4$  був піридиллом, піримідинілом, тіофенілом, ізоксазолілом, оксадіазолілом або тіазолілом, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^8$ , які можуть бути однаковими або різними, або  $R^4$  був хінолінілом або ізохінолінілом, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^8$ , які можуть бути однаковими або різними.

У одному переважному варіанті здійснення  $R^4$  є 2,5-біс-(трифторметил)фенілом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 3-бром-2-хлор-6-фторфенілом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 2-хлор-3,6-дифторфенілом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 2-хлор-5-фторфенілом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 2-хлор-5-трифторметилфенілом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 2-хлор-6-трифторметилфенілом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 2,3-дихлор-6-фторфенілом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 2,6-дихлорфенілом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 2,6-дихлор-4-трифторметоксифенілом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 2,3,6-трихлорфенілом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 3,5-дихлорпірид-2-илом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 3,5-дихлорпірид-4-илом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 2,6-дихлорпірид-3-илом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 2,4-дихлорпірид-3-илом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 4,6-дихлорпірид-3-илом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 2,5-дихлорпірид-4-илом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 3-трифторметилізоксазол-5-илом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 3-метил-1,2,4-оксадіазол-5-илом.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^4$  є 2-хлор-4-метилтіазол-5-илом.

Переважно, щоб  $R^5$  був гідрокси-,  $R^9$ -окси-,  $R^{10}$ -карбонілокси-, три- $R^{11}$ -силілокси- або  $R^{12}$ -сульфонілокси-, де

$R^9$  є  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкенілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкінілом або арил- $C_1$ - $C_4$ алкіл-, або арил- $C_1$ - $C_4$ алкіл-, де арильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до п'яти замісників, незалежно вибраних з галогену, ціано, нітро,  $C_1$ - $C_6$ алкілу,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкілу або  $C_1$ - $C_6$ алкокси;

$R^{10}$  є  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_3$ - $C_{10}$ циклоалкілом,  $C_3$ - $C_{10}$ циклоалкіл- $C_1$ - $C_{10}$ алкіл-,  $C_1$ - $C_{10}$ галогеналкілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкенілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкінілом,  $C_1$ - $C_4$ алкокси- $C_1$ - $C_{10}$ алкіл-,  $C_1$ - $C_4$ алкілтіо- $C_1$ - $C_4$ алкіл-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкокси,  $C_2$ - $C_{10}$ алкенілокси,  $C_2$ - $C_{10}$ алкінілокси,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілтіо-, N- $C_1$ - $C_4$ алкіламіно-, N,N-ді-( $C_1$ - $C_4$ алкіл)аміно-, арилом або арилом, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, гетероарилом або гетероарилом, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, арил- $C_1$ - $C_4$ алкіл- або арил- $C_1$ - $C_4$ алкіл-, де арильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, гетероарил- $C_1$ - $C_4$ алкіл- або гетероарил- $C_1$ - $C_4$ алкіл-, де гетероарильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, арилокси- або арилокси-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, гетероарилокси- або гетероарилокси-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, арилтіо- або арилтіо-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, або гетероарилтіо-, або гетероарилтіо-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними;

кожний  $R^{11}$  є незалежно  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом або фенілом, або фенілом, заміщеним за допомогою від одного до п'яти замісників, незалежно вибраних з галогену, ціано, нітро,  $C_1$ - $C_6$ алкілу,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкілу або  $C_1$ - $C_6$ алкокси;

$R^{12}$  є  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_1$ - $C_{10}$ галогеналкілом або фенілом, або фенілом, заміщеним за допомогою від одного до п'яти замісників, незалежно вибраних з галогену, ціано, нітро,  $C_1$ - $C_6$ алкілу,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкілу або  $C_1$ - $C_6$ алкокси; і

кожний  $R^{14}$  є незалежно галогеном, ціано, нітро,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом,  $C_1$ - $C_{10}$ алкокси,  $C_1$ - $C_4$ алкоксикарбоніл-,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкокси,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілтіо-,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілтіо-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілсульфініл-,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілсульфініл-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілсульфоніл-,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілсульфоніл-, арилом або арилом, заміщеним за допомогою від одного до п'яти замісників, незалежно вибраних з галогену, ціано, нітро,  $C_1$ - $C_6$ алкілу,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкілу або  $C_1$ - $C_6$ алкокси, або гетероарилом, або гетероарилом, заміщеним за допомогою від одного до

чотирьох замісників, незалежно вибраних з галогену, ціано, нітро,  $C_1$ - $C_6$ алкілу,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкілу або  $C_1$ - $C_6$ алкокси.

Більш переважно, щоб  $R^5$  був гідрокси,  $R^9$ -окси- або  $R^{10}$ -карбонілокси-.

Ще більш переважно, щоб  $R^5$  був гідрокси,  $C_1$ - $C_4$ алкокси,  $C_1$ - $C_4$ алкенілокси,  $C_1$ - $C_4$ алкінілокси, арил- $C_1$ - $C_4$ алкокси або арил- $C_1$ - $C_4$ алкокси, де арильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, гетероарил- $C_1$ - $C_4$ алкокси або гетероарил- $C_1$ - $C_4$ алкокси, де гетероарильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними,  $C_1$ - $C_4$ алкілкарбонілокси-,  $C_3$ - $C_6$ циклоалкілкарбонілокси-,  $C_3$ - $C_{10}$ циклоалкіл- $C_1$ - $C_{10}$ алкілкарбонілокси-,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілкарбонілокси-,  $C_2$ - $C_4$ алкенілкарбонілокси-,  $C_2$ - $C_4$ алкінілкарбонілокси-,  $C_1$ - $C_4$ алкокси- $C_1$ - $C_4$ алкілкарбонілокси-,  $C_1$ - $C_4$ алкілтіо- $C_1$ - $C_4$ алкілкарбонілокси-,  $C_1$ - $C_4$ алкоксикарбонілокси-,  $C_2$ - $C_4$ алкенілоксикарбонілокси-,  $C_2$ - $C_4$ алкінілоксикарбонілокси-,  $C_1$ - $C_4$ алкілтіокарбонілокси-,  $N$ - $C_1$ - $C_4$ алкіламінокарбонілокси-,  $N,N$ -ді- $(C_1$ - $C_4$ -алкіл)амінокарбонілокси-, арилкарбонілокси- або арилкарбонілокси-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, гетероарилкарбонілокси- або гетероарилкарбонілокси-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, арил- $C_1$ - $C_4$ алкілкарбонілокси- або арил- $C_1$ - $C_4$ алкілкарбонілокси-, де арильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, гетероарил- $C_1$ - $C_4$ алкілкарбонілокси- або гетероарил- $C_1$ - $C_4$ алкілкарбонілокси-, де гетероарильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, арилоксикарбонілокси- або арилоксикарбонілокси-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, гетероарилоксикарбонілокси- або гетероарилоксикарбонілокси-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, арилтіокарбонілокси- або арилтіокарбонілокси-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, або гетероарилтіокарбонілокси-, або гетероарилтіокарбонілокси-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними. Прикладами переважних груп для  $R^5$  є гідрокси, метокси, етокси, алілокси, пропаргілокси, бензилокси, метилкарбонілокси-, етилкарбонілокси-, ізопропілкарбонілокси-,  $n$ -пропілкарбонілокси-, бут-2-илкарбонілокси-, 2-метилпропілкарбонілокси-, трет-бутилкарбонілокси-, циклопропілкарбонілокси-, циклопентилметилкарбонілокси-, хлорметилкарбонілокси-, трифторметилкарбонілокси-, алілкарбонілокси-, (Е)-проп-1-ен-1-ілкарбонілокси-, 2-метилпроп-1-ен-1-ілкарбонілокси-, метоксиметилкарбонілокси-, етоксикарбонілокси-, трет-бутоксикарбонілокси-, бут-2-ин-1-ілоксикарбонілокси-, етилтіокарбонілокси-,  $N,N$ -діетиламінокарбонілокси-, фенілкарбонілокси-, 3-метоксифенілкарбонілокси-, 4-нітрофенілкарбонілокси-, бензилкарбонілокси-, фуран-2-ілкарбонілокси-, 2,5-диметилфуран-3-ілкарбонілокси-, тіофен-2-ілкарбонілокси-, 3,5-диметилізоксазол-4-ілкарбонілокси- і 1-фенілпроп-1-ілкарбонілокси-.

Ще більш переважно, щоб  $R^5$  був гідрокси,  $C_1$ - $C_4$ алкілкарбонілокси-,  $C_3$ - $C_6$ циклоалкілкарбонілокси-,  $C_2$ - $C_4$ -алкенілкарбонілокси-,  $C_2$ - $C_4$ алкінілкарбонілокси-,  $C_1$ - $C_4$ алкоксикарбонілокси-,  $C_2$ - $C_4$ алкенілоксикарбонілокси-,  $C_2$ - $C_4$ алкінілоксикарбонілокси- або  $C_1$ - $C_4$ алкілтіокарбонілокси-. Прикладами більш переважних груп для  $R^5$  є гідрокси, метилкарбонілокси-, етилкарбонілокси-, ізопропілкарбонілокси-,  $n$ -пропілкарбонілокси-, бут-2-илкарбонілокси-, 2-метилпропілкарбонілокси-, трет-бутилкарбонілокси-, циклопропілкарбонілокси-, алілкарбонілокси-, (Е)-проп-1-ен-1-ілкарбонілокси-, 2-метилпроп-1-ен-1-ілкарбонілокси-, етоксикарбонілокси-, трет-бутоксикарбонілокси-, бут-2-ин-1-ілоксикарбонілокси- і етилтіокарбонілокси-.

Найбільш переважно, щоб  $R^5$  був гідрокси,  $C_1$ - $C_4$ алкілкарбонілокси-,  $C_1$ - $C_4$ алкоксикарбонілокси- або  $C_1$ - $C_4$ алкілтіокарбонілокси-. Прикладами найбільш переважних груп для  $R^5$  є гідрокси, метилкарбонілокси-, етилкарбонілокси-, ізопропілкарбонілокси-,  $n$ -пропілкарбонілокси-, бут-2-илкарбонілокси-, 2-метилпропілкарбонілокси-, трет-бутилкарбонілокси-, етоксикарбонілокси- і етилтіокарбонілокси-.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^5$  є гідрокси.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^5$  є  $R^9$ -окси-, де  $R^9$  є  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкенілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкінілом або арил- $C_1$ - $C_4$ алкіл-, або арил- $C_1$ - $C_4$ алкіл-, де арильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до п'яти замісників, незалежно вибраних з галогену, ціано, нітро,  $C_1$ - $C_6$ алкілу,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкілу або  $C_1$ - $C_6$ алкокси. Такі  $R^5$  групи можуть бути метаболізовані, переважно in planta, з одержанням відповідної сполуки, де  $R^5$  є гідрокси.

У одному переважному варіанті здійснення,  $R^5$  є  $R^{10}$ -карбонілокси-, де  $R^{10}$  є  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_3$ - $C_{10}$ циклоалкілом,  $C_3$ - $C_{10}$ циклоалкіл- $C_1$ - $C_{10}$ алкіл-,  $C_1$ - $C_{10}$ галогеналкілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкенілом,  $C_2$ -



$C_{10}$ алкінілом,  $C_1$ - $C_4$ алкокси- $C_1$ - $C_{10}$ алкіл-,  $C_1$ - $C_4$ алкілтіо- $C_1$ - $C_4$ алкіл-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкокси,  $C_2$ - $C_{10}$ алкенілокси,  $C_2$ - $C_{10}$ алкінілокси,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілтіо-, N- $C_1$ - $C_4$ алкіламіно-, N,N-ді-( $C_1$ - $C_4$ алкіл)аміно-, арилом або арилом, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, гетероарилом або гетероарилом, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, арил- $C_1$ - $C_4$ алкіл- або арил- $C_1$ - $C_4$ алкіл-, де арильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, гетероарил- $C_1$ - $C_4$ алкіл- або гетероарил- $C_1$ - $C_4$ алкіл-, де гетероарильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, арилокси- або арилокси-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, гетероарилокси- або гетероарилокси-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, арилтіо- або арилтіо-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, або гетероарилтіо-, або гетероарилтіо-, заміщеним за допомогою від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними; і кожний  $R^{14}$  є незалежно галогеном, ціано, нітро,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом,  $C_1$ - $C_{10}$ алкокси,  $C_1$ - $C_4$ алкоксикарбоніл-,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкокси,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілтіо-,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілтіо-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілсульфініл-,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілсульфініл-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілсульфоніл-,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілсульфоніл-, арилом або арилом, заміщеним за допомогою від одного до п'яти замісників, незалежно вибраних з галогену, ціано, нітро,  $C_1$ - $C_6$ алкілу,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкілу або  $C_1$ - $C_6$ алкокси, або гетероарилом, або гетероарилом, заміщеним за допомогою від одного до чотирьох замісників, незалежно вибраних з галогену, ціано, нітро,  $C_1$ - $C_6$ алкілу,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкілу або  $C_1$ - $C_6$ алкокси. Такі  $R^5$  групи можуть бути метаболізовані, переважно in planta, з одержанням відповідної сполуки, де  $R^5$  є гідрокси.

У одному переважному варіанті здійснення  $R^5$  є ізопропілкарбонілокси- або трет-бутилкарбонілокси-.

Переважно, щоб кожний  $R^6$  був незалежно галогеном,  $C_1$ - $C_4$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом,  $C_1$ - $C_4$ алкокси або  $C_1$ - $C_4$ галогеналкокси. Прикладами таких переважних груп для  $R^6$  є хлор, фтор, метил, етил, трифторметил, метокси або трифторметокси.

Переважно, щоб кожний  $R^7$  був незалежно галогеном,  $C_1$ - $C_4$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом,  $C_1$ - $C_4$ алкокси або  $C_1$ - $C_4$ галогеналкокси. Прикладами таких переважних груп для  $R^7$  є хлор, фтор, метил, етил, трифторметил, метокси і трифторметокси.

Найбільш переважно, щоб кожний  $R^7$  був незалежно галогеном,  $C_1$ - $C_4$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом або  $C_1$ - $C_4$ алкокси. Прикладами таких найбільш переважних груп для  $R^7$  є хлор, фтор, метил, етил, трифторметил і метокси.

Переважно, щоб кожний  $R^8$  був незалежно галогеном, ціано, нітро,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом,  $C_1$ - $C_{10}$ алкокси,  $C_1$ - $C_4$ алкоксикарбоніл-,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкокси,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілтіо-,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілтіо-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілсульфініл-,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілсульфініл-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілсульфоніл- або  $C_1$ - $C_4$ -галогеналкілсульфоніл-.

Більш переважно, щоб кожний  $R^8$  був незалежно галогеном, ціано, нітро,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом,  $C_1$ - $C_{10}$ алкокси,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкокси,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілтіо або  $C_1$ - $C_4$ -галогеналкілтіо. Прикладами таких більш переважних груп для  $R^8$  є йод, бром, хлор, фтор, ціано, нітро, метил, етил, трифторметил, метокси, трифторметокси або трифторметилтіо.

Найбільш переважно, щоб кожний  $R^8$  був незалежно галогеном,  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом,  $C_1$ - $C_{10}$ алкокси або  $C_1$ - $C_4$ галогеналкокси. Прикладами таких найбільш переважних груп для  $R^8$  є бром, хлор, фтор, метил, етил, трифторметил, метокси або трифторметокси.

Переважно, щоб  $R^9$  був  $C_2$ - $C_{10}$ алкенілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкінілом, арил- $C_1$ - $C_4$ алкіл- або арил- $C_1$ - $C_4$ алкіл-, де арильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^{13}$ , які можуть бути однаковими або різними.

Більш переважно, щоб  $R^9$  був  $C_3$ - $C_4$ алкенілом або  $C_3$ - $C_4$ алкінілом, бензилом або бензилом, де фенільний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^{13}$ , які можуть бути однаковими або різними.

Ще більш переважно, щоб  $R^9$  був алілом, пропаргілом або бензилом.

Найбільш переважно, щоб  $R^9$  був алілом.

Переважно, щоб  $R^{10}$  був  $C_1$ - $C_4$ алкілом,  $C_3$ - $C_6$ циклоалкілом,  $C_3$ - $C_{10}$ циклоалкіл- $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом,  $C_2$ - $C_4$ алкенілом,  $C_2$ - $C_4$ алкінілом,  $C_1$ - $C_4$ алкокси- $C_1$ - $C_4$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ алкілтіо- $C_1$ - $C_4$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ алкокси,  $C_2$ - $C_4$ алкенілокси,  $C_2$ - $C_4$ алкінілокси,  $C_1$ - $C_4$ алкілтіо, N- $C_1$ - $C_4$ алкіламіно, N,N-ді-( $C_1$ - $C_4$ алкіл)аміно, арилом або арилом, заміщеним від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, гетероарилом або гетероарилом, заміщеним від одного до трьох  $R^{14}$ , які можуть бути однаковими або різними, арил- $C_1$ - $C_4$ алкілом або арил- $C_1$ -

С<sub>4</sub>алкілом, де арильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох R<sup>14</sup>, які можуть бути однаковими або різними, гетероарил-С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>алкілом або гетероарил-С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>алкілом, де гетероарильний фрагмент заміщений від одного до трьох R<sup>14</sup>, які можуть бути однаковими або різними, арилокси або арилокси, заміщеним від одного до трьох R<sup>14</sup>, які можуть бути однаковими або різними, гетероарилокси або гетероарилокси, заміщеним за допомогою від одного до трьох R<sup>14</sup>, які можуть бути однаковими або різними, арилтію або арилтію, заміщеним від одного до трьох R<sup>14</sup>, які можуть бути однаковими або різними, або гетероарилтію, або гетероарилтію, заміщеним від одного до трьох R<sup>14</sup>, які можуть бути однаковими або різними.

Найбільш переважно, щоб R<sup>10</sup> був ізопропілом або трет-бутилом.

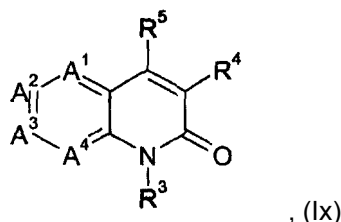
Переважно, щоб кожний R<sup>11</sup> був незалежно С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>алкілом.

Переважно, щоб R<sup>12</sup> був С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>алкілом або С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>галогеналкілом.

Переважно, щоб кожний R<sup>13</sup> був незалежно галогеном, нітро, С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>алкілом, С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>галогеналкілом або С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>алкокси. Прикладами таких переважних груп є хлор, фтор, нітро, метил, етил, трифторметил і метокси.

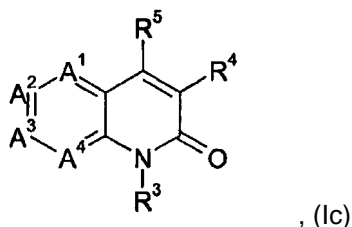
Переважно, щоб кожний R<sup>14</sup> був незалежно галогеном, нітро, С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>алкілом, С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>галогеналкілом, С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>алкокси або С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>галогеналкокси. Прикладами таких переважних груп є хлор, фтор, нітро, метил, етил, трифторметил, метокси і трифторметокси.

У одному варіанті здійснення, винахід пропонує спосіб контролювання рослин, який включає нанесення на рослини або на місце їх зростання гербіцидно ефективною кількістю сполуки формули (Iх)



де A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, R<sup>4</sup> і R<sup>5</sup> визначені для сполуки формули (I), і R<sup>3</sup> є С<sub>1</sub>-С<sub>10</sub>алкілом, С<sub>2</sub>-С<sub>10</sub>алкенілом, С<sub>2</sub>-С<sub>10</sub>алкінілом, С<sub>3</sub>-С<sub>10</sub>циклоалкілом, С<sub>3</sub>-С<sub>10</sub>циклоалкіл-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, С<sub>1</sub>-С<sub>10</sub>алкокси-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, С<sub>1</sub>-С<sub>10</sub>ціаноалкіл-, С<sub>1</sub>-С<sub>10</sub>алкоксикарбоніл-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, N-С<sub>1</sub>-С<sub>3</sub>алкіламінокарбоніл-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, N,N-ді-(С<sub>1</sub>-С<sub>3</sub>алкіл)амінокарбоніл-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, арил-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл- або арил-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, де арильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох R<sup>7</sup>, які можуть бути однаковими або різними, або гетероцикліл-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, або гетероцикліл-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, де гетероциклільний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох R<sup>7</sup>, які можуть бути однаковими або різними; або її солі або N-оксиду. Переважними значеннями для A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> і R<sup>14</sup> є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I). Переважними значеннями для R<sup>3</sup> є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I), за винятком того, що R<sup>3</sup> не може бути воднем.

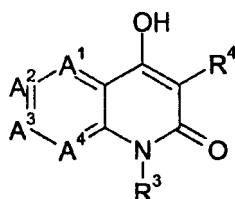
У іншому варіанті здійснення, винахід пропонує спосіб контролювання рослин, який включає нанесення на рослини або на місце їх зростання гербіцидно ефективною кількістю сполуки формули (Iс)



де A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> і R<sup>4</sup> визначені для сполуки формули (I), і R<sup>3</sup> є С<sub>1</sub>-С<sub>10</sub>алкілом, С<sub>2</sub>-С<sub>10</sub>алкенілом, С<sub>2</sub>-С<sub>10</sub>алкінілом, С<sub>3</sub>-С<sub>10</sub>циклоалкілом, С<sub>3</sub>-С<sub>10</sub>циклоалкіл-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, С<sub>1</sub>-С<sub>10</sub>алкокси-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, С<sub>1</sub>-С<sub>10</sub>ціаноалкіл-, С<sub>1</sub>-С<sub>10</sub>алкоксикарбоніл-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, N-С<sub>1</sub>-С<sub>3</sub>алкіламінокарбоніл-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, N,N-ді-(С<sub>1</sub>-С<sub>3</sub>алкіл)-амінокарбоніл-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, арил-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл- або арил-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, де арильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох R<sup>7</sup>, які можуть бути однаковими або різними, або гетероцикліл-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, або гетероцикліл-С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл-, де гетероциклільний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох R<sup>7</sup>, які можуть бути

однаковими або різними; і  $R^5$  є групою, яка може бути метаболізована в гідроксигрупу; або її солі або N-оксиду. Переважними значеннями для  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  і  $R^{14}$  є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I). Переважними значеннями для  $R^3$  є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I), за винятком того, що  $R^3$  не може бути воднем. Переважними значеннями для  $R^5$  є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I), за винятком того, що  $R^5$  не може бути гідрокси.

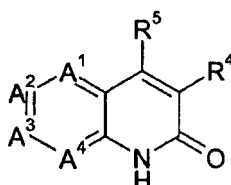
У іншому варіанті здійснення, винахід пропонує спосіб контролювання рослин, який включає нанесення на рослини або на місце їх зростання гербіцидно ефективної кількості сполуки формули (Id)



, (Id)

де  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$  і  $R^4$  визначені для сполуки формули (I), і  $R^3$  є  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкенілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкінілом,  $C_3$ - $C_{10}$ циклоалкілом,  $C_3$ - $C_{10}$ циклоалкіл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкоксі- $C_1$ - $C_6$ алкіл-,  $C_1$ - $C_{10}$ ціаноалкіл-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкоксикарбоніл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, N- $C_1$ - $C_6$ алкіламінокарбоніл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, N,N-ді-( $C_1$ - $C_3$ алкіл)-амінокарбоніл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, арил- $C_1$ - $C_6$ алкіл- або арил- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, де арильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^7$ , які можуть бути однаковими або різними, або гетероцикліл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, або гетероцикліл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, де гетероциклільний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^7$ , які можуть бути однаковими або різними; або її солі або N-оксиду. Переважними значеннями для  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  і  $R^{13}$  є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I). Переважними значеннями для  $R^3$  є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I), за винятком того, що  $R^3$  не може бути воднем.

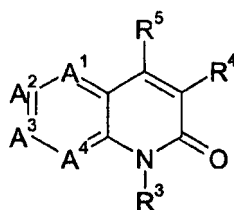
Певні з'єднання формули (I) є новими і самі по собі утворюють додатковий аспект винаходу. Однією групою нових сполук є сполуки формули (Ib)



, (Ib)

де  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$  і  $R^4$  визначені для сполук формули (I), і  $R^5$  є групою, яка може бути метаболізована в гідроксигрупу; або їх солі або N-оксиду. Переважними значеннями для  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ ,  $R^1$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  і  $R^{14}$  є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I). Переважними значеннями для  $R^5$  є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I), за винятком того, що  $R^5$  не може бути гідрокси.

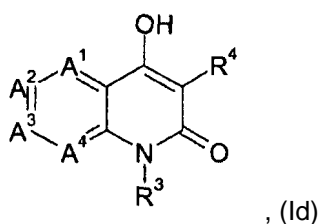
Іншою групою нових сполук є сполуки формули (Ic)



, (Ic)

де  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$  і  $R^4$  визначені для сполуки формули (I), і  $R^3$  є  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкенілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкінілом,  $C_3$ - $C_{10}$ циклоалкілом,  $C_3$ - $C_{10}$ циклоалкіл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкоксі- $C_1$ - $C_6$ алкіл-,  $C_1$ - $C_{10}$ ціаноалкіл-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкоксикарбоніл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-,  $N$ - $C_1$ - $C_3$ алкіламінокарбоніл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-,  $N,N$ -ді- $(C_1$ - $C_3$ алкіл)амінокарбоніл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, арил- $C_1$ - $C_6$ алкіл- або арил- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, де арильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^7$ , які можуть бути однаковими або різними, або гетероцикліл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, або гетероцикліл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, де гетероциклільний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^7$ , які можуть бути однаковими або різними; і  $R^5$  є групою, яка може бути метаболізована в гідроксигрупу; або їх солі або  $N$ -оксиди; при умові, що сполука не є 2-[4-(ацетилоксі)-1,2-дигідро-2-оксо-1-феніл-1,8-нафтиридин-3-іл]-1-метилпіридинієм (CAS RN 115892-38-1). Переважними значеннями для  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ ,  $R^1$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  і  $R^{14}$  є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I). Переважними значеннями для  $R^3$  є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I), за винятком того, що  $R^3$  не може бути воднем. Переважними значеннями для  $R^5$  є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I), за винятком того, що  $R^5$  не може бути гідрокси.

Додатковою групою нових сполук є сполуки формули (Id)

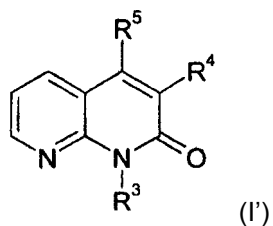


де  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$  і  $R^4$  визначені для сполуки формули (I), і  $R^3$  є  $C_1$ - $C_{10}$ алкілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкенілом,  $C_2$ - $C_{10}$ алкінілом,  $C_3$ - $C_{10}$ циклоалкілом,  $C_3$ - $C_{10}$ циклоалкіл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкоксі- $C_1$ - $C_6$ алкіл-,  $C_1$ - $C_{10}$ ціаноалкіл-,  $C_1$ - $C_{10}$ алкоксикарбоніл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-,  $N$ - $C_1$ - $C_3$ алкіламінокарбоніл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-,  $N,N$ -ді- $(C_1$ - $C_3$ алкіл)амінокарбоніл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, арил- $C_1$ - $C_6$ алкіл- або арил- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, де арильний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^7$ , які можуть бути однаковими або різними, або гетероцикліл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, або гетероцикліл- $C_1$ - $C_6$ алкіл-, де гетероциклільний фрагмент заміщений за допомогою від одного до трьох  $R^7$ , які можуть бути однаковими або різними; або їх солі або  $N$ -оксиди; при умові, що сполука не є 4-гідрокси-1-метил-3-(2,4,6-триметилфеніл)-1,8-нафтиридин-2(1H)-оном (CAS RN 380634-13-9), 6-хлор-4-гідрокси-1-метил-3-(тієн-3-іл)-1,8-нафтиридин-2(1H)-оном (CAS RN 174347-23-0), 6-хлор-4-гідрокси-1-метил-3-(тієн-3-іл)-1,8-нафтиридин-2(1H)-ону натрієвою сіллю (CAS RN 174347-24-1) або 6-хлор-1-етил-4-гідрокси-3-(тієн-3-іл)-1,8-нафтиридин-2(1H)-оном. Переважними значеннями для  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ ,  $R^1$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  і  $R^{13}$  є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I). Переважними значеннями для  $R^3$  є такі ж значення, як переважні значення, встановлені для відповідних замісників сполуки формули (I), за винятком того, що  $R^3$  не може бути воднем.

Сполуки в таблицях 1-41 нижче ілюструють сполуки винаходу.

Таблиця 1

У таблиці 1 наведені 70 сполук формули (I'), де R<sup>4</sup> є 2,5-біс(трифторметил)фенілом, і R<sup>3</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані в таблиці 1.



Номер сполуки	R <sup>3</sup>	R <sup>5</sup>
1.001	H	-OH
1.002	H	-OCOCH <sub>3</sub>
1.003	H	-OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.004	H	-OCOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.005	H	-OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.006	H	-OCOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.007	H	-OCOCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.008	H	-OCOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
1.009	H	-O(CO)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.010	H	-O(CO)SCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.011	-CH <sub>3</sub>	-OH
1.012	-CH <sub>3</sub>	-OCOCH <sub>3</sub>
1.013	-CH <sub>3</sub>	-OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.014	-CH <sub>3</sub>	-OCOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.015	-CH <sub>3</sub>	-OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.016	-CH <sub>3</sub>	-OCOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.017	-CH <sub>3</sub>	-OCOCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.018	-CH <sub>3</sub>	-OCOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
1.019	-CH <sub>3</sub>	-O(CO)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.020	-CH <sub>3</sub>	-O(CO)SCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.021	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-OH
1.022	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-OCOCH <sub>3</sub>
1.023	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.024	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-OCOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.025	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.026	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-OCOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.027	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-OCOCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.028	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-OCOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
1.029	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-O(CO)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.030	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-O(CO)SCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.031	-CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	-OH
1.032	-CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	-OCOCH <sub>3</sub>
1.033	-CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	-OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.034	-CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	-OCOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.035	-CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	-OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.036	-CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	-OCOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.037	-CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	-OCOCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.038	-CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	-OCOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
1.039	-CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	-O(CO)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.040	-CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>	-O(CO)SCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.041	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-OH
1.042	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-OCOCH <sub>3</sub>
1.043	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.044	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-OCOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.045	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

1.046	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-OCOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.047	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-OCOCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.048	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-OCOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
1.049	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-O(CO)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.050	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-O(CO)SCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.051	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-OH
1.052	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-OCOCH <sub>3</sub>
1.053	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.054	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-OCOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.055	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.056	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-OCOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.057	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-OCOCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.058	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-OCOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
1.059	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-O(CO)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.060	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-O(CO)SCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.061	-CH <sub>2</sub> C≡CH	-OH
1.062	-CH <sub>2</sub> C≡CH	-OCOCH <sub>3</sub>
1.063	-CH <sub>2</sub> C≡CH	-OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.064	-CH <sub>2</sub> C≡CH	-OCOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.065	-CH <sub>2</sub> C≡CH	-OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.066	-CH <sub>2</sub> C≡CH	-OCOCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.067	-CH <sub>2</sub> C≡CH	-OCOCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.068	-CH <sub>2</sub> C≡CH	-OCOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
1.069	-CH <sub>2</sub> C≡CH	-O(CO)OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1.070	-CH <sub>2</sub> C≡CH	-O(CO)SCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

Таблиця 2:

У таблиці 2 наведені 70 сполук формули (I'), де R<sup>4</sup> є 3-бром-2-хлор-6-фторфенілом, і R<sup>3</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані в таблиці 1.

5 Таблиця 3:

У таблиці 3 наведені 70 сполук формули (I'), де R<sup>4</sup> є 2-хлор-3,6-дифторфенілом, і R<sup>3</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 4:

10 У таблиці 4 наведені 70 сполук формули (I'), де R<sup>4</sup> є 2-хлор-4-фторфенілом, і R<sup>3</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 5:

У таблиці 5 наведені 70 сполук формули (I'), де R<sup>4</sup> є 2-хлор-5-фторфенілом, і R<sup>3</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 6:

15 У таблиці 6 наведені 70 сполук формули (I'), де R<sup>4</sup> є 2-хлорфенілом, і R<sup>3</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 7:

У таблиці 7 наведені 70 сполук формули (I'), де R<sup>4</sup> є 2-хлор-3-трифторметилфенілом, і R<sup>3</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані в таблиці 1.

20 Таблиця 8:

У таблиці 8 наведені 70 сполук формули (I'), де R<sup>4</sup> є 2-хлор-5-трифторметилфенілом, і R<sup>3</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 9:

25 У таблиці 9 наведені 70 сполук формули (I'), де R<sup>4</sup> є 2-хлор-6-трифторметилфенілом, і R<sup>3</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 10:

У таблиці 10 наведені 70 сполук формули (I'), де R<sup>4</sup> є 2,3-дихлор-6-фторфенілом, і R<sup>3</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 11:

30 У таблиці 11 наведені 70 сполук формули (I'), де R<sup>4</sup> є 2,4-дихлор-5-фторфенілом, і R<sup>3</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 12:

У таблиці 12 наведені 70 сполук формули (I'), де R<sup>4</sup> є 3,5-дихлор-2-метоксифенілом, і R<sup>3</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 13:

У таблиці 13 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,3-дихлорфенілом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 14:

5 У таблиці 14 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,4-дихлорфенілом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 15:

У таблиці 15 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,5-дихлорфенілом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

10 Таблиця 16:

У таблиці 16 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,6-дихлорфенілом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 17:

15 У таблиці 17 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,6-дихлор-4-трифторметоксифенілом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 18:

У таблиці 18 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,6-дихлор-4-трифторметилфенілом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 19:

20 У таблиці 19 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,6-діетил-4-метилфенілом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 20:

У таблиці 20 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,3-диметоксифенілом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

25 Таблиця 21:

У таблиці 21 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2-метокси-5-трифторметоксифенілом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 22:

30 У таблиці 22 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,3,6-трихлорфенілом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 23:

У таблиці 23 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2-трифторметоксифенілом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 24:

35 У таблиці 24 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2-трифторметилфенілом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 25:

У таблиці 25 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,4,6-триметилфенілом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

40 Таблиця 26:

У таблиці 26 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 3,5-дихлорпірид-2-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 27:

45 У таблиці 27 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 3,5-дихлорпірид-4-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 28:

У таблиці 28 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,6-дихлорпірид-3-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 29:

50 У таблиці 29 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,4-дихлорпірид-3-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 30:

У таблиці 30 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 4,6-дихлорпірид-3-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

55 Таблиця 31:

У таблиці 31 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,5-дихлорпірид-4-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 32:

60 У таблиці 32 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 3,6-дихлорпірид-2-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 33:

У таблиці 33 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 3-хлор-5-фторпірид-2-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 34:

5 У таблиці 34 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 3-хлор-5-трифторметилпірид-2-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 35:

У таблиці 35 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 3,5,6-трихлорпірид-2-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

10 Таблиця 36:

У таблиці 36 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 3,5-дихлорпірид-3-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 37:

15 У таблиці 37 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,3-дихлорпірид-4-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 38:

У таблиці 38 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2-хлор-4-трифторметилпірид-3-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 39:

20 У таблиці 39 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2-хлор-6-трифторметилпірид-3-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

Таблиця 40:

У таблиці 40 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 3-хлор-5-трифторметилпірид-4-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

25 Таблиця 41:

У таблиці 41 наведені 70 сполук формули (I'), де  $R^4$  є 2,3,5-трихлорпірид-4-илом, і  $R^3$  і  $R^5$  мають значення, вказані в таблиці 1.

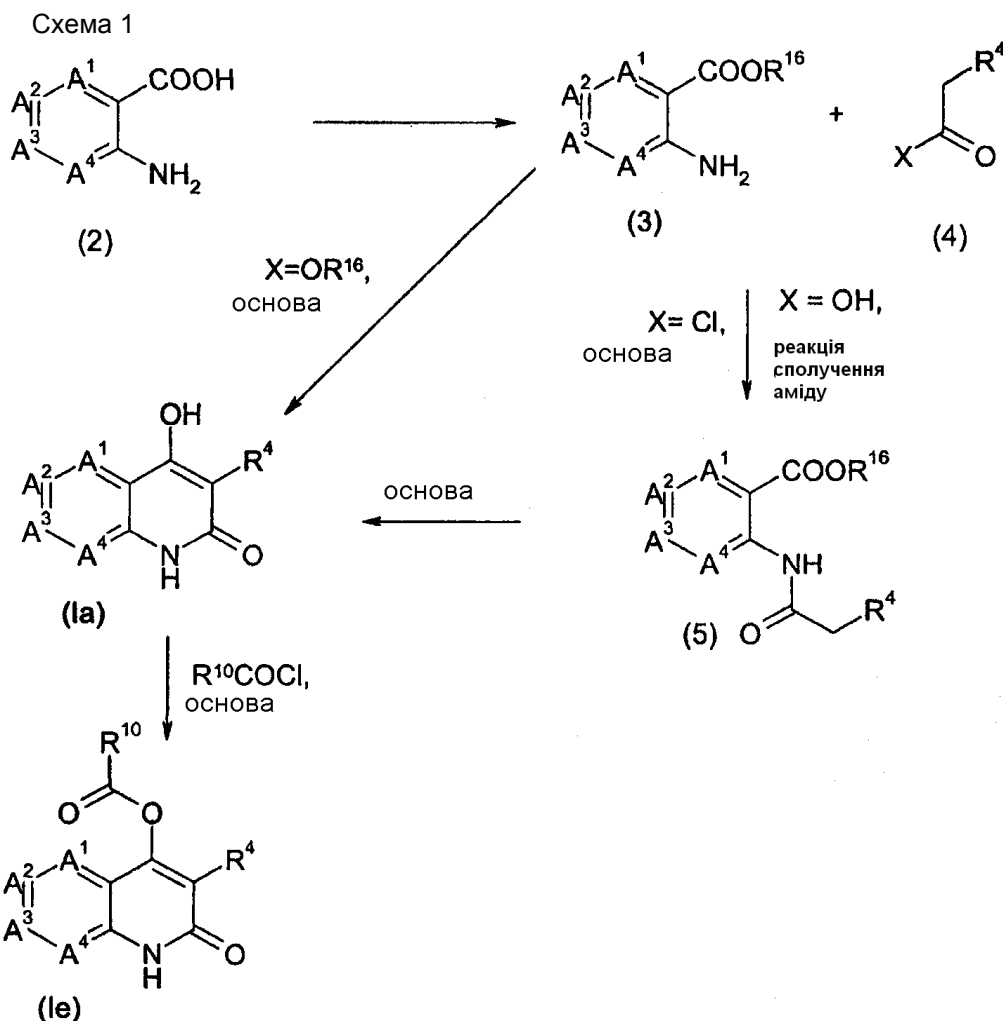
Сполуки винаходу можуть бути одержані різними методами, наприклад методами, описаними в схемах 1-4.

30 1) Сполуки формули (3), показані на схемі 1, де  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  і  $A^4$  визначені для сполуки формули (I), і  $R^{16}$  є  $C_1$ - $C_6$ алкілом, можуть бути одержані реакцією амінопіразинової кислоти формули (2), де  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$  визначені для сполуки формули (I), за допомогою методів, відомих фахівцям в цій галузі. Наприклад, перетворення амінопіразинової кислоти в її метиловий ефір може бути зручно проведене у придатній суміші розчинників, таких як метанол і толуол, при використанні як реагенту (триметилсиліл)діазометану.

35 2) Сполуки формули (5), де  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$  і  $R^4$  визначені для сполуки формули (I), і  $R^{16}$  є  $C_1$ - $C_6$ алкілом, можуть бути одержані шляхом взаємодії амінопіразинового ефіру формули (3), визначеної в пункті 1), де  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  і  $A^4$  визначені для сполуки формули (I), і  $R^{16}$  є  $C_1$ - $C_6$ алкілом, з похідною кислоти формули (4), де  $R^4$  визначений для сполуки формули (I), і X є галогеном або гідрокси. Наприклад, якщо (4) є хлорангідридом (тобто, де X є хлором), то реакція може бути зручно проведена, необов'язково, в присутності основи, такої як триетиламін або піридин, у придатному розчиннику, такому як ацетонітрил або дихлорметан, необов'язково, при використанні нагрівання мікрохвильовим випромінюванням. Як варіант, якщо сполука (4) є карбоною кислотою (тобто, де X є гідрокси), то реакція може бути зручно проведена за допомогою реакції сполучення амідів, наприклад шляхом реакції з реагентом сполучення, таким як біс(2-оксо-3-оксазолідиніл)фосфіновим хлоридом або N-(3-диметиламінопропіл)-N'-етилкарбодііміду гідрохлоридом (EDAC), в присутності основи, такої як триетиламін, у придатному розчиннику, такому як дихлорметан, або за допомогою інших реакцій сполучення амідів, огляд яких був опублікований в Tetrahedron (2005), 61(46), 10827-10852.

50



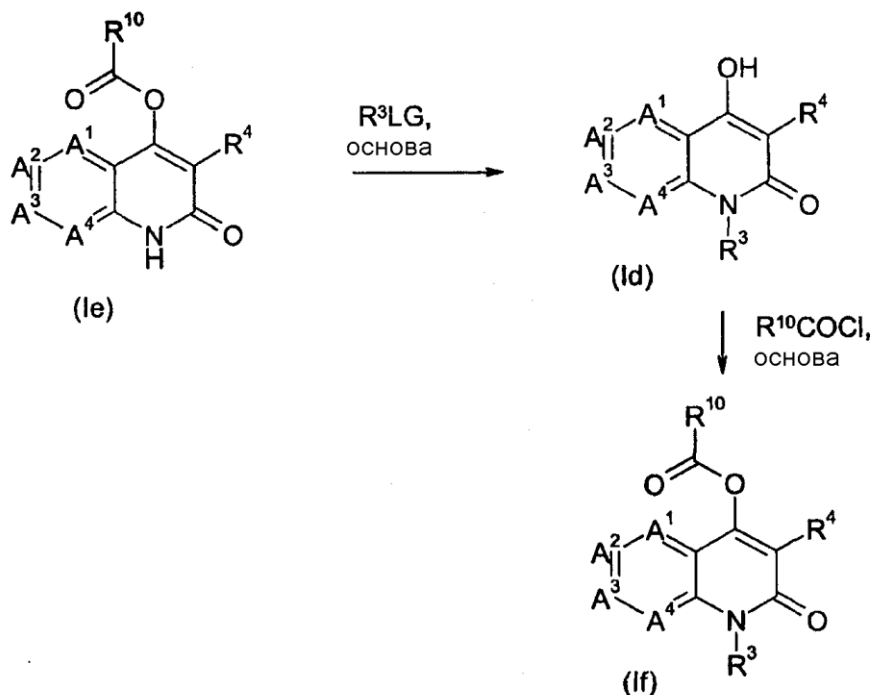


3) Сполуки формули (Ia), де  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$  і  $R^4$  визначені для сполуки формули (I), можуть бути одержані шляхом обробки сполуки формули (5), визначеної в пункті 2), за допомогою основи у придатному розчиннику, такому як карбонат калію в N,N-диметилформаміді або гексаметилдисилазид літію в тетрагідрофурани, необов'язково, при використанні нагрівання мікрохвильовим випромінюванням.

4) Як варіант, де  $R^4$  є гетероциклом і де сполука (4) є ефіром карбонової кислоти (тобто, де  $X$  є  $\text{OR}^{16}$  і  $R^{16}$  визначений в пункті 1), сполуки формули (Ia), визначені в пункті 3), можуть бути також одержані безпосередньо шляхом реакції сполуки формули (3), визначеної в пункті 1), з ефіром карбонової кислоти визначеної тут формули (4), в присутності основи, такої як етилат натрію, у придатному розчиннику, такому як N,N-диметилформамід, необов'язково, при використанні нагрівання мікрохвильовим випромінюванням.

5) Сполуки формули (Ie), де  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ ,  $R^4$  і  $R^{10}$  визначені для сполуки формули (I), можуть бути одержані шляхом реакції сполуки формули (Ia), визначеної в пункті 3), з хлорангідридом формули  $R^{10}\text{COCl}$  або ангідридом формули  $(R^{10}\text{CO})_2\text{O}$ , де  $R^{10}$  визначений для сполуки формули (I), необов'язково, в присутності основи, такої як триетиламін або піридин, необов'язково, у придатному розчиннику, такому як дихлорметан, необов'язково, при використанні нагрівання мікрохвильовим випромінюванням.

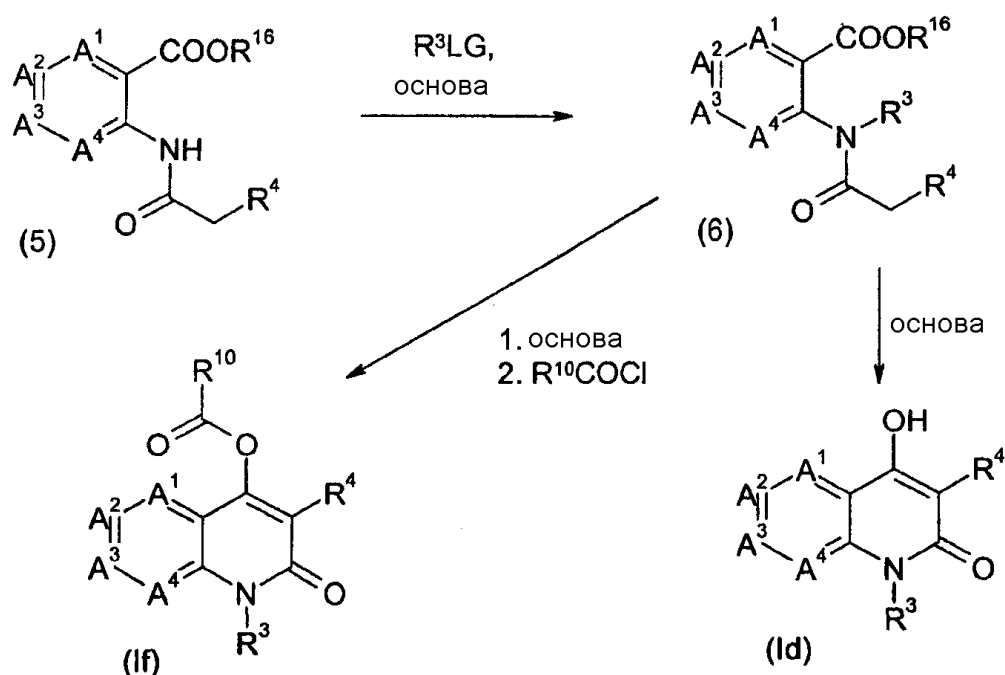
Схема 2



6) Сполуки формули (Id), де A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> визначені для сполуки формули (I), з R<sup>3</sup>, що не є воднем, можуть бути одержані в результаті реакції сполуки формули (Ie), визначеної в пункті 5), із сполукою формули R<sup>3</sup>LG, де R<sup>3</sup> визначений для сполуки формули (I), і LG є відхідною групою, такою як галогенід, наприклад бромід або йодид, або тозилат, мезилат або трифлат, в присутності основи, такої як карбонат калію, необов'язково, в присутності активатора/йодиду, такого як йодид калію, у придатному розчиннику, такому як ацетонітрил або N,N-диметилформамід, необов'язково, при використанні нагрівання мікрохвильовим випромінюванням, як показано на схемі 2.

7) Сполуки формули (If), де A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> і R<sup>10</sup> визначені для сполуки формули (I), з R<sup>3</sup>, що не є воднем, можуть бути одержані шляхом реакції сполуки формули (Id), визначеної в пункті 6), з хлорангідридом формули R<sup>10</sup>COCl або ангідридом формули (R<sup>10</sup>CO)<sub>2</sub>O, де R<sup>10</sup> визначений для сполуки формули (I), необов'язково, в присутності основи, такої як трет-бутилат калію або піридин, необов'язково, у придатному розчиннику, такому як дихлорметан або тетрагідрофуран, необов'язково, при використанні нагрівання мікрохвильовим випромінюванням.

## Схема 3

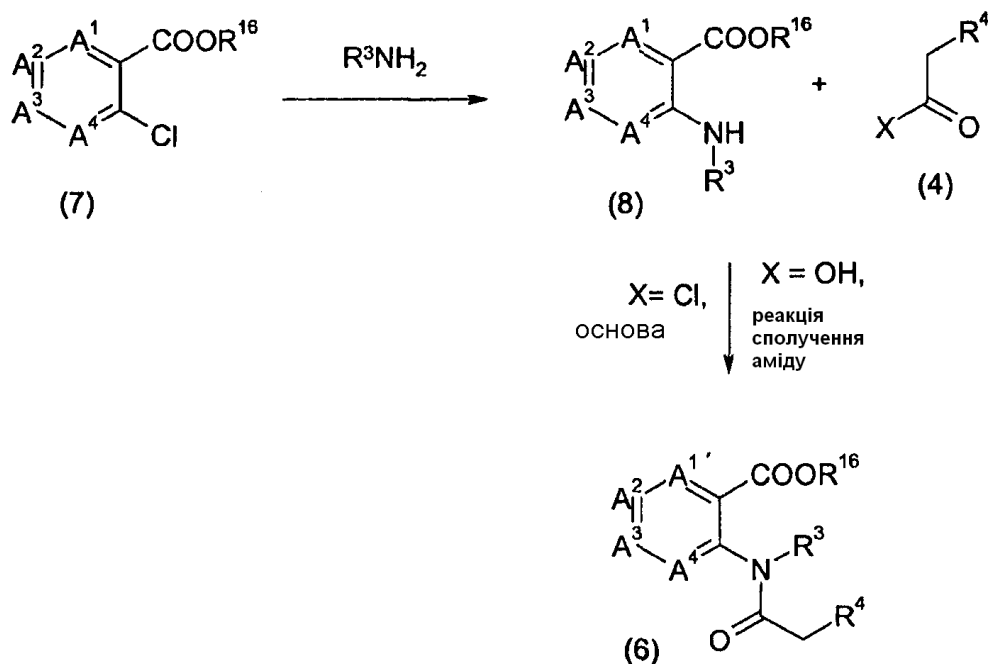


8) Сполуки формули (6), де A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup>, R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> визначені для сполуки формули (I), з R<sup>3</sup>, що не є воднем, і R<sup>16</sup>, визначеним в пункті 1), можуть бути одержані шляхом реакції сполуки формули (5), визначеної в пункті 2), із сполукою формули R<sup>3</sup>LG, визначеною в пункті 6), в присутності основи, такої як гідрид натрію, у придатному розчиннику, такому як N,N-диметилформамід, необов'язково, при використанні нагрівання мікрохвильовим випромінюванням, як показано на схемі 3.

9) Сполуки формули (Id), визначені в пункті 6), можуть бути одержані шляхом обробки сполуки формули (6), визначеної в пункті 8), основою, такою як трет-бутилат калію або гексаметилдисилазид літію, у придатному розчиннику, такому як N,N-диметилформамід або тетрагідрофуран, необов'язково, при використанні нагрівання мікрохвильовим випромінюванням.

10) Сполуки формули (If), визначені в пункті 7), можуть бути одержані в одній реакційній посудині шляхом обробки сполуки формули (6), визначеної в пункті 8), основою, такою як гексаметилдисилазид натрію, у придатному розчиннику, такому як тетрагідрофуран, з подальшою взаємодією з хлорангідридом формули R<sup>10</sup>COCl або ангідридом формули (R<sup>10</sup>CO)<sub>2</sub>O, де R<sup>10</sup> визначений для сполуки формули (I).

Схема 4



11) Сполуки формули (8), де  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$ ,  $\text{A}^3$ ,  $\text{A}^4$  і  $\text{R}^3$  визначені для сполуки формули (I), з  $\text{R}^3$ , що не є воднем, і  $\text{R}^{16}$ , визначеним в пункті 1), можуть бути одержані із сполуки формули (7), де  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$ ,  $\text{A}^3$  і  $\text{A}^4$  визначені для сполуки формули (I), і  $\text{R}^{16}$  визначений в пункті 1), за допомогою реакції з аміном формули  $\text{R}^3\text{NH}_2$ , де  $\text{R}^3$  визначений для сполуки формули (I), в присутності основи, такої як діізопропілетиламін, у придатному розчиннику, такому як етанол, необов'язково, при використанні нагрівання мікрохвильовим випромінюванням, як показано на схемі 4.

12) Сполуки формули (6), визначені в пункті 8), можуть бути одержані шляхом обробки сполуки формули (8), визначеної в пункті 11), похідною кислоти формули (4), визначеної в пункті 2).

Сполуки формули (I) згідно з винаходом можуть бути використані як гербіциди в одержаній при синтезі немодифікованій формі, але звичайно їх формують в гербіцидні композиції різними способами з використанням допоміжних засобів, таких як носії, розчинники і поверхнево-активні речовини. Склади можуть знаходитися в різних фізичних формах, наприклад у формі обпудрювальних засобів, гелів, змочуваних порошків, диспергованих у воді гранул, диспергованих у воді таблеток, шипучих таблеток, концентратів емульсій, концентратів мікроемульсій, емульсій типу масло-у-воді, текучих масел, водних дисперсій, масляних дисперсій, суспоемульсій, суспензій з капсул, емульгованих гранул, розчинних рідин, розчинних у воді концентратів (при використанні води або змішувального з водою органічного розчинника як носій), імпрегнованих полімерних плівок або в інших формах, відомих, наприклад, з керівництва Manual on Development і Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999. Такі форми можуть бути використані або безпосередньо, або їх розбавляють перед застосуванням. Розбавлення можуть бути здійснені, наприклад, за допомогою води, рідких добрив, поживних мікроелементів, біологічних організмів, масла або розчинників.

Для одержання композицій у формі тонкоподрібнених твердих речовин, гранул, розчинів, дисперсій або емульсій, можуть бути приготованіклади, наприклад, шляхом змішування активного інгредієнта з допоміжними речовинами. Активні інгредієнти можуть також бути змішані з іншими допоміжними речовинами, такими як тонкоподрібнені тверді речовини, мінеральні масла, олії рослинного походження або масла тваринного походження, модифіковані масла рослинного або тваринного походження, органічні розчинники, вода, поверхнево-активні речовини або їх комбінації. Активні інгредієнти можуть також міститися в дуже дрібних мікрокапсулах, що складаються з полімеру. Мікрокапсули містять активні інгредієнти в пористому носії. Це дозволяє вивільняти активні інгредієнти в оточуюче середовище в регульованих кількостях (наприклад, в режимі повільного вивільнення). Мікрокапсули звичайно мають діаметр від 0,1 до 500 мікрон. Вони містять активні інгредієнти в кількості приблизно від 25 до 95% по масі від маси капсули. Активні інгредієнти можуть

знаходиться в монолітній твердій формі, у формі дрібних частинок, в твердій або рідкій дисперсії або у формі придатного розчину. Інкапсулюючі мембрани включають, наприклад, природний або синтетичний каучук, целюлозу, співполімери стиролу/бутадієну, поліакрилонітрил, поліакрилат, поліефіри, поліаміди, полісечовини, поліуретан або хімічно модифіковані полімери і ксантати крохмалю або інші полімери, які відомі фахівцю в цій галузі. Як варіант, можуть бути одержані дуже дрібні мікрокапсули, в яких активний інгредієнт міститься у формі тонкоподрібнених частинок в твердій матриці речовини основи, але мікрокапсули самі по собі не мікрокапсульовані.

Допоміжні речовини, які придатні для одержання композицій згідно з винаходом, самі по собі добре відомі. Як рідкі носії можуть бути використані: вода, толуол, ксилол, петролейний ефір, рослинні олії, ацетон, метилетилкетон, циклогексанон, ангідриди кислот, ацетонітрил, ацетофенон, амілацетат, 2-бутанон, бутиленкарбонат, хлорбензол, циклогексан, циклогексанол, алкілові ефіри оцтової кислоти, діацетоновий спирт, 1,2-дихлорпропан, діетаноламін, п-діетилбензол, діетиленгліколь, абітат діетиленгліколю, бутиловий ефір діетиленгліколю, етиловий ефір діетиленгліколю, метиловий ефір діетиленгліколю, N,N-диметилформамід, диметилсульфоксид, 1,4-діоксан, дипропіленгліколь, метиловий ефір дипропіленгліколю, дибензоат дипропіленгліколю, дипрокситол, алкілпіролідон, етилацетат, 2-етилгексанол, етиленкарбонат, 1,1,1-трихлоретан, 2-гептанон, альфа-пінен, d-лімонен, етиллактат, етиленгліколь, бутиловий ефір етиленгліколю, метиловий ефір етиленгліколю, гамма-бутиролактон, гліцерин, ацетат гліцерину, діацетат гліцерину, триацетат гліцерину, гексадекан, гексиленгліколь, ізоамілацетат, ізоборнілацетат, ізооктан, ізофорон, ізопропілбензол, ізопропілмірилат, молочна кислота, лауриламін, оксид мезитилу, метоксипропанол, метилізоамілкетон, метилізобутилкетон, метиллаурат, метилоктаноат, метилолеат, метиленхлорид, м-ксилол, н-гексан, н-октиламін, стеаринова кислота, октиламінацетат, олеїнова кислота, олеїламін, о-ксилол, фенол, поліетиленгліколь (PEG400), пропіонова кислота, пропіллактат, пропіленкарбонат, пропіленгліколь, метиловий ефір пропіленгліколю, п-ксилол, толуол, триетилфосфат, триетиленгліколь, ксилолсульфонова кислота, керосин, мінеральне масло, трихлоретилен, перхлоретилен, етилацетат, амілацетат, бутилацетат, метиловий ефір пропіленгліколю, метиловий ефір діетиленгліколю, метанол, етанол, ізопропанол, і високомолекулярні спирти, такі як аміловий спирт, тетрагідрофурфуриловий спирт, гексанол, октанол, етиленгліколь, пропіленгліколь, гліцерин, N-метил-2-піролідон і інші подібні рідкі носії. Воду звичайно вибирають як носій для розбавлення концентратів. Придатними твердими носіями є, наприклад, тальк, діоксид титану, пірофілітова глина, діоксид кремнію, атапульгітова глина, кізельгур, вапняк, карбонат кальцію, бентоніт, монтморилоніт кальцію, лушпиння насіння бавовнику, пшеничне борошно, соєве борошно, пемза, деревне борошно, шкаралупа волоського горіха, лігнін і аналогічні речовини, описані, наприклад, в документі CFR 180.1001. (c) & (d).

Велике число поверхнево-активних речовин може бути успішно використане як в твердих, так і рідких складах, зокрема в тих складах, які можуть бути перед застосуванням розбавлені за допомогою носія. Поверхнево-активні речовини можуть бути аніонними, катіонними, неіонними або полімерними, і вони можуть бути використані як емульгатори, змочувальні засоби або суспендувальні засоби або для інших цілей. Типові поверхнево-активні речовини включають, наприклад, солі алкілсульфатів, такі як лаурилсульфат діетаноламонію; солі алкіларилсульфонатів, такі як додецилбензолсульфонат кальцію; продукти приєднання алкілфенолу/алкілену, такі як нонілфенолетоксилат; продукти приєднання спирту/алкіленоксиду, такі як етоксилат тридецилового спирту; мила, такі як стеарат натрію; солі алкілнафталінсульфонатів, такі як дибутилнафталінсульфонат натрію; діалкілові ефіри сульфосукцинатових солей, таких як ді(2-етилгексил)сульфосукцинат натрію; ефіри сорбітолу, такі як сорбітололеат; четвертинні аміни, такі як хлорид лаурилтриметиламонію; ефіри поліетиленгліколю і жирних кислот, такі як поліетиленглікольстеарат; блок-співполімери оксиду етилену і оксиду пропілену; і солі моно- і діалкілфосфатних ефірів; а також додаткові речовини, описані, наприклад, в монографії "McCUTCHEON'S Detergents i Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981.

Додаткові допоміжні речовини, які можуть звичайно використовуватися в пестицидних складах, включають інгібітори кристалізації, модифікатори в'язкості, суспендувальні засоби, барвники, антиоксиданти, піноутворювачі, світлопоглиначі, засоби, що полегшують змішування, протиспінювачі, комплексоутворювальні речовини, нейтралізуючі або рН-коректуючі речовини і буфери, інгібітори корозії, ароматизатори, змочувальні засоби, підсилювачі засвоюваності, поживні мікроелементи, пластифікатори, речовини, сприяючі

ковзанню, мастильні речовини, диспергувальні речовини, загусники, антифризи, бактерицидні засоби, а також рідкі і тверді добрива.

Композиції згідно з винаходом можуть додатково містити добавку, що включає олію рослинного походження або масло тваринного походження, мінеральне масло, алкілові ефіри таких масел або суміші таких масел і похідних масел. Кількість масляної добавки в композиції згідно з винаходом складає звичайно від 0,01 до 10% від маси розпилюваної суміші. Наприклад, після того як була приготована суміш для розпилення, масляна добавка може бути додана в необхідній концентрації в резервуар розпилювача. Переважні масляні добавки включають мінеральні масла або олію рослинного походження, наприклад, рапсову олію, оливкову олію або соняшникову олію, емульговану рослинну олію, таку як AMIGO® (фірми Rhone-Poulenc Canada Inc.), алкілові ефіри масел рослинного походження, наприклад метилові похідні, або масло тваринного походження, таке як риб'ячий жир або яловичий жир. Наприклад, переважна добавка містить як активні компоненти практично 80% по масі алкілових ефірів риб'ячих жирів і 15% по масі метилованої рапсової олії, а також 5% по масі традиційних емульгаторів і pH-модифікаторів. Особливо переважні масляні добавки включають алкілові ефіри C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> жирних кислот, особливо метилові похідні C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> жирних кислот, наприклад метилові ефіри лауринової кислоти, пальмітинової кислоти і олеїнової кислоти, які є важливими. Ці ефіри відомі як метиллаурат (CAS-111-82-0), метилпальмітат (CAS-112-39-0) і метилолеат (CAS-112-62-9). Переважними похідними метилових ефірів жирних кислот є Emery® 2230 і 2231 (фірми Cognis GmbH). Ці і інші масляні похідні також можна знайти в каталозі Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois University, 2000.

Застосування і дія масляних добавок можуть бути додатково поліпшені шляхом комбінації з поверхнево-активними речовинами, такими як неіонні, аніонні або катіонні поверхнево-активні речовини. Приклади придатних аніонних, неіонних і катіонних поверхнево-активних речовин наводяться на сторінках 7 і 8 патентного документа WO 97/34485. Переважними поверхнево-активними речовинами є аніонні поверхнево-активні речовини типу додецилбензилсульфонату, особливо його кальцієві солі, а також неіонні поверхнево-активні речовини типу етоксилату жирного спирту. Особливу перевагу віддають етоксильованим C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> жирним спиртам, що мають міру етоксилування від 5 до 40. Прикладами поверхнево-активних речовин, що виробляються в промисловості, є поверхнево-активні речовини типу Genapol (фірми Clariant AG). Також переважними є кремнійорганічні поверхнево-активні речовини, особливо модифіковані поліалкілоксидом гептаметилтрисилоксани, що випускаються промисловістю, наприклад, під торговою маркою Silwet L-77®, а також перфторовані поверхнево-активні речовини. Концентрація поверхнево-активних речовин відносно сумарної маси добавки складає звичайно від 1 до 30% по масі. Прикладами масляних добавок, що складаються з сумішей масла або мінеральних масел або їх похідних з поверхнево-активними речовинами, є Edenor ME SU®, Turbocharge® (фірми Syngenta AG, CH) або ActipronC (фірми BP Oil UK Limited, GB).

При бажанні, також можливе використання в складах згаданих поверхнево-активних речовин самих по собі, тобто без масляних добавок.

Крім того, додатковому посиленню дії може сприяти додавання органічного розчинника до суміші масляна добавка/поверхнево-активна речовина. Придатними розчинниками є, наприклад, Solvesso® (ESSO) або Aromatic Solvent® (фірми Exxon Corporation). Концентрація таких розчинників може складати від 10 до 80% по масі від сумарної маси. Масляні добавки, які присутні в суміші з розчинниками, описані, наприклад, в патентному документі US-A-4834908. Розкрита в ньому масляна добавка, що виробляється промисловістю, відома під торговою маркою MERGE® (фірми BASF Corporation). Додатковою переважною масляною добавкою згідно з винаходом є SCORE® (фірми Syngenta Crop Protection Canada).

Крім перерахованих вище масляних добавок, з метою посилення дії композицій, згідно з винаходом також можливе додавання до складу розпилюваної суміші алкілпіролідонів (наприклад, Agrimax®). Можуть також бути використані склади синтетичних решіток, наприклад, поліакриламід, полівінілові сполуки або полі-1-п-ментен (наприклад, Bond®, Courier® або Emerald®). Як посилюючого дію засобу можливе також додавання в розпилювану суміш розчинів, які містять пропіонову кислоту, наприклад, Eurogkem Pen-e-trate®.

Гербицидні композиції звичайно включають від 0,1 до 99% по масі, зокрема від 0,1 до 95% по масі, сполуки формули (I), і від 1 до 99,9% по масі допоміжної речовини, яка переважно включає від 0 до 25% по масі поверхнево-активної речовини. У той час як в промисловості продукти випускаються переважно у формі концентратів, кінцевий користувач застосовує їх у вигляді розбавлених складів.

Норми застосування сполук формули (I) можуть змінюватися в широких межах, і вони залежать від властивостей ґрунту, методу нанесення (до або після появи сходів; для

дезинфекції насіння; застосування в борозні для насіння; застосування на необробленому ґрунті і так далі), від сільськогосподарської культури, трав або бур'янів, що піддаються контролюванню, переважаючих кліматичних умов і інших факторів, що залежать від методу застосування, часу застосування і конкретної сільськогосподарської культури. Сполуки формули (I) згідно з винаходом звичайно застосовують при нормі від 10 до 2000 г/га, зокрема від 50 до 1000 г/га.

Переважаючі складки мають, зокрема, наступні композиції (% = процент по масі):

Емульговані концентрати:

активний інгредієнт: 1-95%, переважно 60-90%,

поверхнево-активна речовина: 1-30%, переважно 5-20%,

рідкий носій: 1-80 %, переважно 1-35%;

Пилоподібні препарати:

активний інгредієнт: 0,1-10%, переважно 0,1-5%,

твердий носій: 99,9-90%, переважно 99,9-99%;

Концентрати суспензій:

активний інгредієнт: 5-75%, переважно 10-50%,

вода: 94-24%, переважно 88-30%,

поверхнево-активна речовина: 1-40%, переважно 2-30%;

Змочувані порошки:

активний інгредієнт: 0,5-90%, переважно 1-80%,

поверхнево-активна речовина: 0,5-20%, переважно 1-15%,

твердий носій: 5-95%, переважно 15-90%;

Гранули:

активний інгредієнт: 0,1-30%, переважно 0,1-15%,

твердий носій: 99,5-70%, переважно 97-85%.

Наступні приклади додатково ілюструють, але при цьому не обмежують, винахід.

Приклади складів для гербіцидів формули (I) (% = % по масі)

F1. Емульговані концентрати	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	5%	10%	25%	50%
додецилбензолсульфонат кальцію	6%	8%	6%	8%
полігліколевий ефір касторової олії (36 молів оксиду етилену)	4%	-	4%	4%
полігліколевий ефір октилфенолу (7-8 молів оксиду етилену)	-	4%	-	2%
NMP	-	-	10%	20%
суміш ароматичних вуглеводнів C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	85%	78%	55%	16%

Емульсії будь-якої необхідної концентрації можуть бути одержані з таких концентратів шляхом розбавлення водою.

F2. Розчини	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	5%	10%	50%	90%
1-метокси-3-(3-метоксипропокси)-пропан	-	20%	20%	-
поліетиленгліколь з мольною масою 400	20%	10	-	-
NMP	-	-	30%	10%
суміш ароматичних вуглеводнів C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	75%	60%	-	-

Розчини придатні для застосування у формі мікрокрапельок.

F3. Змочувані порошки	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	5%	25%	50%	80%
лігносульфонат натрію	4%	-	3%	-
лаурилсульфат натрію	2%	3%	-	4%
діізобутилнафталінсульфонат натрію	-	6%	5%	6%
полігліколевий ефір октилфенолу (7-8 молів оксиду етилену)	-	1%	2%	-
високодиспергована кремнієва кислота	1%	3%	5%	10%
каолін	88%	62%	35%	-

Активний інгредієнт ретельно змішують з допоміжними речовинами, і суміш ретельно подрібнюють у придатному млині, одержуючи змочувані порошки, які можуть бути розбавлені водою з одержанням суспензій будь-якої необхідної концентрації.

F4. Гранули з нанесеним покриттям	a)	b)	c)
активний інгредієнт	0,1%	5%	15%
високодиспергована кремнієва кислота	0,9%	2%	2%
неорганічний носій (діаметр 0,1-1 мм), наприклад CaCO <sub>3</sub> або SiO <sub>2</sub>	99,0%	93%	83%

Активний інгредієнт розчиняють в метиленхлориді і наносять на носій шляхом розпилення, і розчинник потім видаляють випаровуванням у вакуумі.

F5. Гранули з нанесеним покриттям	a)	b)	c)
активний інгредієнт	0,1%	5%	15%
поліетиленгліколь з мольною масою 200	1%	2%	3%
високодиспергована кремнієва кислота	0,9%	1%	2%
неорганічний носій (діаметр 0,1-1 мм), наприклад CaCO <sub>3</sub> або SiO <sub>2</sub>	98,0%	92%	80%

- 5 Тонкоподрібнений активний інгредієнт рівномірно наносять в міксері на носій, зволожений поліетиленгліколем. У цьому способі одержують гранули, що не пилять, з нанесеним покриттям.

F6. Екструдовані гранули	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	0,1%	3%	5%	15%
лігносульфонат натрію	1,5%	2%	3%	4%
карбоксиметилцелюлоза	1,4%	2%	2%	2%
каолін	97,0%	93%	90%	79%

Активний інгредієнт змішують і подрібнюють з допоміжними речовинами, і суміш звожують водою. Суміш піддають екструзії і потім сушать в струмені повітря.

F7. Пилоподібні препарати	a)	b)	c)
активний інгредієнт	0,1%	1%	5%
тальк	39,9%	49%	35%
каолін	60,0%	50%	60%

- 10 Готові до застосування пилоподібні препарати одержують шляхом змішування активного інгредієнта з носіями і подрібнення суміші у придатному млині.

F8. Концентрати суспензій	a)	b)	c)	d)
активний інгредієнт	3%	10%	25%	50%
етиленгліколь	5%	5%	5%	5%
полігліколевий ефір нонілфенолу (15 молів оксиду етилену)	-	1%	2%	-
лігносульфонат натрію	3%	3%	4%	5%
карбоксиметилцелюлоза	1%	1%	1%	1%
водний 37% розчин формальдегіду	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
емульсія силіконового масла	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
вода	87%	79%	62%	38%

Тонкоподрібнений активний інгредієнт ретельно змішують з допоміжними речовинами, одержуючи концентрат суспензії, з якого шляхом розбавлення водою можуть бути одержані суспензії будь-якої необхідної концентрації.

- 15 Винахід стосується способу контролювання рослин, який включає нанесення на рослини або на місце їх зростання гербіцидно ефективної кількості сполуки формули (I).

Винахід стосується також способу інгібування росту рослин, який включає нанесення на рослини або на місце їх зростання гербіцидно ефективної кількості сполуки формули (I).

- 20 Винахід стосується також способу селективного контролювання трав і бур'янів, і культур корисних рослин, який включає нанесення на корисні рослини або на місце їх зростання, або на оброблювані ґрунти гербіцидно ефективної кількості сполуки формули (I).

- 25 Культури корисних рослин, відносно яких може бути використана композиція згідно з винаходом, включають багаторічні культури, такі як цитрусові, виноград, горіхи, олійні пальми, оливи, насінневі, кісточкові і каучукові, і однорічні сільськогосподарські культури, такі як зернові, наприклад ячмінь і пшениця, бавовна, олійний рапс, кукурудза, рис, соя, цукровий буряк, цукрова тростина, сояшники, декоративні рослини і овочеві культури, особливо зернові, кукурудза і соя.

- 30 Трави і бур'яни, що піддаються регулюванню, можуть бути як моносім'ядольними видами, наприклад, Agrostis (Польовиця), Alopecurus (Лисохвіст), Avena (Овес), Bromus (Стоколос), Cyperus (Циперус), Digitaria (Росичка), Echinochloa (Куряче просо), Lolium (Пайграс), Monochoria



(Монохорія), *Rottboellia* (Плевели), *Sagittaria* (Стрілиця), *Scirpus* (Очерет), *Setaria* (Мишій), *Sida* (Сіда) і *Sorghum* (Сорго), так і дводольними видами, наприклад *Abutilon* (Абутилон), *Amaranthus* (Амарант), *Chenopodium* (Лобода), *Chrysanthemum* (Хризантема), *Galium* (Підмаренник), *Ipomoea* (Іпомея), *Nasturtium* (Настурція), *Sinapis* (Гірчиця), *Solanum* (Паслін),  
 5 *Stellaria* (Зірочник), *Veronica* (Вероніка), *Viola* (Фіалка) і *Xanthium* (Страхополох).

Потрібно мати на увазі, що культури включають також ті культури, яким за допомогою традиційних методів селекції або генної інженерії була надана стійкість до гербіцидів або класів гербіцидів (наприклад, ауксини або ALS-, GS-, EPSPS-, PPO- і HPPD-інгібітори). Прикладом культури, якій була надана стійкість до імідазолінонів, наприклад імазамоксу, за допомогою  
 10 традиційних методів селекції, є сурепиця Clearfield® (канола). Приклади культур, яким була надана стійкість до гербіцидів за допомогою методів генної інженерії, включають, наприклад, стійкі до гліфосату і глюфосинату варієтети кукурудзи, що випускаються під торговими назвами RoundupReady® і LibertyLink®.

Потрібно мати також на увазі, що культурами є також ті культури, яким за допомогою методів генної інженерії була надана стійкість до шкідливих комах, наприклад Bt кукурудза (стійка до метелика кукурудзяного), Bt бавовна (стійка до довгоносики бавовняного) і також Bt картоплі (стійкі до колорадського жука). Прикладами Bt кукурудзи є гібриди Bt 176 кукурудзи NK® (фірми Syngenta Seeds). Bt-токсин є білком, який утворюють природним шляхом ґрунтові бактерії *Bacillus thuringiensis*. Приклади токсинів, або генетично змінених рослин, здатних  
 20 синтезувати такі токсини, описані в патентних документах EP-A-451878, EP-A-374753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 і EP-A-427529. Прикладами генетично змінених рослин, що включають один або більше генів, які кодуєть інсектицидну стійкість і експресують один або більше токсинів, є KnockOut® (кукурудза), Yield Gard® (кукурудза), NuCOTIN33B® (бавовна), Bollgard® (бавовна), NewLeaf® (картопля), NatureGard® і Protexcta®. Рослинні культури або їх насіннєвий матеріал можуть бути одночасно стійкі як до гербіцидів, так і до комах ("пакетні" трансгенні об'єкти). Наприклад, насіння може мати здатність експресувати інсектицидний Cry3-білок і при цьому одночасно бути стійким до гліфосату.

Потрібно мати на увазі, що культурами також є ті культури, які одержують традиційними методами селекції або генної інженерії і які характеризуються так званими вихідними особливостями (наприклад, поліпшеною стійкістю при зберіганні, більш високою харчовою цінністю і поліпшеним смаком і запахом).

Оброблювані площі включають ґрунт, на якому вже ростуть рослинні культури, і ґрунт, передбачуваний для вирощування цих рослинних культур. Сполуки винаходу можуть бути застосовані до проростання бур'янів (застосування перед проростанням) або після проростання бур'янів (застосування в період після появи сходів), і вони є особливо ефективними при застосуванні в період після появи сходів.

Сполуки формули (I) згідно з винаходом можуть також бути використані в комбінації з одним або більше додатковими гербіцидами. Зокрема, важливими є наступні суміші сполуки формули (I):

40 Суміші сполуки формули (I) із синтетичним ауксином (наприклад, сполука формули (I) + клопіралід (162), сполука формули (I) + 2,4-D (211), сполука формули (I) + дикамба (228), сполука формули (I) + дифенамід (274), сполука формули (I) + MCPA (499), сполука формули (I) + квінклорак (712) або сполука формули (I) + амінопіралід (CAS RN 150114-71-9)).

Суміші сполуки формули (I) з дифлуфензопіром (252).

45 Суміші сполуки формули (I) з ацетанілідом (наприклад, сполука формули (I) + ацетохлор (5), сполука формули (I) + диметенамід (260), сполука формули (I) + метолахлор (548), сполука формули (I) + S-метолахлор (549) або сполука формули (I) + претилахлор (656)).

Суміші сполуки формули (I) із флампропом-М (355).

Суміші сполуки формули (I) із флуфенацетом (BAY FOE 5043) (369).

50 Суміші сполуки формули (I) з піроксасульфеном (CAS RN 447399-55-5).

Суміші сполуки формули (I) з інгібітором HPPD (наприклад, сполука формули (I) + ізоксафлутол (479), сполука формули (I) + мезотріон (515), сполука формули (I) + пірасульфотол (CAS RN 365400-11-9), сполука формули (I) + сулкотріон (747), сполука формули (I) + темботріон (CAS RN 335104-84-2), сполука формули (I) + топрамезон (CAS RN 210631-68-8), сполука формули (I) + 4-гідрокси-3-[[2-[(2-метоксіетокси)метил]-6-(трифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]-біцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (CAS RN 352010-68-5) або сполука формули (I) + 4-гідрокси-3-[[2-(3-метоксипропіл)-6-(дифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]біцикло-[3.2.1]окт-3-ен-2-он (CAS RN 894355-80-7)).

60 Суміші сполуки формули (I) із триазином (наприклад, сполука формули (I) + атразин (37) або сполука формули (I) + тербутилазин (775)).

Суміші сполуки формули (I) із триазином і інгібітором HPPD (наприклад, сполука формули (I) + триазин + ізоксафлутол, сполука формули (I) + триазин + мезотріон, сполука формули (I) + триазин + пірасульфотол, сполука формули (I) + триазин + сулкотріон, сполука формули (I) + триазин + темботріон, сполука формули (I) + триазин + топрамезон, сполука формули (I) + триазин + 4-гідрокси-3-[[2-[(2-метоксіетокси)метил]-6-(трифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]біцикло[3.2.1]-окт-3-ен-2-он або сполука формули (I) + триазин + 4-гідрокси-3-[[2-(3-метоксипропіл)-6-(дифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]біцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он).

Суміші сполуки формули (I) із гліфосатом (419).

Суміші сполуки формули (I) із гліфосатом і інгібітором HPPD (наприклад, сполука формули (I) + гліфосат + ізоксафлутол, сполука формули (I) + гліфосат + мезотріон, сполука формули (I) + гліфосат + пірасульфотол, сполука формули (I) + гліфосат + сулкотріон, сполука формули (I) + гліфосат + темботріон, сполука формули (I) + гліфосат + топрамезон, сполука формули (I) + гліфосат + 4-гідрокси-3-[[2-[(2-метоксіетокси)метил]-6-(трифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]біцикло[3.2.1]-окт-3-ен-2-он або сполука формули (I) + гліфосат + 4-гідрокси-3-[[2-(3-метоксипропіл)-6-(дифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]біцикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он).

Суміші сполуки формули (I) із глүфосинат-амонієм (418).

Суміші сполуки формули (I) із глүфосинат-амонієм і інгібітором HPPD (наприклад, сполука формули (I) + глүфосинат-амоній + ізоксафлутол, сполука формули (I) + глүфосинат-амоній + мезотріон, сполука формули (I) + глүфосинат-амоній + пірасульфотол, сполука формули (I) + глүфосинат-амоній + сулкотріон, сполука формули (I) + глүфосинат-амоній + темботріон, сполука формули (I) + глүфосинат-амоній + топрамезон, сполука формули (I) + глүфосинат-амоній + 4-гідрокси-3-[[2-[(2-метоксіетокси)-метил]-6-(трифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]біцикло[3.2.1]-окт-3-ен-2-он або сполука формули (I) + глүфосинат-амоній + 4-гідрокси-3-[[2-(3-метоксипропіл)-6-(дифторметил)-3-піридиніл]карбоніл]біцикло-[3.2.1]окт-3-ен-2-он).

Суміші сполуки формули (I) з інгібітором ALS або AHAS (наприклад, сполука формули (I) + бенсульфурон-метил (64), сполука формули (I) + хлоримурон-етил (135), сполука формули (I) + клорансулам-метил (164), сполука формули (I) + філоразулам (359), сполука формули (I) + флукарбазон-натрій (364), сполука формули (I) + імазамокс (451), сполука формули (I) + імазапір (453), сполука формули (I) + імазетапір (455), сполука формули (I) + йодосульфурон-метил-натрій (466), сполука формули (I) + мезосульфурон-метил (514), сполука формули (I) + нікосульфурон (577), сполука формули (I) + пеноксулам (622), сполука формули (I) + піроксулам (трифлосулам) (CAS RN422556-08-9), сполука формули (I) + тифенсульфурон-метил (тіаметурон-метил) (795), сполука формули (I) + триасульфурон (817), сполука формули (I) + трибенурон-метил (822), сполука формули (I) + трифлуксисульфурон-натрій (833), сполука формули (I) + тіенкарбазон (4-[[4,5-дигідро-3-метокси-4-метил-5-оксо-1H-1,2,4-триазол-1-іл]карбонілсульфамоїл]-5-метилтіофен-3-карбонова кислота (BAY636)) або сполука формули (I) + тіенкарбазон-метил (метил 4-[[4,5-дигідро-3-метокси-4-метил-5-оксо-1H-1,2,4-триазол-1-іл]карбонілсульфамоїл]-5-метилтіофен-3-карбоксилат (CAS RN 317815-83-1, BAY636-метил)).

Суміші сполуки формули (I) з інгібітором PPO (наприклад, сполука формули (I) + ацифлуорфен-натрій (7), сполука формули (I) + бутафенацил (101), сполука формули (I) + карфентразон-етил (121), сполука формули (I) + цинідон-етил (152), сполука формули (I) + флуміоксазин (376), сполука формули (I) + фомесафен (401), сполука формули (I) + лактофен (486) або сполука формули (I) + [3-[2-хлор-4-фтор-5-(1-метил-6-трифторметил-2,4-діоксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-3-іл)феноксид]-2-піридилокси]оцтової кислоти етиловий ефір (CAS RN 353292-31-6)).

Суміші сполуки формули (I) з інгібітором ACCase (наприклад, сполука формули (I) + бутроксидим (106), сполука формули (I) + клетодим (155), сполука формули (I) + клодинафоп-пропаргіл (156), сполука формули (I) + циклоксидим (190), сполука формули (I) + цигалофоп-бутил (195), сполука формули (I) + диклофоп-метил (238), сполука формули (I) + феноксапроп-Р-етил (339), сполука формули (I) + флуазифоп-бутил (361), сполука формули (I) + флуазифоп-Р-бутил (362), сполука формули (I) + галоксифоп (427), сполука формули (I) + галоксифоп-Р (428), сполука формули (I) + пропаквізафоп (670), сполука формули (I) + квізалофоп (717), сполука формули (I) + квізалофоп-Р (718), сполука формули (I) + сетоксидим (726), сполука формули (I) + тепралоксидим (771), сполука формули (I) + тралкоксидим (811) або сполука формули (I) + піноксаден (CAS RN 243973-20-8)).

Суміші сполуки формули (I) із просульфокарбом (683) або сполуки формули (I) із триалатом (816).

Суміші сполуки формули (I) із бромоксинілом (95), сполуки формули (I) із хлоридазоном (134), сполуки формули (I) із хлоротолуроном (143), сполуки формули (I) з діуроном (281) або сполуки формули (I) з метрибузином (554).

Суміші сполуки формули (I) із кломазоном (159), сполуки формули (I) з дифлуфеніканом (251), сполуки формули (I) із флурохлоридоном (389) або сполуки формули (I) із флуртамоном (392).

5 Суміші сполуки формули (I) з пендиметаліном (621) або сполуки формули (I) із трифлураліном (836).

Суміші сполуки формули (I) з дифензокват-метилсульфатом (248).

Суміші сполуки формули (I) з дикват-дибромідом (276).

Суміші сполуки формули (I) з паракват-дихлоридом (614).

10 Присутні додаткові інгредієнти в сумішах сполуки формули (I) можуть також знаходитися у формі ефірів або солей, згаданих, наприклад, в керівництві The Pesticide Manual, 13th Edition (BCPC), 2003. Посилання на глюфосинат-амоній також стосується і глюфосинату, посилання на хлорансулам-метил також стосується і хлорансуламу, посилання на диметенамід також стосується і диметенамід-Р, посилання на флампроп-М також стосується і флампропу і посилання на піритіобак-натрій також стосується і піритіобаку, і так далі.

15 Співвідношення при змішуванні сполуки формули (I) і змішаного додаткового інгредієнта складає переважно від 1:100 до 1000:1.

Суміші можуть успішно бути використані в згаданих вище складах (у випадку яких "активний інгредієнт" стосується відповідної суміші сполуки формули (I) зі змішуванням додатковим інгредієнтом).

20 Крім того, один або декілька з наступних гербіцидів або регуляторів росту рослин можуть бути використані в комбінації із сполукою формули (I) згідно з винаходом або в комбінації з описаною вище сумішшю: аклоніфен (8), акролеїн (10), алахлор (14), алоксидим (18), аметрин (20), амікарбазон (21), амідосульфурон (22), аміноциклопірахлор (CAS RN 858956-08-8), амітрол (амінотріазол) (25), амонію сульфамат (26), анілофос (31), асулам (36), авігліцин (39),  
25 азафенідин (CAS RN 68049-83-2), азимсульфурон (43), BAS 800H (CAS RN 372137-35-4), бефлбутамід (55), беназолін (57), бенкарбазон (CAS RN 173980-17-1), бенфлуралін (59), бенфурезат (61), бенсулід (65), бентазон (67), бензфендизон (CAS RN 158755-95-4), бензобіциклон (69), бензофенап (70), біланафос (біалафос) (77), біспірибак-натрій (82), бура (86), бромацил (90), бромобутид (93), бромофеноксим (CAS RN 13181-17-4), бутахлор (100),  
30 бутаміфос (102), бутралін (105), бутилат (108), кафенстрол (110), карбетамід (117), хлорбромурон (CAS RN 13360-45-7), хлорфлуренол-метил (133), хлороцтова кислота (138), хлоропрофам (144), хлорсульфурон (147), хлортал-диметил (148), цинметилін (153), циносульфурон (154), кломеппроп (160), кумілурун (180), ціанамід (182), ціаназин (183), цикланілід (186), циклоат (187), циклосульфамурон (189), даімурун (213), далапон (214),  
35 дазомет (216), десмедифам (225), десметрин (CAS RN 1014-69-3), дихлобеніл (229), дихлорпроп (234), дихлорпроп-Р (235), диклосулам (241), димефурон (256), димепіперат (257), диметахлор (258), диметаметрин (259), диметиліпін (261), диметиларсинова кислота (264), динітрамін (268), динотерб (272), дипропетрин (CAS RN 4147-51-7), дитіопір (280), DNOC (282), DSMA (CAS RN 144-21-8), ендотал (295), EPTC (299), еспрокарб (303), еталфлуралін (305),  
40 етаметсульфурон-метил (306), етефон (307), етофумезат (311), етоксифен (CAS RN 188634-90-4), етоксифенетил (CAS RN 131086-42-5), етоксисульфурон (314), етобензанід (318), фентразамід (348), сульфат заліза (353), флазасульфурон (356), флазулат (ізопропазол) (CAS RN 174514-07-9), флуцетосульфурон (CAS RN 412928-75-7), флухлоралін (365), флуфенпіретил (371), флуметралін (373), флуметсулам (374), флуміклоракпентил (375), флуміпропін (флуміпропін) (CAS RN 84478-52-4), флуометурун (378), фтороглікофенетил (380), флупоксам (CAS RN 119126-15-7), флупроацил (CAS RN 120890-70-2), флупропанат (383),  
45 флупірсульфурон-метил-натрій (384), флуренол (387), флуридон (388), флуороксіпир (390), флутіацет-метил (395), форамсульфурон (402), фосамін (406), галосульфурон-метил (426), НС-252 (429), гексазинон (440), імазаметабенз-метил (450), імазапик (452), імазаквін (454), імазосульфурон (456), інданофан (462), іоксиніл (467), ізопротурон (475), ізоурун (476), ізоксабен (477), ізоксахлортол (CAS RN 141112-06-3), ізоксапірифон (CAS RN 87757-18-4), карбутилат (482), ленацил (487), лінурун (489), МСРА-тіоетил (500), МСРВ (501), мекопроп (503), мекопроп-Р (504), мефенацет (505), мефлуїдид (507), метам (519), метаміфоп (мефлуоксафоп) (520), метамітрон (521), метазахлор (524), метабензтіазурон (526), метазол (CAS RN 20354-26-1), метиларсонова кислота (536), 1-метилциклопропен (538), метилдимрон (539), метилізотіоціанат (543), метобензурун (547), метобромурон (CAS RN 3060-89-7), метосулам (552), метоксурон (553), метсульфурон-метил (555), МК-616 (559), молінат (560), монолінурун (562), MSMA (CAS RN 2163-80-6), напроанілід (571), напропамід (572), напалам (573), небурон (574), ніпіраклофен (CAS RN 99662-11-0), н-метилгліфосат, пеларгонова  
60 кислота (583), норфлуразон (584), олеїнова кислота (жирні кислоти) (593), орбенкарб (595),

ортосульфамурон (CAS RN 213464-77-8), оризалін (597), оксадіаргіл (599), оксадіазон (600), оксасульфурон (603), оксазикломефон (604), оксифлуорфен (610), пебулат (617), пентахлорфенол (623), пентанохлор (624), пентоксазон (625), петоксамід (627), нафтові масла (628), фенмедифам (629), піклорам (645), піколінафен (646), піперофос (650), примісульфурон-метил (657), продіамін (661), профлуазол (CAS RN 190314-43-3), профоксидим (663), прогексадіон-кальцій (664), прометон (665), прометрин (666), пропахлор (667), пропаніл (669), пропазин (672), профам (674), пропізохлор (667), пропоксикарбазон-натрій (прокарбазон-натрій) (679), пропізамід (681), просульфурон (684), піраклоніл (піразогіл) (CAS RN 158353-15-2), пірафлуфен-етил (691), піразолінат (692), піразосульфурон-етил (694), піразоксифен (695), пірибензоксим (697), пірибутикарб (698), піридафол (CAS RN 40020-01-7), піридат (702), пірифталід (704), піримінібак-метил (707), піримісульфан (CAS RN 221205-90-9), піритіобак-натрій (709), хінмерак (713), квінокламін (714), римсульфурон (721), секвестрен, сидурон (727), симазин (730), симетрин (732), хлорат натрію (734), сульфентразон (749), сульфометурон-метил (751), сульфосат (CAS RN 81591-81-3), сульфосульфурон (752), сірчана кислота (755), дігтярне масло (758), ТСА-натрій (760), тебутам (CAS RN 35256-85-0), тебутіурон (765), тефурилтріон (CAS RN 473278-76-1), тербацил (772), тербуметон (774), тербутрин (776), тенілхлор (789), тідіазимін (CAS RN 123249-43-4), тіазафлурон (CAS RN 25366-23-8), тіазопір (793), тіобенкарб (797), тіокарбазил (807), триазифлам (819), триклопір (827), триетазин (831), трифлусульфурон-метил (837), тригідрокситриазин (CAS RN 108-80-5), тринексапак-етил (CAS RN 95266-40-3), тритосульфурон (843), N-[(1R,2S)-2,6-диметил-2,3-дигідро-1H-інден-1-іл]-6-(1-фторетил)-1,3,5-триазин-2,4-діамін (CAS RN 950782-86-2), 1-(2-хлор-6-пропілімідазо[1,2-b]піридазин-3-ілсульфоніл)-3-(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)сечовина (CAS RN 570415-88-2) і 5-(2,6-дифторбензилоксиметил)-5-метил-3-(3-метилтіофен-2-іл)-4,5-дигідроізоксазол (CAS RN 403640-27-7).

Змішувані із сполукою формули (I) додаткові діючі інгредієнти можуть також знаходитися у формі ефірів або солей, згаданих, наприклад, в керівництві The Pesticide Manual, 13th Edition (BCPC), 2003. Посилання на ацифлуорфен-натрій також стосується і ацифлуорфену і посилання на бенсульфурон-метил також стосується і бенсульфурону, і так далі.

Співвідношення при змішуванні сполуки формули (I) і змішуваного додаткового діючого інгредієнта складає переважно від 1:100 до 1000:1.

Суміші можуть успішно бути використані в згаданих вище складах (у випадку яких "активний інгредієнт" стосується відповідної суміші сполуки формули (I) зі змішуванням додатковим діючим інгредієнтом).

Сполуки формули (I) згідно з винаходом можуть також бути використані в комбінації з одним або більше антидотами. Точно також, суміші сполуки формули (I) згідно з винаходом з одним або більше додатковими гербіцидами можуть також бути використані в комбінації з одним або більше антидотами. Використовуваний тут термін "антидот" означає хімічну речовину, яка, при використанні в комбінації з гербіцидом, знижує небажані впливи гербіциду на нецільові організми, наприклад, антидот захищає культури від пошкодження гербіцидами, але не перешкоджає знищенню гербіцидом бур'янів. Антидотами можуть бути AD-67 (11), беноксакор (63), клохінтоцет-мексил (163), циометриніл (CAS RN 78370-21-5), ципросульфамід (CAS RN 221667-31-8), дихлормід (231), дициклонон (CAS RN 79260-71-2), фенхлоразол-етил (331), фенклорим (332), флуразол (386), флуксофенім (399), фурилазол (413) і відповідний R-ізомер, ізоксадифен-етил (478), мефенпір-діетил (506), 2-метокси-N-[[4-[(метиламіно)карбоніл]аміно]-феніл]сульфоніл]бензамід (CAS RN 129531-12-0), нафтойний ангідрид (CAS RN 81-84-5) і оксабетриніл (598). Особливо переважними є суміші сполуки формули (I) з беноксакором і сполуки формули (I) з клохінтоцет-мексилом.

Антидоти сполуки формули (I) можуть також знаходитися у формі ефірів або солей, згаданих, наприклад, в керівництві The Pesticide Manual, 13th Edition (BCPC), 2003. Посилання на клохінтоцет-мексил також стосується і клохінтоцету і посилання на фенхлоразол-етил також стосується і фенхлоразолу, і так далі.

Переважно, щоб співвідношення при змішуванні сполуки формули (I) з антидотом складало від 100:1 до 1:10, зокрема від 20:1 до 1:1.

Суміші можуть успішно бути використані в згаданих вище складах (у випадку яких "активний інгредієнт" стосується відповідної суміші сполуки формули (I) з антидотом). Можна одночасно застосовувати антидот і сполуку формули (I) і один або декілька додаткових гербіцидів, у випадку, якщо їх застосовують. Наприклад, антидот, сполука формули (I) і один або декілька додаткових гербіцидів, у випадку, якщо їх застосовують, можуть бути нанесені на осередок захворювання перед проростанням або можуть бути нанесені на культуру після появи сходів. Також можна послідовно застосовувати антидот і сполуку формули (I) і один або декілька

додаткових гербіцидів, у випадку, якщо їх застосовують. Наприклад, антидот може бути застосований до висівання насіння як обробка насіння, а сполука формули (I) і один або декілька додаткових гербіцидів, у випадку, якщо їх застосовують, можуть бути нанесені на осередок захворювання перед проростанням або можуть бути нанесені на культуру після появи сходів.

Переважні суміші сполуки формули (I) з додатковими гербіцидами і антидотами включають:

Суміші сполуки формули (I) з S-метолахлором і антидотом, зокрема беноксакором.

Суміші сполуки формули (I) з ізоксафлутолом і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з мезотріоном і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з сулкотріоном і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з триазином і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з триазином і ізоксафлутолом і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з триазином і мезотріоном і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з триазином і сулкотріоном і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з гліфосатом і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з гліфосатом і ізоксафлутолом і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з гліфосатом і мезотріоном і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з гліфосатом і сулкотріоном і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з глүфосинат-амонієм і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з глүфосинат-амонієм і ізоксафлутолом і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з глүфосинат-амонієм і мезотріоном і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з глүфосинат-амонієм і сулкотріоном і антидотом.

Суміші сполуки формули (I) з флорасуламом і антидотом, зокрема клохінтоцет-мексиллом.

Суміші сполуки формули (I) з клодинафоп-пропаргілом і антидотом, зокрема клохінтоцет-

мексиллом.

Суміші сполуки формули (I) з піноксаденом і антидотом, зокрема клохінтоцет-мексиллом.

Суміші сполуки формули (I) з бромоксинілом і антидотом, зокрема клохінтоцет-мексиллом.

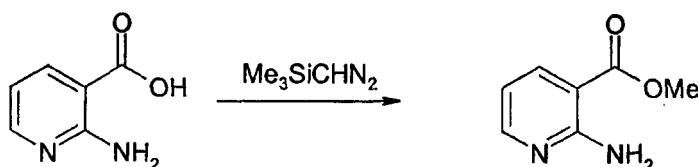
Наступні приклади додатково ілюструють винахід, але при цьому не обмежують його обсяг.

Приклади синтезів

Наступні скорочення були використані в цьому розділі: с = синглет; ушир.с = уширений синглет; д = дуплет; дд = подвійний дуплет; дт = подвійний триплет; т = триплет; тт = потрійний триплет; кв = квартет; септ = септет; м = мультиплет; Me = метил; Et = етил; Pr = пропіл; Bu = бутил.

1. Реакції, представлені на схемі 1

Приклад 1.1: Одержання метилового ефіру 2-амінонікотинової кислоти



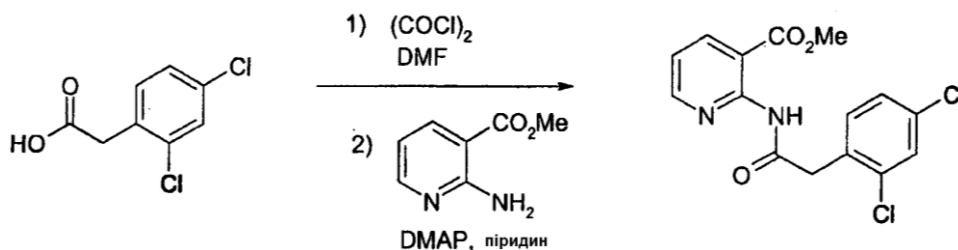
До розчину 3-амінопіридин-2-карбонової кислоти (1 г) в метанолі (8 мл) і толуолі (10 мл) в атмосфері азоту додавали розчин (триметилсиліл)діазометану (3,625 мл) (2М в діетиловому ефірі). Після того як виділення пазирчиків газу з реакційної суміші припинялося, додавали додаткову порцію (триметилсиліл)діазометану (3,625 мл) (2М в діетиловому ефірі). Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 20 годин. Реакцію зупиняли шляхом додавання оцтової кислоти (0,2 мл). Суміш концентрували, і залишок розподіляли між дихлорметаном і водним розчином карбонату калію (5% по масі). Фази розділяли, і водну фазу екстрагували за допомогою додаткової кількості дихлорметану. Об'єднані органічні екстракти сушили над сульфатом магнію і концентрували з одержанням метилового ефіру 2-амінонікотинової кислоти у вигляді ясно-жовтої твердої речовини (968 мг). <sup>1</sup>H-ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 8,21-8,23 (м, 1H), 8,12-8,14 (м, 1H), 6,61-6,64 (м, 1H), 3,89 (с, 3H) м.ч.

Наступні сполуки були одержані за допомогою аналогічних методик:

Метильовий ефір 2-аміно-6-хлорнікотинової кислоти. <sup>1</sup>H-ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 8,03-8,05 (д, 1H), 6,59-6,61 (д, 1H), 3,88 (с, 3H) м.ч.

Метильовий ефір 3-амінопіридин-2-карбонової кислоти. <sup>1</sup>H-ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 8,07-8,08 (м, 1H), 7,21-7,24 (м, 1H), 7,04-7,07 (м, 1H), 5,76 (ушир.с, 2H), 3,98 (с, 3H).

Приклад 1.2: Одержання метилового ефіру 2-[2-(2,4-дихлорфеніл)-ацетиламіно]нікотинової кислоти



Додавали по краплях оксалілхлорид (0,14 мл) до розчину (2,4-дихлорфеніл)оцтової кислоти (270 мг) в дихлорметані (10 мл) при температурі навколишнього середовища. Для ініціювання реакції додавали краплю N,N-диметилформаміду (DMF). Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 2 годин. Реакційну суміш концентрували з одержанням безбарвного масла, яке розчиняли в дихлорметані (3 мл). Суміш додавали по краплях до охолодженої ( $-5^\circ\text{C}$ ) суспензії метилового ефіру 2-амінонікотинової кислоти (200 мг) (приклад 1.1), 4-диметиламінопіридину (DMAP) (32 мг) і піридину (0,19 мл) в дихлорметані (5 мл). Реакційній суміші давали можливість нагрітися до температури навколишнього середовища і перемішували її при температурі навколишнього середовища протягом 16 годин. Реакційну суміш розподіляли між дихлорметаном і водним розчином хлористоводневої кислоти (2М). Фази розділяли. Органічний шар сушили над сульфатом магнію і концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: відношення ацетон/ізогексан від 1:9 до 2:8) з одержанням метилового ефіру 2-[2-(2,4-дихлорфеніл)ацетиламіно]нікотинової кислоти у вигляді ясно-жовтої смоли. (197 мг).  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 10,81 (ушир.с, 1H), 8,59-8,60 (м, 1H), 8,29-8,31 (м, 1H), 7,42-7,44 (м, 1H), 7,34-7,36 (м, 1H), 7,23-7,27 (м, 1H), 7,07-7,11 (м, 1H), 4,08 (с, 2H), 3,90 (с, 3H) м.ч.

Наступні сполуки були одержані за допомогою аналогічних методик:

Метильовий ефір 2-[2-(2,6-дихлорфеніл)ацетиламіно]нікотинової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 10,74 (ушир.с, 1H), 8,59-8,61 (м, 1H), 8,28-8,31 (м, 1H), 7,33-7,38 (м, 2H), 7,19-7,23 (м, 1H), 7,06-7,09 (м, 1H), 4,41 (с, 2H), 3,89 (с, 3H) м.ч.

Метильовий ефір 2-[2-(2-трифторметоксифеніл)ацетиламіно]нікотинової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 10,76 (ушир.с, 1H), 8,57-8,59 (м, 1H), 8,27-8,29 (м, 1H), 7,46-7,48 (м, 1H), 7,26-7,36 (м, 3H), 7,05-7,09 (м, 1H), 4,03 (с, 2H), 3,88 (с, 3H) м.ч.

Метильовий ефір 2-[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетиламіно]нікотинової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 10,88 (ушир.с, 1H), 8,59-8,60 (м, 1H), 8,31-8,33 (м, 1H), 6,98-7,14 (м, 3H), 4,27 (с, 2H), 3,91 (с, 3H) м.ч.

Метильовий ефір 2-[2-(2,6-діетил-4-метилфеніл)ацетиламіно]нікотинової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 10,16 (ушир.с, 1H), 8,59-8,61 (м, 1H), 8,21-8,23 (дд, 1H), 7,04-7,07 (м, 1H), 6,97 (с, 2H), 3,94 (с, 2H), 3,78 (с, 3H), 2,62-2,70 (м, 4H), 2,34 (с, 3H), 1,18-1,23 (т, 6H) м.ч.

5-Бром-2-[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетиламіно]нікотина кислота.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,97 (д, 1H), 8,62-8,63 (д, 1H), 7,12-7,18 (м, 1H), 7,03-7,08 (м, 1H), 4,31 (с, 2H) м.ч.

Метильовий ефір 6-хлор-2-[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетиламіно]нікотинової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 10,88 (ушир.с, 1H), 8,23-8,25 (д, 1H), 7,05-7,11 (м, 1H), 7,05-7,07 (д, 1H), 6,96-7,03 (м, 1H), 4,34 (с, 2H), 3,92 (с, 3H) м.ч.

Метильовий ефір 3-[2-(2,4-дихлорфеніл)ацетиламіно]піридин-2-карбонової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 11,04 (ушир.с, 1H), 9,09-9,11 (дд, 1H), 8,42-8,43 (дд, 1H), 7,47-7,50 (м, 2H), 7,29-7,37 (м, 2H), 3,99 (с, 3H), 3,91 (с, 2H) м.ч.

Метильовий ефір 3-[2-(2-трифторметоксифеніл)ацетиламіно]піридин-2-карбонової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 11,04 (ушир.с, 1H), 9,10 (дд, 1H), 8,41 (дд, 1H), 7,30-7,50 (м, 5H), 3,90 (с, 3H), 3,89 (с, 2H).

Метильовий ефір 3-[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетиламіно]піридин-2-карбонової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 11,09 (ушир.с, 1H), 9,08-9,09 (дд, 1H), 8,42-8,43 (дд, 1H), 7,46-7,50 (м, 1H), 7,05-7,18 (м, 2H), 4,03 (с, 2H), 3,99 (с, 3H) м.ч.

Метильовий ефір 3-[2-(2,6-діетил-4-метилфеніл)ацетиламіно]піридин-2-карбонової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 10,62 (ушир.с, 1H), 9,10-9,12 (дд, 1H), 8,38-8,39 (дд, 1H), 7,44-7,47 (м, 1H), 6,98 (с, 2H), 3,88 (с, 3H), 3,87 (с, 2H), 2,63-2,68 (кв, 4H), 2,35 (с, 3H), 1,21 (т, 6H) м.ч.

Метильовий ефір 4-[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетиламіно]нікотинової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 11,27 (ушир.с, 1H), 9,15 (с, 1H), 8,60 (с, 2H), 7,13-7,19 (м, 1H), 7,05-7,11 (м, 1H), 4,04 (с, 2H), 3,94 (с, 3H).

Етиловий ефір 3-[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетиламіно]ізонікотинової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 10,80 (ушир.с, 1H), 10,00 (с, 1H), 8,44 (д, 1H), 7,79-7,80 (д, 1H), 7,12-7,18 (м, 1H), 7,05-7,11 (м, 1H), 4,41-4,55 (кв, 2H), 4,04 (с, 2H), 1,40-1,43 (т, 3H) м.ч.

Етиловий ефір 6-[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетиламіно]-[1,2,4]триазин-5-карбонової  
кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 10,14 (ушир.с, 1H), 9,64 (с, 1H), 7,12-7,17 (м, 1H), 7,02-7,08  
(м, 1H), 4,47-4,52 (кв, 2H), 4,31 (с, 2H), 1,45 (т, 3H) м.ч.

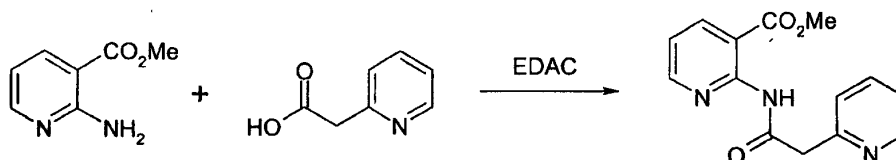
Метилловий ефір 4-[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетиламіно]піримідин-5-карбонової кислоти.  
 $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 10,94 (ушир.с, 1H), 9,19 (с, 1H), 9,06 (с, 1H), 7,00-7,15 (м, 2H), 4,40 (с,  
2H), 3,98 (с, 3H) м.ч.

Метилловий ефір 2-[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетиламіно]-6-трифторметилнікотинової  
кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 10,82 (ушир.с, 1H), 8,52 (д, 1H), 7,07-7,13 (м, 1H), 6,99-7,04  
(м, 1H), 4,46 (с, 2H), 3,99 (с, 3H).

Метилловий ефір 2-[2-(3-бром-2-хлор-6-фторфеніл)ацетиламіно]нікотинової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР  
(400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 10,84 (ушир.с, 1H), 8,57-8,58 (д, 1H), 8,30 (д, 1H), 7,55-7,58 (м, 1H), 7,06-7,09  
(м, 1H), 6,94-6,97 (м, 1H), 4,33 (с, 2H), 3,91 (с, 3H) м.ч.

Етиловий ефір 2-[[2-(2,3-дихлор-6-фторфеніл)ацетил]етиламіно]-4-метоксинікотинової  
кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,56-8,57 (д, 1H), 7,30-7,34 (м, 1H), 6,96-7,00 (м, 1H), 6,90-  
6,93 (д, 1H), 4,39-4,44 (кв, 2H), 3,97 (с, 3H) 3,90-3,96 (м, 2H), 3,67 (с, 2H), 1,35-1,39 (т, 3H), 1,14-  
1,18 (т, 3H) м.ч.

Приклад 1.3: Одержання метилового ефіру 2-(2-піридин-2-ілацетиламіно)-нікотинової  
кислоти

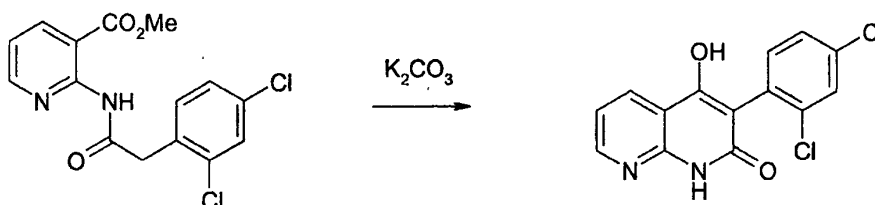


До розчину 2-піридилоцтової кислоти гідрохлориду (310 мг) і метилового ефіру 2-  
амінонікотинової кислоти (270 мг) (приклад 1.1) в дихлорметані (5 мл) додавали  
діізопропілетиламін (0,32 мл). Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього  
середовища протягом 20 хвилин. До цього розчину додавали 4-диметиламінопіридин (43 мг) і N-  
(3-диметиламінопропіл)-N'-етилкарбодііміду гідрохлорид (EDAC) (410 мг). Реакційну суміш  
перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 20 годин. Реакційну суміш  
розподіляли між дихлорметаном і водою. Фази розділяли, і органічний шар концентрували.  
Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: 15% ацетону  
в дихлорметані) з одержанням метилового ефіру 2-(2-піридин-2-ілацетиламіно)нікотинової  
кислоти у вигляді жовтої твердої речовини (86 мг).  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 11,14 (ушир.с, 1H),  
8,63-8,64 (м, 1H), 8,58-8,59 (дд, 1H), 8,25-8,27 (дд, 1H), 7,66-7,70 (м, 1H), 7,38 (д, 1H), 7,20-7,23  
(м, 1H), 7,05-7,08 (дд, 1H), 4,11 (с, 2H), 3,92 (с, 3H) м.ч.

Наступна сполука була одержана за допомогою аналогічних методик:

Метилловий ефір 3-(2-піридин-2-ілацетиламіно)піридин-2-карбонової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400  
МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 11,36 (ушир.с, 1H), 9,10-9,12 (дд, 1H), 8,67-8,69 (м, 1H), 8,40-8,41 (дд, 1H), 7,69-7,73  
(м, 1H), 7,45-7,48 (м, 1H), 7,36-7,37 (м, 1H), 7,24-7,27 (м, 1H), 4,01 (с, 3H), 4,00 (с, 2H) м.ч.

Приклад 1.4: Одержання 3-(2,4-дихлорфеніл)-4-гідрокси-1H-[1,8]-нафтиридин-2-ону  
(сполука D1 в таблиці D)



Суміш метилового ефіру 2-[2-(2,4-дихлорфеніл)ацетиламіно]нікотинової кислоти (190 мг)  
(приклад 1.2) і карбонату калію (1 г) в N,N-диметилформаміді (5 мл) нагрівали до 110°C  
протягом 5 годин. Реакційній суміші давали можливість охолонути до температури  
навколишнього середовища і потім витримували її при температурі навколишнього середовища  
протягом 16 годин. До реакційної суміші додавали воду (5 мл), і суміш підкисляли за допомогою

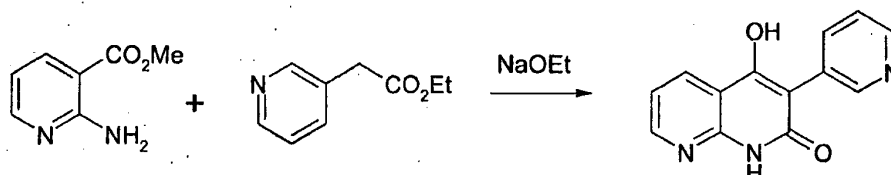
гідросульфату калію (1М у воді). Осад відділяли і промивали послідовно водою і діетиловим ефіром, і сушили з одержанням сполуки D1 в таблиці D у вигляді бежевої твердої речовини (74 мг).

Наступні сполуки були одержані за допомогою аналогічних методик:

5 6-(2-Хлор-3,6-дифторфеніл)-5-гідрокси-8Н-піридо[2,3-d]-піримідин-7-он.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{d}_6$ -ДМСО): 10,97 (ушир.с, 1H), 8,93 (с, 1H), 8,78 (с, 1H), 7,26-7,32 (м, 1H), 7,12-7,18 (м, 1H) м.ч.

Сполуки № A1, A2 і A8 в таблиці A, сполука № B2 в таблиці B, сполуки № D2, D3, D4, D12, D14 і D33 в таблиці D і сполука № E4 в таблиці E.

10 Приклад 1.5: Одержання 4-гідрокси-3-піридин-3-іл-1Н-[1,8]нафтиридин-2-ону (сполука № D11 в таблиці D)



15 До розчину метилового ефіру 2-амінонікотинової кислоти (200 мг) (приклад 1.1) в N,N-диметилформаміді (DMF) (2 мл) додавали етилат натрію (21 мкл) (21% по масі в етанолі) і потім етил-3-піридилацетат (200 мкл). Реакційну суміш нагрівали в мікрохвильовій печі при 150°C протягом 15 хвилин. Реакцію зупиняли шляхом додавання водного розчину хлористоводневої кислоти (2М) (0,72 мл) і потім розбавляли водою. Осад відділяли  
20 фільтрацією і промивали водою і наприкінці розтирали з діетиловим ефіром з одержанням 4-гідрокси-3-піридин-3-іл-1Н-[1,8]нафтиридин-2-ону у вигляді бежевої твердої речовини (109 мг).  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{d}_6$ -ДМСО): 11,75 (ушир.с, 1H), 8,70 (м, 1H), 8,52-8,53 (дд, 1H), 8,48-8,49 (дд, 1H), 8,35-8,37 (дд, 1H), 7,98 (д, 1H), 7,45-7,49 (дд, 1H), 7,23-7,26 (дд, 1H) м.ч.

Наступна сполука була одержана за допомогою аналогічної методики:

Сполука № A7 в таблиці A.

25 Приклад 1.6: Одержання 2,2-диметилпропіонової кислоти 3-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)-2-оксо-1,2-дигідро[1,8]нафтиридин-4-ілового ефіру



30 Сполуку D4 в таблиці D (1,487 г) і піридин (0,978 мл) перемішували в дихлорметані (30 мл) при температурі навколишнього середовища протягом 5 хвилин. Додавали порціями 2,2-диметилпропіонілхлорид (0,21 мл) протягом 10 хвилин, і реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом ще 3 годин. Реакційну суміш розбавляли  
35 дихлорметаном і промивали послідовно водою, водним розчином гідрокарбонату натрію (1М) і водним розчином хлористоводневої кислоти (2М). Органічний шар сушили над сульфатом магнію і концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: етилацетат/гексан 1:1) з одержанням 2,2-диметилпропіонової кислоти 3-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)-2-оксо-1,2-дигідро[1,8]нафтиридин-4-ілового ефіру у вигляді білої  
40 твердої речовини (764 мг).  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 11,61 (ушир.с, 1H), 8,80-8,81 (д, 1H), 7,85-7,87 (д, 1H), 7,29-7,30 (д, 1H), 7,19-7,24 (м, 1H), 7,06-7,10 (м, 1H), 1,16 (с, 9H) м.ч.

Наступні сполуки були одержані за допомогою аналогічних методик:

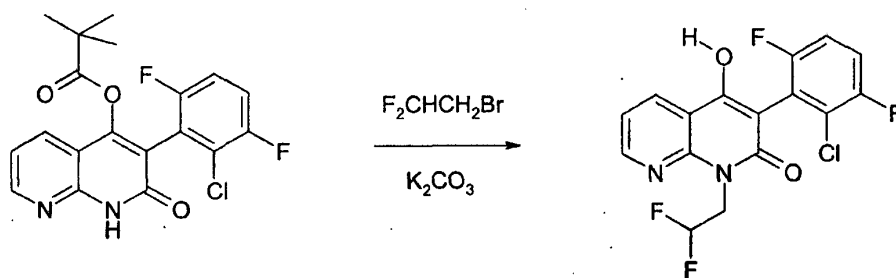
Ізомасляної кислоти 3-(3-бром-2-хлор-6-фторфеніл)-2-гідрокси[1,8]-нафтиридин-4-іловий ефір.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 12,04 (ушир.с, 1H), 8,82-8,84 (д, 1H), 7,89-7,91 (д, 1H), 7,67-7,71 (м, 1H), 7,26-7,30 (м, 1H), 7,01-7,05 (т, 1H), 2,71 (септ, 1H), 1,08-1,09 (д, 3H), 1,06-1,07 (д, 3H) м.ч.

45 Сполука № B3 в таблиці B, сполука № D15 в таблиці D, сполуки № E1 і E5 в таблиці E.

2. Реакції, представлені на схемі 2

Приклад 2.1: Одержання 3-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)-1-(2,2-дифторетил)-4-гідрокси-1Н-[1,8]нафтиридин-2-ону (сполука № D21 в таблиці D)



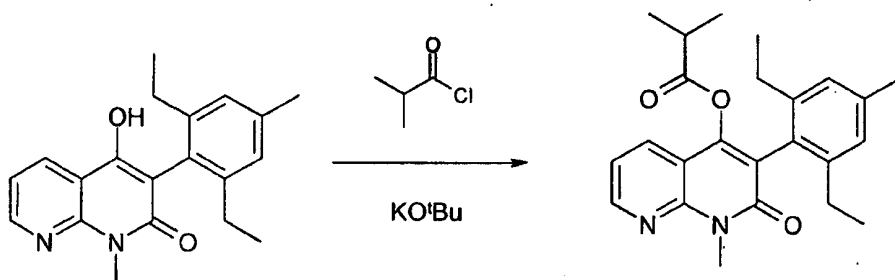


Суміш 2,2-диметилпропіонової кислоти 3-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)-2-оксо-1,2-дигідро[1,8]нафтиридин-4-ілового ефіру (приклад 1.5) (0,2 г), карбонату калію (0,211 г) і 1-бром-2,2-дифторетану (0,15 г) в N,N-диметилформаміді (3 мл) нагрівали до 120°C в мікрохвильовій печі протягом 15 хвилин. Реакційну суміш розподіляли між етилацетатом і водою. Фази розділяли, і органічну фазу сушили над сульфатом магнію і концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: етилацетат/гексан 1:1) з одержанням сполуки № D21 в таблиці D у вигляді безбарвного масла (24 мг).

Наступні сполуки були одержані за допомогою аналогічних методик:

Сполуки № D17 і D32 в таблиці D і сполука № E6 в таблиці E.

Приклад 2.2: Одержання ізомасляної кислоти 3-(2,6-діетил-4-метилфеніл)-1-метил-2-оксо-1,2-дигідро[1,8]нафтиридин-4-ілового ефіру (сполука № D6 в таблиці D)

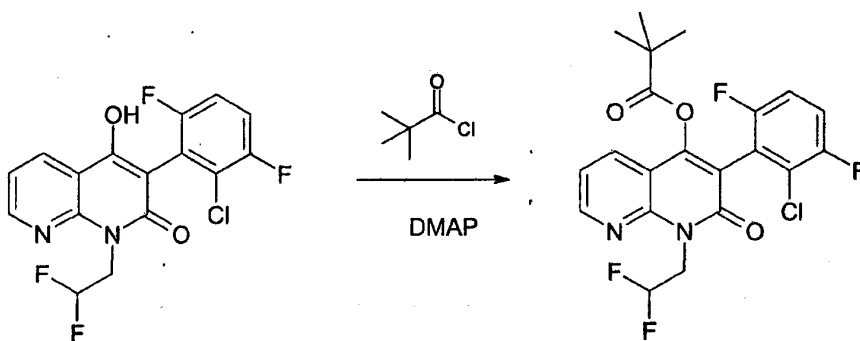


До розчину сполуки № D23 в таблиці D (100 мг) (приклад 3.2) в тетрагідрофурані (5 мл) додавали трет-бутилат калію (0,38 мл) (1M в тетрагідрофурані). Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 30 хвилин. До цієї суміші додавали ізобутирилхлорид (42 мкл), і реакційну суміш перемішували протягом 2 годин при температурі навколишнього середовища. Реакційну суміш концентрували, і залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: 1% етилацетат/дихлорметан) з одержанням сполуки № D6 в таблиці D у вигляді білої твердої речовини (110 мг).

Наступні сполуки були одержані за допомогою аналогічних методик:

Сполуки № A4-A6 в таблиці A і сполуки № D7-D9 в таблиці D.

Приклад 2.3: Одержання 2,2-диметилпропіонової кислоти 3-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)-1-(2,2-дифторетил)-2-оксо-1,2-дигідро-[1,8]нафтиридин-4-ілового ефіру (сполука № D10 в таблиці D)



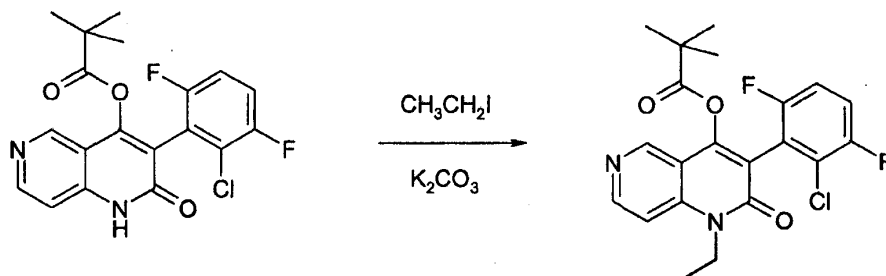
До розчину сполуки № D24 в таблиці (приклад 2.1) (300 мг) в ацетонітрилі (3 мл) додавали 4-диметиламінопіридин (DMAP) (10 мг) і 2,2-диметилпропіонілхлорид (0,21 мл). Реакційну суміш нагрівали в мікрохвильовій печі протягом 1500 секунд при 150°C. Реакційну суміш

концентрували, і залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: етилацетат/гексан 1:4) з одержанням сполуки № D10 в таблиці D (24 мг).

Наступні сполуки були одержані за допомогою аналогічних методик:

Сполука № B5 в таблиці B, сполука № C2 в таблиці C, сполуки № D16 і D19 в таблиці D.

- 5      Приклад 2.4: Одержання 2,2-диметилпропіонової кислоти 3-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)-1-етил-2-оксо-1,2-дигідро[1,6]нафтиридин-4-ілового ефіру (сполука № B1 в таблиці B)



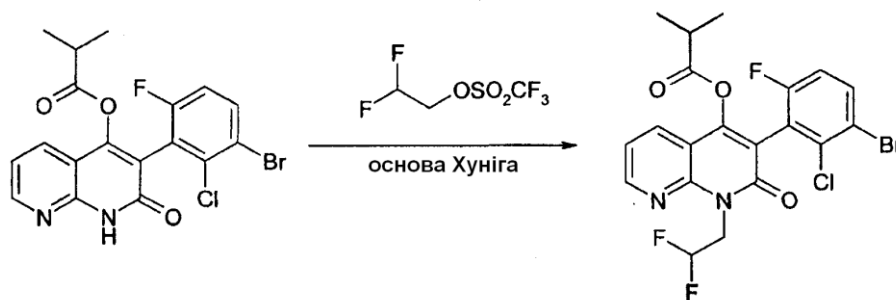
- 10      До розчину 2,2-диметилпропіонової кислоти 3-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)-2-оксо-1,2-дигідро[1,6]нафтиридин-4-ілового ефіру (250 мг) в ацетонітрилі (1,5 мл) додавали карбонат калію (88 мг) і потім метилйодид (51 мкл). Реакційну суміш нагрівали до 100°C протягом 22 хвилин в мікрохвильовій печі і потім охолоджували до температури навколишнього середовища. Реакційну суміш розбавляли етилацетатом і водою. Фази розділяли. Органічну фракцію промивали водою і сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію і концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: етилацетат/гексан 1:3 і потім 1:1) з одержанням сполуки № B1 в таблиці B у вигляді оранжевого масла (16 мг). <sup>1</sup>H-ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 8,84 (с, 1H), 8,71 (д, 1H), 7,32 (д, 1H), 7,18-7,23 (м, 1H), 7,05-7,10 (м, 1H), 4,38 (кв, 2H), 1,41 (т, 3H), 1,16 (с, 9H) м.ч.

- 20      Наступні сполуки були одержані за допомогою аналогічних методик:

Сполука № D30 в таблиці D і сполуки № E2 і E3 в таблиці E. Крім того, була виділена сполука № D31 в таблиці D як побічний продукт сполуки № D30 в таблиці D.

Приклад 2.5: Одержання ізомасляної кислоти 3-(3-бром-2-хлор-6-фторфеніл)-1-(2,2-дифторетил)-2-оксо-1,2-дигідро-[1,8]-нафтиридин-4-ілового ефіру (сполука № D23 в таблиці D)

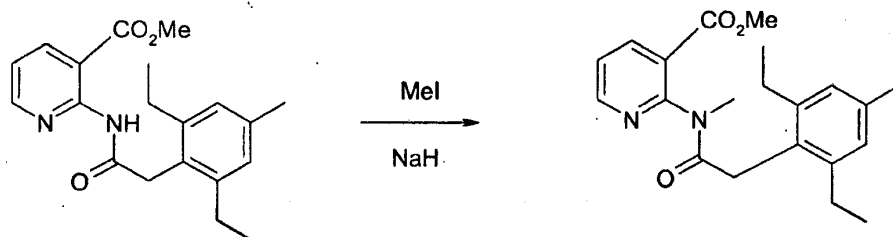
25



- 30      До розчину ізомасляної кислоти 3-(3-бром-2-хлор-6-фторфеніл)-2-гідрокси[1,8]нафтиридин-4-ілового ефіру (1,749 г) в ацетонітрилі (17 мл) додавали N,N-діізопропілетиламін (основа Хуніґа) (0,83 мл) при температурі навколишнього середовища. Суміш перемішували протягом 5 хвилин при температурі навколишнього середовища, перед тим як додати по краплях розчин 2,2-дифторетилтрифторметансульфонату (1,022 г). Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 7 годин, потім додавали додаткову кількість 2,2-дифторетилтрифторметансульфонату (0,5 г), і реакційну суміш перемішували протягом ночі. Додавали додаткову порцію 2,2-дифторетилтрифторметансульфонату (0,5 г) і N,N-діізопропілетиламіну (основи Хуніґа) (0,83 мл), і реакційну суміш перемішували протягом 5 годин, потім залишали постояти протягом ночі. Реакційну суміш концентрували і розподіляли між етилацетатом і 2M хлористоводневою кислотою. Органічний шар сушили і концентрували, і маслянистий залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на діоксиді кремнію (елюент: 4:1 гексан:етилацетат) з одержанням сполуки № D23 в таблиці D у вигляді ясно-жовтої твердої речовини (1,56 г).

- 40      3. Реакції, представлені на схемі 3

Приклад 3.1: Одержання метилового ефіру 2-[[2-(2,6-діетил-4-метилфеніл)ацетил]метиламіно]нікотинової кислоти



5

До розчину метилового ефіру 2-[[2-(2,6-діетил-4-метилфеніл)ацетиламіно]нікотинової кислоти (приклад 1.2) (460 мг) в N,N-диметилформаміді (5 мл) додавали йодметан (0,42 мл) при температурі від -5°C до 0°C в атмосфері азоту. Реакційну суміш перемішували протягом 2 хвилин, перед тим як додати одну порцію гідриду натрію (60 мг) (60% по масі дисперсія в мінеральному маслі) при температурі від -5°C до 0°C. Реакційну суміш перемішували при температурі від -5°C до 0°C протягом 1 години, і потім при температурі навколишнього середовища протягом 2 годин. Реакційну суміш розподіляли між діетиловим ефіром і водним розчином хлористоводневої кислоти (2M). Фази розділяли, і органічну фазу промивали сольовим розчином, сушили над сульфатом магнію і концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: 10% етилацетат/дихлорметан) з одержанням метилового ефіру 2-[[2-(2,6-діетил-4-метилфеніл)ацетил]метиламіно]нікотинової кислоти у вигляді ясно-оранжевого масла (370 мг). <sup>1</sup>H-ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 8,76 (м, 1H), 8,36-8,38 (м, 1H), 7,44-7,47 (м, 1H), 6,83 (с, 2H), 3,97 (с, 3H), 3,33 (ушир.с, 2H), 3,27 (ушир.с, 3H), 2,47-2,57 (м, 4H), 2,26 (ушир.с, 3H), 1,09-1,12 (м, 6H) м.ч.

10

15

20

Наступні сполуки були одержані за допомогою аналогічних методик:

Метильовий ефір 2-[[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетил]-метиламіно]нікотинової кислоти. <sup>1</sup>H-ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 8,76-8,77 (м, 1H), 8,41-8,44 (м, 1H), 7,49-7,52 (м, 1H), 6,88-7,06 (м, 2H), 3,98 (с, 3H), 3,56 (с, 2H), 3,28 (с, 3H) м.ч.

Метильовий ефір 5-бром-2-[[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетил]-метиламіно]нікотинової кислоти. Неочищену сполуку використовували безпосередньо для подальшого синтезу.

25

Метильовий ефір 3-[[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетил]метиламіно]піридин-2-карбонової кислоти. <sup>1</sup>H-ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 8,79-8,80 (м, 1H), 7,81-7,83 (м, 1H), 7,63-7,66 (м, 1H), 6,91-7,11 (м, 2H), 4,03 (с, 3H), 3,55-3,59 (м, 2H), 3,28 (с, 3H).

Метильовий ефір 3-[[2-(2,6-діетил-4-метилфеніл)ацетил]метиламіно]піридин-2-карбонової кислоти. <sup>1</sup>H-ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 8,76-8,78 (дд, 1H), 7,71-7,74 (дд, 1H), 7,59-7,62 (м, 1H), 6,82 (с, 2H), 4,03 (с, 3H), 3,67 (с, 2H), 3,26 (с, 3H), 2,45 (кв, 4H), 2,26 (с, 3H), 1,11 (т, 6H) м.ч.

30

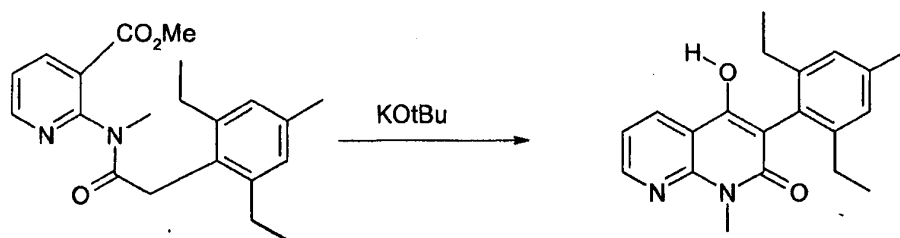
Етиловий ефір 3-[[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетил]метиламіно]-ізонікотинової кислоти. <sup>1</sup>H-ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 8,75-8,76 (д, 1H), 8,69 (д, 1H), 7,82-7,84 (дд, 1H), 6,93-7,03 (м, 1H), 6,85-6,90 (м, 1H), 4,35-4,42 (м, 2H), 3,40 (с, 2H), 3,20 (с, 3H), 1,32-1,36 (т, 3H) м.ч.

35

Метильовий ефір 2-[[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетил]метиламіно]-6-трифторметилнікотинової кислоти, використовуваний в неочищеному вигляді на наступній стадії.

Приклад 3.2: Одержання 3-(2,6-діетил-4-метилфеніл)-4-гідрокси-1-метил-1H-[1,8]нафтиридин-2-ону (сполука № D20 в таблиці D)

40



До розчину метилового ефіру 2-[[2-(2,6-діетил-4-метилфеніл)ацетил]метиламіно]нікотинової кислоти (300 мг) в N,N-диметилформаміді (5 мл) додавали трет-бутилат калію (250 мг). Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 18 годин, і потім при 50°C протягом 2 годин. Реакційну суміш розподіляли між водою і дихлорметаном.

45

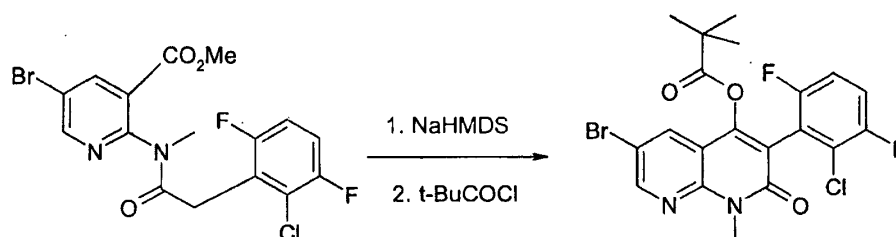
Фази розділяли, і водну фазу екстрагували за допомогою додаткової кількості дихлорметану і етилацетату. Водну фазу підкисляли шляхом додавання водного розчину хлористоводневої кислоти (2М) і екстрагували три рази етилацетатом. Об'єднані органічні екстракти сушили над сульфатом магнію і концентрували. Залишок пропускали через шар діоксиду кремнію, елюючи етилацетатом, з одержанням сполуки № D20 в таблиці D у вигляді кремової твердої речовини (320 мг).

Наступні сполуки були одержані за допомогою аналогічних методик:

3-(2,6-Діетил-4-метилфеніл)-4-гідрокси-1-метил-1Н-[1,5]нафтиридин-2-он.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,50-8,51 (м, 1H), 7,76-7,78 (м, 1H), 7,59-7,62 (м, 1H), 7,01 (с, 2H), 3,75 (с, 3H), 2,36 (с, 3H), 2,34-2,46 (м, 4H), 1,09 (т, 6H) м.ч.

Сполука № A3 в таблиці A, сполука № B4 в таблиці B, сполука № C1 в таблиці C, сполуки № D5, D18, D22, D26 і D29 в таблиці D.

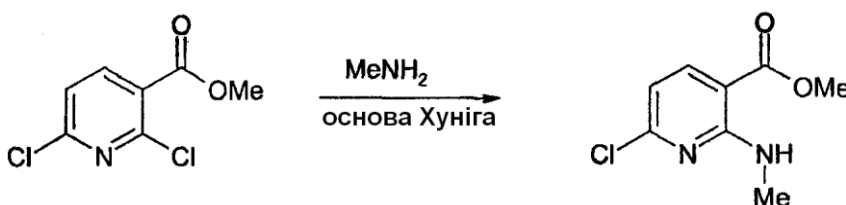
Приклад 3.3: Одержання 2,2-диметилпропіонової кислоти 6-бром-3-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)-1-метил-2-оксо-1,2-дигідро[1,8]-нафтиридин-4-ілового ефіру (сполука № D13 в таблиці D)



Гексаметилдисилазид натрію (NaHMDS) (1,78 мл) (1М в тетрагідрофурані) додавали по краплях до розчину метилового ефіру 5-бром-2-[[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетил]метиламіно]нікотинової кислоти (приклад 3.1) (0,22 г) в тетрагідрофурані (5 мл) в атмосфері азоту і нагрівали до 40°C протягом 2 годин. До реакційної суміші додавали 2,2-диметилпропіонілхлорид (0,3 мл), і реакційну суміш нагрівали протягом ще однієї години. Реакційну суміш розподіляли між дихлорметаном і водою. Фази розділяли, і органічну фазу концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: етилацетат/гексан 1:4) з одержанням сполуки № D13 в таблиці D у вигляді кремової твердої речовини (16 мг).

4. Реакції, представлені на схемі 4

Приклад 4.1: Одержання метилового ефіру 6-хлор-2-метиламінонікотинової кислоти



Розчин метилового ефіру 2,6-дихлорнікотинової кислоти (1,5 г), метиламіну (0,99 мл) (33% по масі в етанолі) і діізопропілетиламіну (основа Хуніга) (1,38 мл) нагрівали в мікрохвильовій печі протягом 10 хвилин при 120°C. Реакційну суміш розподіляли між етилацетатом і водою. Фази розділяли, і органічний шар концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: етилацетат/гексан 1:9) з одержанням метилового ефіру 6-хлор-2-метиламінонікотинової кислоти у вигляді білої твердої речовини (915 мг).  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,03 (ушир.с, 1H), 7,99-8,01 (д, 1H), 6,49-6,51 (д, 1H), 3,86 (с, 3H), 3,05-3,06 (д, 3H) м.ч.

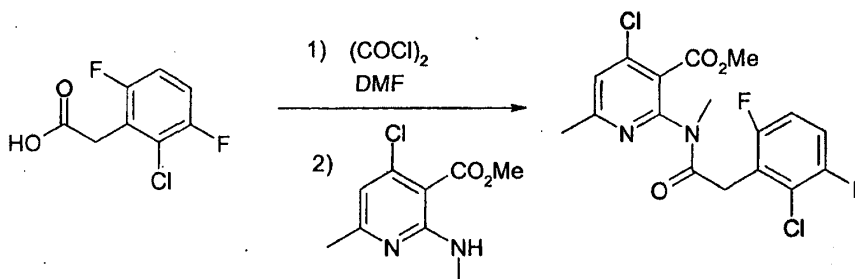
Наступні сполуки були одержані за допомогою аналогічних методик:

Етиловий ефір 2-хлор-6-метил-4-метиламінонікотинової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,16 (ушир.с, 1H), 6,32 (с, 1H), 4,35-4,40 (кв, 2H), 2,67-2,89 (д, 3H), 2,41 (с, 3H), 1,38-1,42 (т, 3H) м.ч.

Етиловий ефір 4-хлор-6-метил-2-метиламінонікотинової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,35 (ушир.с, 1H), 6,46 (с, 1H), 4,35-4,40 (кв, 2H), 3,00-3,01 (д, 3H), 2,37 (с, 3H), 1,38-1,42 (т, 3H) м.ч.

Етиловий ефір 2-етиламіно-4-метоксинікотинової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,08-8,10 (д, 1H), 7,54 (ушир.с, 1H), 6,15-6,17 (д, 1H), 4,31-4,36 (кв, 2H), 3,85 (с, 3H), 3,45-3,52 (м, 2H), 1,35-1,39 (т, 3H), 1,23-1,27 (т, 3H) м.ч.

Приклад 4.2: Одержання етилового ефіру 4-хлор-2-[[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетил]метиламіно]-6-метилнікотинової кислоти



Оксалілхлорид (0,19 мл) додавали по краплях до розчину (2-хлор-3,6-дифторфеніл)оцтової кислоти (373 мг) в дихлорметані (5 мл) при температурі навколишнього середовища. Для ініціювання реакції додавали краплю N,N-диметилформаміду (DMF). Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 1 години. Реакційну суміш концентрували з одержанням безбарвного масла, яке розчиняли в дихлорметані (5 мл). Суміш додавали по краплях до суспензії етилового ефіру 4-хлор-6-метил-2-метиламінонікотинової кислоти (приклад 4.1) (413 мг) і піридину (0,16 мл) в дихлорметані (5 мл). Реакційну суміш перемішували при температурі навколишнього середовища протягом 16 годин. Реакційну суміш розподіляли між дихлорметаном і водою. Фази розділяли, і органічний шар концентрували. Залишок очищали за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі (елюент: етилацетат/гексан 1:4) з одержанням етилового ефіру 4-хлор-2-[[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетил]метиламіно]-6-метилнікотинової кислоти у вигляді жовтої твердої речовини (299 мг).  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,32 (ушир.с, 1H), 7,00-7,05 (м, 1H), 6,90-6,96 (м, 1H), 4,43-4,45 (м, 2H), 3,66 (с, 2H), 3,24 (м, 3H), 2,60 (с, 3H), 1,37-1,40 (т, 3H) м.ч.

Наступні сполуки були одержані за допомогою аналогічних методик:

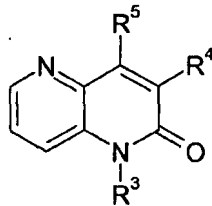
Етиловий ефір 2-хлор-4-[[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетил]метиламіно]-6-метилнікотинової кислоти.  $^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,13 (с, 1H), 7,02-7,08 (м, 1H), 6,93-7,00 (м, 1H), 4,42-4,46 (м, 2H), 3,49-3,75 (м, 2H), 3,21 (с, 3H), 2,64 (с, 3H), 1,38-1,42 (т, 3H) м.ч.

Метиловий ефір 6-хлор-2-[[2-(2-хлор-3,6-дифторфеніл)ацетил]метиламіно]-нікотинової кислоти. Неочищену сполуку використовували безпосередньо для подальшого синтезу.

Крім того, метиловий ефір 2-аміно-6-трифторметилнікотинової кислоти може бути одержаний згідно з патентним документом WO 08/076425, і етиловий ефір 2-хлор-4-метоксинікотинової кислоти може бути одержаний, додержуючись методики і посилань в публікації J. Org. Chem., Vol. 70, No. 16, 2005.

Таблиця А

Сполуки формули (А), де R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані нижче в таблиці.

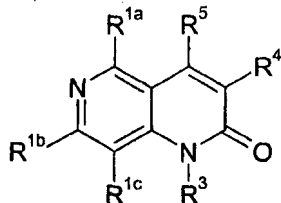


(A)

Спол. №	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	<sup>1</sup> H-ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> , за виключенням тих випадків, коли вказане інше, хімічні зсуви в м.ч.)
A1	H	2,4-дихлорфеніл-	HO-	d <sub>6</sub> -ДМСО: 11,68 (уш,с, 1H), 8,52 (д, 1H), 7,63-7,74 (м, 3H), 7,45-7,48 (дд, 1H), 7,36 (д, 1H)
A2	H	2-трифтор-метоксифеніл-	HO-	d <sub>6</sub> -ДМСО: 11,64 (уш,с, 1H), 8,51-8,52 (дд, 1H), 7,71-7,74 (м, 1H), 7,62-7,65 (м, 1H), 7,47-7,51 (м, 1H), 7,41-7,43 (м, 3H)
A3	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-	d <sub>6</sub> -ДМСО: 11,79 (ушир.с, 1H), 8,61-8,62 (дд, 1H), 8,10 (дд, 1H), 7,79-7,82 (м, 1H), 7,51-7,57 (м, 1H), 7,35-7,40 (м, 1H), 3,64 (с, 3H)
A4	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	i-Pr-(CO)O-	7,57-7,59 (дд, 1H), 7,78 (дд, 1H), 7,55-7,58 (м, 1H), 7,18-7,24 (м, 1H), 7,05-7,10 (м, 1H), 3,78 (с, 3H), 2,82 (септ, 1H), 1,13-1,16 (дд, 6H)
A5	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-	8,57-8,58 (дд, 1H), 7,75-7,78 (дд, 1H), 7,54-7,57 (м, 1H), 7,17-7,23 (м, 1H), 7,04-7,10 (м, 1H), 3,78 (с, 3H), 1,21 (с, 9H)
A6	Me	2,6-діетил-4-метилфеніл-	i-Pr-(CO)O-	8,66-8,67 (дд, 1H), 7,82-7,85 (м, 1H), 7,57-7,61 (м, 1H), 6,97 (с, 2H), 3,79 (с, 3H), 2,71 (с, 1H), 2,33-2,44 (м, 4H), 2,35 (с, 3H), 1,08-1,12 (м, 6H), 0,93 (ушир.с, 6H)
A7	H	3-піридил-	HO-	d <sub>6</sub> -ДМСО: 11,75 (ушир.с, 1H), 8,73 (м, 1H), 8,52-8,54 (м, 2H), 7,99-8,01 (м, 1H), 7,73-7,75 (м, 1H), 7,63-7,67 (м, 1H), 7,50-7,53 (м, 1H)
A8	H	2-піридил-	HO-	d <sub>6</sub> -ДМСО: 11,13 (ушир.с, 1H), 9,33-9,35 (м, 1H), 8,59-8,60 (м, 1H), 8,42-8,44 (м, 1H), 8,10-8,14 (м, 1H), 7,58-7,60 (м, 1H), 7,47-7,50 (м, 1H), 7,42-7,46 (м, 1H)
A9	H	2,4,6-трифторфеніл-	HO-	Описана в патентному документі WO 04/056824 (сполука № 13 в таблиці 128 на стор. 62)

Таблиця В

Сполуки формули (В), де R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> і R<sup>5</sup> мають значення, вказані нижче в таблиці.

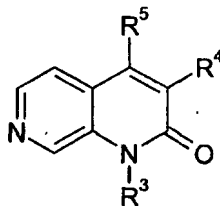


(В)

Спол. №	R <sup>1a</sup>	R <sup>1b</sup>	R <sup>1c</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	<sup>1</sup> H-ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> , за виключенням тих випадків, коли вказане інше, хімічні зсуви в м.ч.)
B1	H	H	H	Et	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-	8,84 (с, 1H), 8,71 (д, 1H), 7,32 (д, 1H), 7,18-7,23 (м, 1H), 7,05-7,10 (м, 1H), 4,38 (кв, 2H), 1,41 (т, 3H), 1,16 (с, 9H)
B2	H	H	H	H	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-	δ <sub>6</sub> -ДМСО: 11,74 (ушир.с, 1H), 8,97 (с, 1H), 8,44-8,45 (д, 1H), 7,39-7,45 (м, 1H), 7,22-7,26 (м, 1H), 7,17-7,19 (д, 1H)
B3	H	H	H	H	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-	8,83 (с, 1H), 8,61-8,63 (д, 1H), 7,23-7,28 (м, 2H), 7,09-7,14 (м, 1H), 1,16 (с, 9H)
B4	Cl	Me	H	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-	7,48 (с, 1H), 7,34-7,40 (м, 1H), 7,18-7,23 (м, 1H), 3,70 (с, 3H), 2,63 (с, 3H)
B5	Cl	Me	H	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-	7,14 (с, 1H), 7,18-7,23 (м, 1H), 7,06-7,10 (м, 1H), 3,76 (с, 3H), 2,66 (с, 3H), 1,03 (с, 9H)

Таблиця С

Сполуки формули (С), де  $R^3$ ,  $R^4$  і  $R^5$  мають значення, вказані нижче в таблиці.

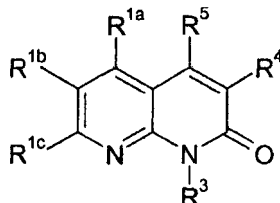


(C)

Спол. №	$R^3$	$R^4$	$R^5$	$^1\text{H-ЯМР}$ (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ , за виключенням тих випадків, коли вказане інше, хімічні зсуви в м.ч.)
C1	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-	$d_6$ -ДМСО: 8,76 (с, 1H), 8,34 (д, 1H), 7,82-7,83 (д, 1H), 7,10-7,16 (м, 1H), 6,96-7,00 (м, 1H), 3,63 (с, 3H)
C2	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	i-Pr-(CO)O-	8,97 (с, 1H), 8,55-8,56 (д, 1H), 7,42-7,43 (д, 1H), 7,19-7,25 (м, 1H), 7,05-7,11 (м, 1H), 3,88 (с, 3H), 2,68-2,75 (м, 1H), 1,07-1,10 (д, 6H)
C3	H	2,4,6-трифторфеніл-	HO-	Описана в патентному документі WO 04/056824 (сполука № 25 в таблиці 128 на стор. 62)

Таблиця D

Сполуки формули (D), де  $R^3$ ,  $R^4$  і  $R^5$  мають значення, вказані нижче в таблиці



(D)

Спол. №	$R^{1a}$	$R^{1b}$	$R^{1c}$	$R^3$	$R^4$	$R^5$	$^1\text{H-ЯМР}$ (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ , за виключенням тих випадків, коли вказане інше, хімічні зсуви в м.ч.)
D1	H	H	H	H	2,4-дихлорфеніл-	HO-	$d_6$ -ДМСО: 8,54-8,56 (дд, 1H), 8,22-8,29 (дд, 1H), 7,69 (д, 1H), 7,45-7,48 (дд, 1H), 7,34 (д, 1H), 7,25-7,28 (дд, 1H)
D2	H	H	H	H	2,6-дихлорфеніл-	HO-	$d_6$ -ДМСО: 11,92 (ушир.с, 1H), 10,97 (ушир.с, 1H), 8,56-8,58 (дд, 1H), 8,31-8,33 (дд, 1H), 7,55 (д, 1H), 7,53 (с, 1H), 7,48-7,50 (м, 1H), 7,27-7,28 (м, 1H)
D3	H	H	H	H	2-трифторметоксифеніл-	HO-	$d_6$ -ДМСО: 11,84 (ушир.с, 1H), 10,73 (ушир.с, 1H), 8,54-8,55 (дд, 1H), 8,32-8,35 (дд, 1H), 7,49-7,51 (м, 1H), 7,40-7,44 (м, 3H), 7,25-7,28 (м, 1H)
D4	H	H	H	H	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-	$d_6$ -ДМСО: 12,01 (ушир.с, 1H), 11,21 (ушир.с, 1H), 8,58-8,60 (дд, 1H), 8,33-8,36 (дд, 1H), 7,51-7,56 (м, 1H), 7,33-7,38 (м, 1H), 7,28-7,31 (м, 1H)

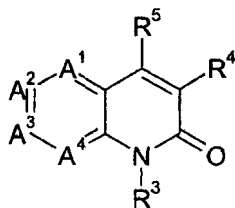


D5	H	H	H	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-	d <sub>6</sub> -DMCO: 11,29(ушир.с, 1H), 8,73-8,75 (дд, 1H), 8,43-8,45 (дд, 1H), 7,52-7,58 (м, 1H), 7,34-7,40 (м, 2H), 3,68 (с, 3H)
D6	H	H	H	Me	2,6-діетил-4-метилфеніл-	i-Pr-(CO)O-	8,65-8,67 (дд, 1H), 7,75-7,78(дд, 1H), 7,19-7,22 (м, 1H), 6,96 (с, 2H), 3,90 (с, 3H), 2,53 (септ, 1H), 2,30-2,45 (м, 7H), 1,11 (т, 6H), 0,90 (д, 6H)
D7	H	H	H	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	i-Pr-(CO)O-	8,71-8,73 (дд, 1H), 7,87-7,90(дд, 1H), 7,17-7,27 (м, 2H), 7,04-7,10 (м, 1H), 3,92 (с, 3H), 2,70 (септ, 1H), 1,06-1,09 (дд, 6H)
D8	H	H	H	Me	2,6-діетил-4-метилфеніл-	t-Bu-(CO)O-	8,66-8,67 (дд, 1H), 7,71-7,73 (дд, 1H), 7,19-7,22 (м, 1H), 6,95 (с, 2H), 3,91 (с, 3H), 2,31-2,43 (м, 4H), 2,33 (с, 3H), 1,10 (т, 6H), 0,99 (с, 9H)
D9	H	H	H	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-	8,71-8,73 (дд, 1H), 7,83-7,86 (дд, 1H), 7,24-7,27 (м, 1H), 7,17-7,23 (м, 1H), 7,04-7,09 (м, 1H), 3,92 (с, 3H), 1,15 (т, 9H)
D10	H	H	H	F <sub>2</sub> HC-H <sub>2</sub> C-	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-	8,75-8,76 (дд, 1H), 7,91-7,93 (дд, 1H), 7,32-7,37 (м, 1H), 7,23-7,28 (м, 1H), 7,09-7,15 (м, 1H), 6,21-6,50 (тт, 1H), 5,05-5,13 (м, 2H), 1,20 (т, 9H)
D11	H	H	H	H	3-піридил-	HO-	d <sub>6</sub> -DMCO: 11,75 (ушир.с, 1H), 8,70 (м, 1H), 8,52-8,53 (дд, 1H), 8,48-8,49 (дд, 1H), 8,35-8,37 (дд, 1H), 7,98 (д, 1H), 7,45-7,49 (дд, 1H), 7,23-7,26 (дд, 1H)
D12	H	H	H	H	2-піридил-	HO-	-
D13	H	Br	H	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-	8,72 (д, 1H), 7,89 (д, 1H), 7,18-7,23 (м, 1H), 7,04-7,09 (м, 1H), 3,88 (с, 3H), 1,15 (с, 9H)
D14	H	H	Cl	H	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-	d <sub>4</sub> -MeOH: 8,34-8,36 (д, 1H), 7,30-7,32 (д, 1H), 7,31-7,37 (м, 1H), 7,16-7,21 (м, 1H)
D15	H	H	Cl	H	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-	9,10 (уш,с, 1H), 7,72-7,75 (д, 1H), 7,24-7,26 (д, 1H), 7,19-7,24 (м, 1H), 7,05-7,10 (м, 1H), 1,14 (с, 9H)
D16	H	H	Cl	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-	7,75-7,77 (д, 1H), 7,23-7,25 (д, 1H), 7,18-7,23 (м, 1H), 7,04-7,09 (м, 1H), 3,88 (с, 3H), 1,14 (с, 9H)
D17	H	H	Cl	F <sub>2</sub> HC-H <sub>2</sub> C-	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-	8,43-8,45 (д, 1H), 7,39-7,41 (д, 1H), 7,33-7,39 (м, 1H), 7,17-7,23 (м, 1H), 6,09-6,39 (тт, 1H), 4,81-4,83 (м, 2H)
D18	Cl	H	Me	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-	7,28 (с, 1H), 7,32-7,38 (м, 1H), 7,17-7,22 (м, 1H), 3,79 (с, 3H), 2,60 (с, 3H)
D19	Cl	H	Me	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-	7,11 (с, 1H), 7,17-7,22 (м, 1H), 7,05-7,09 (м, 1H), 3,89 (с, 3H), 2,62 (с, 3H), 1,01 (с, 9H)

D20	H	H	H	Me	2,6-діетил-4-метилфеніл-	HO-	8,65-8,67 (м, 1H), 8,25-8,27 (дд, 1H), 7,19-7,22 (м, 1H), 7,06 (с, 2H), 3,86 (с, 3H), 2,31-2,48 (м, 4H), 2,38 (с, 3H), 1,08 (т, 6H)
D21	H	H	H	F <sub>2</sub> HC-H <sub>2</sub> C-	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-	8,72 (д, 1H), 8,40-8,42 (д, 1H), 7,32-7,35 (д, 1H), 7,20-7,24 (м, 1H), 7,09-7,14 (м, 1H), 6,13-6,44 (тт, 1H), 4,94-5,02 (м, 2H)
D22	H	H	Cl	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-	d <sub>4</sub> -MeOH: 8,40-8,43 (д, 1H), 7,35-7,37 (д, 1H), 7,32-7,38 (м, 1H), 7,17-7,22 (м, 1H), 3,75 (с, 3H)
D23	H	H	H	F <sub>2</sub> HC-H <sub>2</sub> C-	3-бром-2-хлор-6-фторфеніл-	i-Pr-(CO)O-	8,69 (д, 1H) 7,90-7,91 (д, 1H) 7,66-7,70 (м, 1H) 7,26-7,31 (м, 2H) 7,00-7,04 (м, 1H), 6,15-6,46 (тт, 1H) 4,99-5,07 (м, 2H) 2,67-2,74 (м, 1H) 1,06-1,08 (м, 6H)
D24	H	H	H	Me	2,4,6-триметилфеніл-	HO-	-
D25	H	H	H	H	3-метоксифеніл-	HO-	-
D26	MeO-	H	H	Et	2,3-дихлор-6-фторфеніл-	HO-	9,28 (ушир.с, 1H) 8,59-8,60 (д, 1H), 7,45-7,49 (м, 1H), 7,03-7,07 (м, 1H), 6,79 (д, 1H), 4,58-4,63 (кв, 2H) 4,14 (с, 3H), 1,32-1,35(т, 3H)
D27	H	Br	H	H	2,6-дифторфеніл-	HO-	-
D28	H	Br	H	H	2,4,6-трифторфеніл-	HO-	-
D29	H	H	F <sub>3</sub> C-	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-	8,55 (д, 1H), 7,56 (д, 1H), 7,08-7,13 (м, 1H), 6,98-7,03 (м, 1H), 3,81 (с, 3H)
D30	H	H	F <sub>3</sub> C-	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-	8,01 (д, 1H), 7,60 (д, 1H), 7,20-7,26 (м, 1H), 7,06-7,11 (м, 1H), 3,93 (с, 3H) 1,16 (с, 9H)
D31	H	H	F <sub>3</sub> C-	H	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-	7,99 (д, 1H), 7,61 (д, 1H), 7,20-7,26 (м, 1H), 7,06-7,11 (м, 1H), 1,16 (с, 9H)
D32	H	H	H	F <sub>2</sub> HC-H <sub>2</sub> C-	3-бром-2-хлор-6-фторфеніл-	HO-	8,68-8,69 (д, 1H), 8,36 (д, 1H), 7,66-7,69 (м, 1H), 7,29-7,32 (м, 1H), 7,00-7,05 (м, 1H), 6,09-6,40 (тт, 1H), 4,91-4,99 (м, 2H)
D33	H	H	H	H	3-бром-2-хлор-6-фторфеніл-	HO-	d <sub>6</sub> -DMCO: 11,92 (уш.с, 1H), 8,53-8,54 (д, 1H), 8,27-8,30 (д, 1H), 7,81-7,84 (м, 1H), 7,22-7,28 (м, 2H)

Таблиця Е

Сполуки формули (Е), де  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  и  $R^5$  мають значення, вказані нижче в таблиці



(Е)

Спол. №	$A^1$	$A^2$	$A^3$	$A^4$	$R^3$	$R^4$	$R^5$	$^1\text{H-NMR}$ (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ , за виключенням тих випадків, коли вказане інше, хімічні зсуви в м.ч.)
E1	-CH-	N	-CH-	N	H	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-	$\text{d}_6$ -ДМСО: 13,29 (ушир.с, 1H), 9,16 (с, 1H), 8,99 (с, 1H), 7,63-7,68 (м, 1H), 7,44-7,50 (м, 1H), 1,07 (с, 9H)
E2	-CH-	N	-CH-	N	Et	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	i-Pr-(CO)O-	9,20 (с, 1H), 8,99 (с, 1H), 7,24-7,29 (м, 1H), 7,10-7,15 (м, 1H), 4,59-4,65 (кв, 2H), 2,76 (септ, 1H), 1,43 (т, 3H), 1,14 (д, 3H), 1,12 (д, 3H)
E3	-CH-	N	-CH-	N	$\text{F}_2\text{HC-H}_2\text{C-}$	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	i-Pr-(CO)O-	9,22 (с, 1H), 8,94 (с, 1H), 7,26-7,31 (м, 1H), 7,11-7,16 (м, 1H), 6,15-6,45 (тт, 1H), 4,96-5,04 (м, 2H), 2,78 (септ, 1H), 1,12-1,15 (м, 6H)
E4	N	-CH-	N	N	H	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-	$\text{d}_6$ -ДМСО: 12,96 (ушир.с, 1H), 9,77(с, 1H), 7,56-7,62 (м, 1H), 7,38-7,44 (м, 1H)
E5	N	-CH-	N	N	H	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	Me-(CO)O-	9,70 (с, 1H), 9,54 (м, 1H), 7,28-7,33 (м, 1H), 7,11-7,16 (м, 1H), 2,32 (с, 3H)
E6	N	-CH-	N	N	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	Me-(CO)O-	9,69 (с, 1H), 9,54 (м, 1H), 7,26-7,32 (м, 1H), 7,11-7,16 (м, 1H), 4,03 (с, 3H), 2,32 (с, 3H)
E7	N	-CH-	N	N	H	2-хлор-6-фторфеніл-	HO-	Описана в патентному документі WO 04/056829 (сполука № 18 в таблиці 132 на стор. 64)
E8	-CH-	-CH-	N	N	H	2-хлор-6-фторфеніл	HO-	Описана в патентному документі WO 04/056825 (сполука № 42 в таблиці 129 на стор. 61)
E9	N	-CH-	N	N	H	2,4,6-триметилфеніл-	EtO-(CO)O-	9,68 (с, 1H), 6,96 (с, 2H), 4,20-4,27 (кв, 2H), 2,33 (с, 3H), 2,12 (с, 6H), 1,29 (т, 3H)
E10	-CH-	N	-CH-	N	H	2,4,6-трифторфеніл-	HO-	Описана в патентному документі WO 04/056826 (сполука № 13 в таблиці 128 на стор. 62)
E11	N	-CH-	N	N	H	2,4,6-трифторфеніл-	HO-	Описана в патентному документі WO 04/056829 (сполука № 13 в таблиці 132 на стор. 64)

E12	N	-CH-	N	N	H	2,4,6- триметилфеніл-	HO-	9,59 (с, 1H), 6,97 (с, 2H), 2,34 (с, 3H), 2,31 (с, 6H)
E13	-CH-	N	N	-CH-	H	2,4,6- трифторфеніл-	HO-	Описана в патентному документі WO 04/056825 (сполука № 25 в таблиці 129 на стор. 61)

Приклади біологічних випробувань

Приклад В1: Гербіцидна дія

- Насіння різних випробуваних видів висівали в стерилізований стандартний ґрунт в ящики для висівання насіння, кожний з яких мав 96 комірок. Після культивування протягом 8-9 днів (після появи сходів) при регульованих умовах в кліматичній камері (культивування 23/17°C, день/ніч; 13 годин світла; 50-60% вологість), рослини обробляли шляхом розпилення водного розчину активного інгредієнта з концентрацією 1000 мг/л, розчиненого в 10% ДМСО (диметилсульфоксид, CAS RN 67-68-5) як розчинника, що еквівалентно нормі витрати 1000 г/га.
- Рослини після обробки вирощували в кліматичній камері при відповідних умовах (24/19°C, день/ніч; 13 годин світла; 50-60% вологість) і двічі на день поливали. Через 9 днів проводили оцінку випробування (10 = рослина повністю пошкоджена, 0 = рослина не пошкоджена).

Таблиця В1

Застосування після появи сходів

Спол. №	Норма витрати(г/га)	STEME	NAAOF	AMARE	SOLNI
A1	1000	0	2	0	0
A2	1000	3	0	0	0
A3	1000	3	4	6	3
A4	1000	4	6	5	4
A5	1000	0	3	0	7
A6	1000	8	6	3	6
A7	1000	6	2	0	0
D5	1000	7	6	7	0
D6	1000	2	0	0	0
D7	1000	3	0	6	0
D8	1000	2	3	0	0
D9	1000	2	2	3	0
D20	1000	5	5	0	0
E4	1000	0	0	2	4
E6	1000	2	0	0	0

STEME = *Stellaria media* (Зірочник середній); NAAOF = *Nasturtium officinale* (Настурція лікарська); AMARE = *Amaranthus retroflexus* (Амарант колосистий); SOLNI = *Solanum nigrum* (Паслін чорний).

- Сполуки № A8 і A9 в таблиці А, сполуки № B2 і B3 в таблиці В, сполука № C3 в таблиці С, сполуки № D1, D2, D3, D4, D11, D12, D15, D25, D27 і D28 в таблиці D, сполуки № E5, E7, E8, E10, E11 і E13 в таблиці Е піддавалися випробуванню при використанні одного і того ж протоколу, і для них була характерна наявність невеликого пошкодження або відсутність пошкодження випробуваних рослин в умовах випробування.

Приклад В2: Гербіцидна дія

- Насіння різних випробуваних видів висівали в стерилізований стандартний ґрунт в горшечки. Через 8 днів культивування (після появи сходів) при регульованих умовах в парнику (при 24/16°C, день/ніч; 14 годин світла; 65% вологість), рослини обприскували водним розчином для розпилення, одержаним зі складу технічного активного інгредієнта в розчині ацетон/вода (50:50), що містить 0,5% Tween 20 (поліоксіетиленсорбітан монолаурат, CAS RN 9005-64-5). Випробувані рослини потім вирощували в парнику при регульованих умовах (при 24/16°C, день/ніч; 14 годин світла; 65% вологість) і поливали двічі на день. Через 13 днів оцінювали випробування (10 = рослина повністю пошкоджена, 0 = рослина не пошкоджена).

Таблиця В2

## Застосування після появи сходів

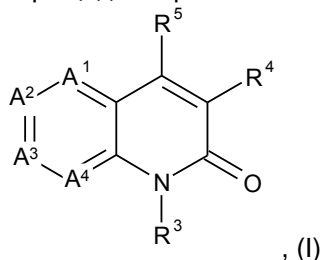
Спол. №	Норма витрати(г/га)	SOLNI	AMARE	SETFA	ECHCG	IPOHE
B4	1000	2	0	0	0	2
C1	1000	0	0	0	0	2
C2	1000	2	3	0	0	5
D10	1000	7	7	0	0	6
D14	1000	0	4	0	4	0
D16	1000	2	2	0	0	2
D17	1000	6	6	0	0	5
D18	1000	3	2	2	0	0
D21	1000	10	10	1	2	9
D22	1000	4	2	0	1	6
D23	1000	9	4	0	1	4
D24	1000	1	0	0	0	1
D26	1000	6	6	4	4	6
D29	1000	4	6	0	0	7
D30	1000	2	0	0	0	2
D31	1000	0	0	0	0	1
D32	1000	7	4	1	1	6
D33	1000	3	1	0	0	7
E2	1000	4	5	0	2	2
E3	1000	5	7	0	0	1
E9	1000	0	0	9	10	1
E12	1000	1	5	10	10	3

SOLNI = *Solanum nigrum* (Паслін чорний); AMARE = *Amaranthus retroflexus* (Амарант колосистий); SETFA = *Setaria faberi* (Мишій крупноколосий); ECHCG = *Echinochloa crus-galli* (Просо куряче); IPOHE = *Ipomea hederaceae* (Іпомея плющоподібна).

- 5 Сполуки № В1 і В5 в таблиці В, сполуки № D13 і D19 в таблиці D і сполука № E1 в таблиці E піддавалися випробуванню при використанні одного і того ж протоколу, і для них була характерна наявність невеликого пошкодження або відсутність пошкодження випробуваних рослин в умовах випробування.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 10 1. Спосіб контролювання рослин, який включає нанесення на рослини або на місце їх зростання гербіцидно ефективною кількістю сполуки формули (I)



де

- 15 один з  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  і  $A^4$  є N, а решта - C- $R^1$ ;  
кожний  $R^1$  є незалежно воднем,  $C_1$ - $C_4$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом, галогеном, ціано, гідрокси,  $C_1$ - $C_4$ алкокси;  
 $R^3$  є  $C_1$ - $C_2$ алкілом,  $C_1$ - $C_2$ галогеналкілом,  $C_2$ - $C_3$ алкенілом,  $C_2$ - $C_3$ алкінілом;  
 $R^4$  є фенілом, заміщеним двома або трьома  $R^8$ , які можуть бути однаковими або різними;  
20  $R^5$  є гідрокси, метилкарбонілокси-, етилкарбонілокси-, ізопропілкарбонілокси-, н-пропілкарбонілокси-, бут-2-илкарбонілокси-, 2-метилпропілкарбонілокси-, трет-бутилкарбонілокси-, етоксикарбонілокси- і етилтіокарбонілокси;

кожний  $R^8$  є незалежно бромом, хлором, фтором, метилом, етилом, трифторметилом, метокси або трифторметокси;  
або її сіль, або N-оксид.

2. Спосіб за п. 1, де  $A^1$ ,  $A^2$  і  $A^3$  є C- $R^1$  і  $A^4$  є N.

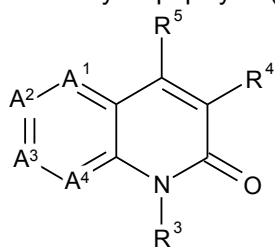
5 3. Спосіб за п. 1 або 2, де кожний  $R^1$  є воднем.

4. Спосіб за будь-яким одним з пп. 1-3, де  $R^3$  є метилом, етилом, 2,2-дифторетилом або пропаргілом.

5. Спосіб за будь-яким одним з пп. 1-4, де  $R^4$  є 2,5-біс-(трифторметил)фенілом, 3-бром-2-хлор-6-фторфенілом, 2-хлор-3,6-дифторфенілом, 2-хлор-5-фторфенілом, 2-хлор-5-трифторметилфенілом, 2-хлор-6-трифторметилфенілом, 2,3-дихлор-6-фторфенілом, 2,6-дихлорфенілом, 2,6-дихлор-4-трифторметоксифенілом, 2,3,6-трихлорфенілом.

6. Спосіб за будь-яким одним з пп. 1-5, де  $R^5$  є гідрокси, ізопропілкарбонілокси- або трет-бутилкарбонілокси.

7. Сполука формули (Ic)



15 де один з  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  і  $A^4$  є N, а решта є C- $R^1$ ;

кожний  $R^1$  є воднем,  $C_1$ - $C_4$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом, галогеном, ціано, гідрокси або  $C_1$ - $C_4$ алкокси;

$R^3$  є  $C_1$ - $C_2$ алкілом,  $C_1$ - $C_2$ галогеналкілом,  $C_2$ - $C_3$ алкенілом,  $C_2$ - $C_3$ алкінілом;

20  $R^4$  є фенілом, заміщеним двома або трьома  $R^8$ , які можуть бути однаковими або різними; і

$R^5$  є метилкарбонілокси-, етилкарбонілокси-, ізопропілкарбонілокси-, н-пропілкарбонілокси-, бут-2-илкарбонілокси-, 2-метилпропілкарбонілокси-, трет-бутилкарбонілокси-, етоксикарбонілокси- і етилтіокарбонілокси;

25 кожний  $R^8$  є незалежно бромом, хлором, фтором, метилом, етилом, трифторметилом, метокси або трифторметокси;

або її сіль, або N-оксид.

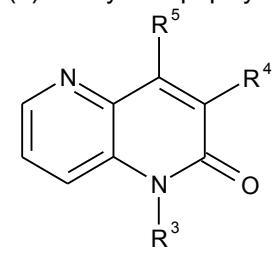
8. Сполука за п. 7, де кожний  $R^1$  є воднем.

9. Сполука за п. 7 або 8, де кожний  $R^3$  є метилом, етилом, 2,2-дифторетилом, 2,2,2-трифторетилом, алілом або пропаргілом.

30 10. Сполука за будь-яким з пп. 7-9, де  $R^4$  вибраний з групи, яка складається з 2,5-біс-(трифторметил)фенілу, 3-бром-2-хлор-6-фторфенілу, 2-хлор-3,6-дифторфенілу, 2-хлор-5-фторфенілу, 2-хлор-5-трифторметилфенілу, 2-хлор-6-трифторметилфенілу, 2,3-дихлор-6-фторфенілу, 2,6-дихлорфенілу, 2,6-дихлор-4-трифторметоксифенілу, 2,3,6-трихлорфенілу.

11. Сполука за п. 7, яка є:

35 (а) сполукою формули (A)

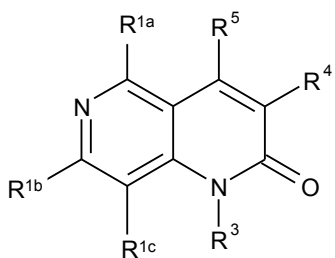


, (A)

де  $R^3$ ,  $R^4$  і  $R^5$  мають значення, вказані нижче в таблиці:

Сполука №	$R^3$	$R^4$	$R^5$
A4	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	i-Pr-(CO)O-
A5	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-
A6	Me	2,6-діетил-4-метилфеніл-	i-Pr-(CO)O-

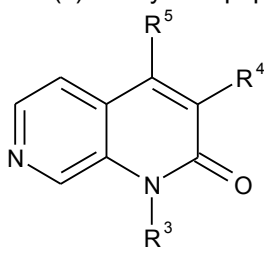
40 або (b) сполукою формули (B)



де  $R^{1a}$ ,  $R^{1b}$ ,  $R^{1c}$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  і  $R^5$ , (B)  
мають значення, вказані нижче в таблиці:

Сполука №	$R^{1a}$	$R^{1b}$	$R^{1c}$	$R^3$	$R^4$	$R^5$
B1	H	H	H	Et	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-
B5	Cl	Me	H	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-

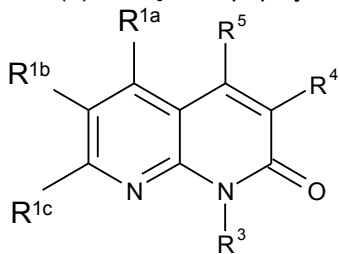
5 або (с) сполукою формули (C)



де  $R^3$ ,  $R^4$  і  $R^5$  мають значення, вказані нижче в таблиці:

Сполука №	$R^3$	$R^4$	$R^5$
C2	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	i-Pr-(CO)O-

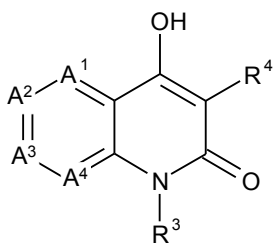
10 або (d) сполукою формули (D)



де  $R^{1a}$ ,  $R^{1b}$ ,  $R^{1c}$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  і  $R^5$  мають значення, вказані нижче в таблиці:

Сполука №	$R^{1a}$	$R^{1b}$	$R^{1c}$	$R^3$	$R^4$	$R^5$
D6	H	H	H	Me	2,6-діетил-4-метилфеніл-	i-Pr-(CO)O-
D7	H	H	H	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	i-Pr-(CO)O-
D8	H	H	H	Me	2,6-діетил-4-метилфеніл-	t-Bu-(CO)O-
D9	H	H	H	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-
D10	H	H	H	F <sub>2</sub> HC-H <sub>2</sub> C-	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-
D13	H	Br	H	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-
D16	H	H	Cl	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-
D19	Cl	H	Me	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	t-Bu-(CO)O-

15 12. Сполука формули (Id)



(Id)

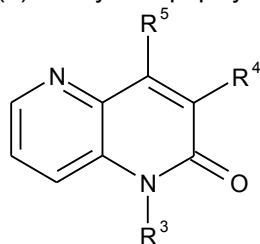
де  $A^1, A^2, A^3, A^4$  визначені в п. 1,кожний  $R^1$  є воднем,  $C_1$ - $C_4$ алкілом,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілом, галогеном, ціано, гідрокси або  $C_1$ - $C_4$ алкокси;5  $R^3$  є  $C_1$ - $C_2$ алкілом,  $C_1$ - $C_2$ галогеналкілом,  $C_2$ - $C_3$ алкеном,  $C_2$ - $C_3$ алкінілом; $R^4$  є фенілом, заміщеним двома або трьома  $R^8$ , які можуть бути однаковими або різними;кожний  $R^8$  є незалежно бромом, хлором, фтором, метилом, етилом, трифторметилом, метокси або трифторметокси;

або її сіль, або N-оксид.

10 13. Сполука за п. 12, де кожний  $R^1$  є воднем.14. Сполука за п. 12, де  $R^3$  є метилом, етилом, 2,2-дифторетилом, 2,2,2-трифторетилом, алілом або пропаргілом.15 15. Сполука за будь-яким з пп. 12-14, де  $R^4$  вибраний з групи, яка складається з 2,5-біс-(трифторметил)фенілу, 3-бром-2-хлор-6-фторфенілу, 2-хлор-3,6-дифторфенілу, 2-хлор-5-фторфенілу, 2-хлор-5-трифторметилфенілу, 2-хлор-6-трифторметилфенілу, 2,3-дихлор-6-фторфенілу, 2,6-дихлорфенілу, 2,6-дихлор-4-трифторметоксифенілу, 2,3,6-трихлорфенілу.

16. Сполука за п. 12, яка є:

(а) сполукою формули (A)

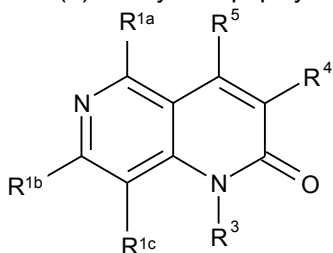


(A)

20 де  $R^3, R^4$  і  $R^5$  мають значення, вказані нижче в таблиці:

Сполука №	$R^3$	$R^4$	$R^5$
A3	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-

або (b) сполукою формули (B)



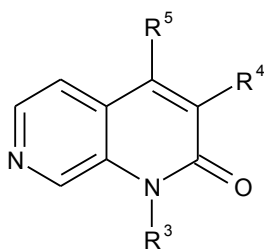
(B)

25 де  $R^{1a}, R^{1b}, R^{1c}, R^3, R^4$  і  $R^5$  мають значення, вказані нижче в таблиці:

Сполука №	$R^{1a}$	$R^{1b}$	$R^{1c}$	$R^3$	$R^4$	$R^5$
B4	Cl	Me	H	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	HO-

або (c) сполукою формули (C)



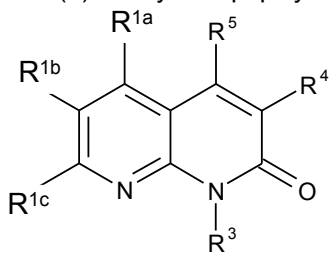


, (C)

де  $R^3$ ,  $R^4$  і  $R^5$  мають значення, вказані нижче в таблиці:

Сполука №	$R^3$	$R^4$	$R^5$
C1	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	НО-

5 або (d) сполукою формули (D)



, (D)

де  $R^{1a}$ ,  $R^{1b}$ ,  $R^{1c}$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  і  $R^5$  мають значення, вказані нижче в таблиці:

Сполука №	$R^{1a}$	$R^{1b}$	$R^{1c}$	$R^3$	$R^4$	$R^5$
D5	H	H	H	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	НО-
D17	H	H	Cl	$F_2HC-H_2C-$	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	НО-
D18	Cl	H	Me	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	НО-
D20	H	H	H	Me	2,6-діетил-4-метилфеніл-	НО-
D21	H	H	H	$F_2HC-H_2C-$	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	НО-
D22	H	H	Cl	Me	2-хлор-3,6-дифторфеніл-	НО-

- 10 17. Гербіцидна композиція, яка містить гербіцидно ефективну кількість сполуки формули (Ib), (Ic) або (Id), визначеної в будь-якому із попередніх пунктів і допоміжні речовини.
18. Гербіцидна композиція, яка містить гербіцидно ефективну кількість сполуки формули (Ib), (Ic) або (Id), визначеної в будь-якому із попередніх пунктів і, необов'язково, один або декілька додаткових гербіцидів.
- 15 19. Гербіцидна композиція за п. 17 або 18, яка додатково містить один або декілька антидотів.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601