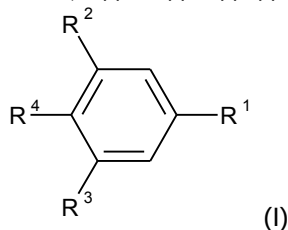


Даний винахід стосується нових гербіцидних циклогександіонових сполук, способів їх одержання, гербіцидних композицій, які містять нові сполуки, та їх застосування для контролю бур'янів.

Гербіцидні циклічні діонові сполуки, заміщені фенілом, який має різні замісники, розкриті, наприклад, в WO2008/110308, WO2014/096289 та WO2015/197468. Даний винахід стосується нових гербіцидних похідних циклогександіону із поліпшеними властивостями.

Отже, відповідно до даного винаходу передбачена сполука формули (I):



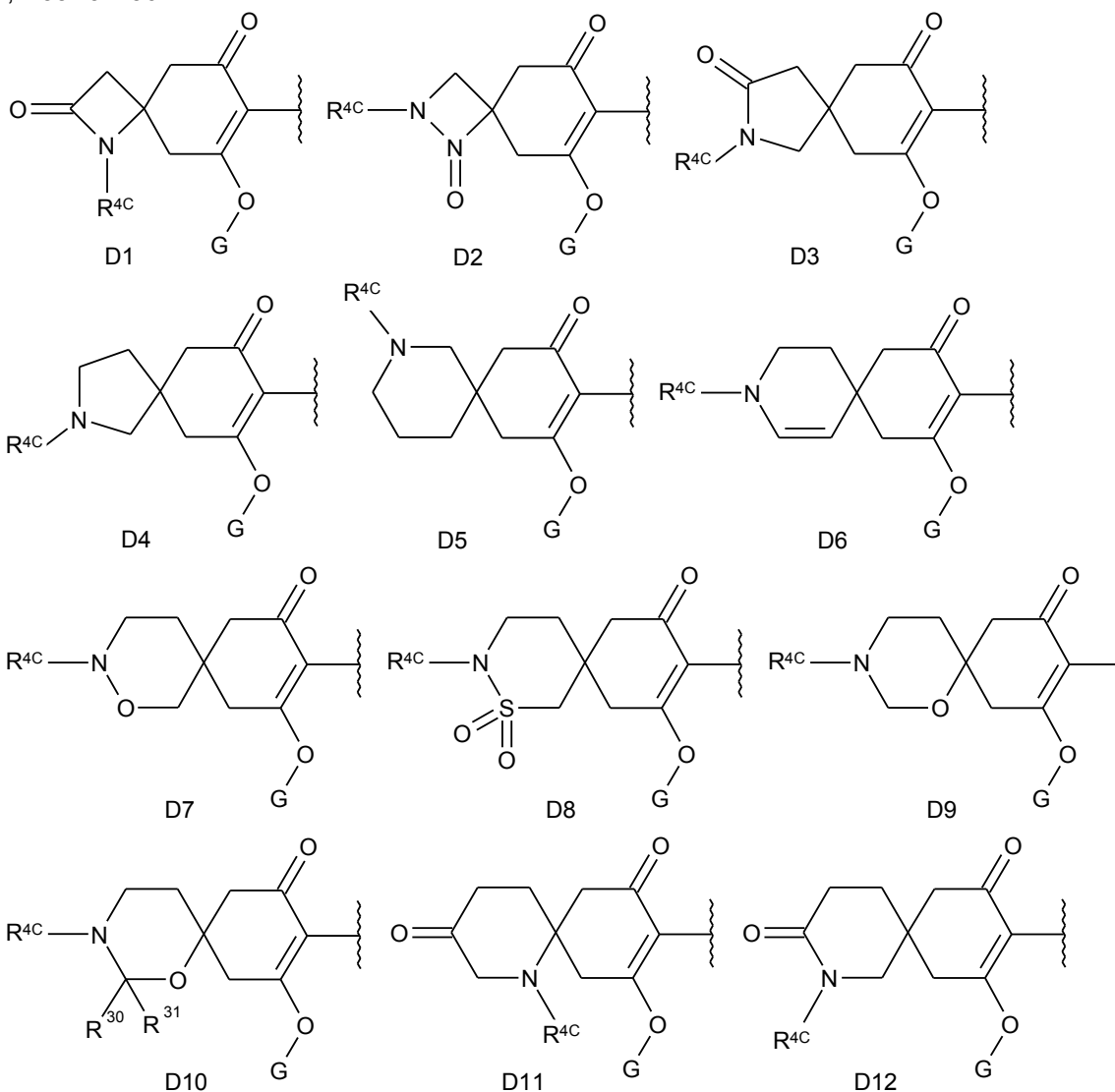
де

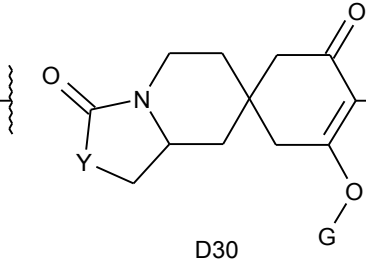
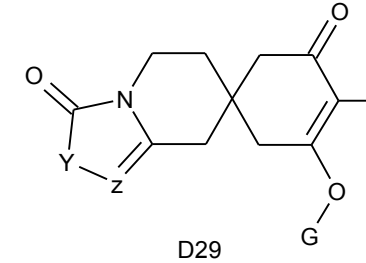
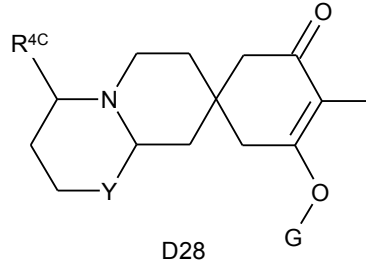
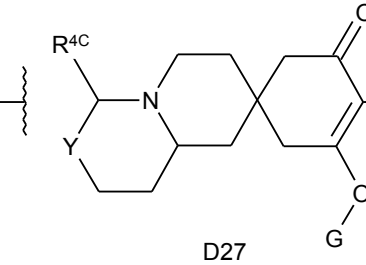
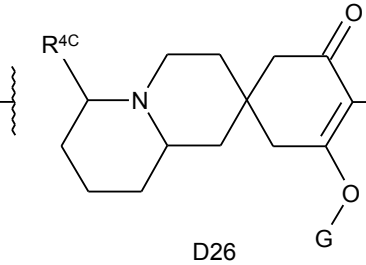
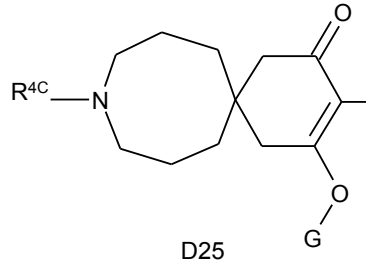
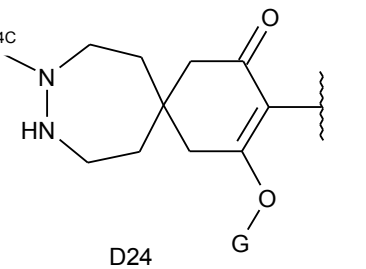
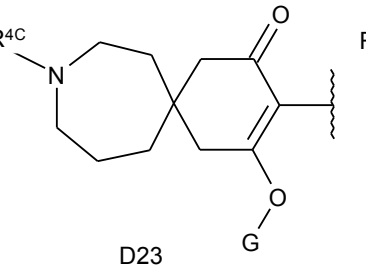
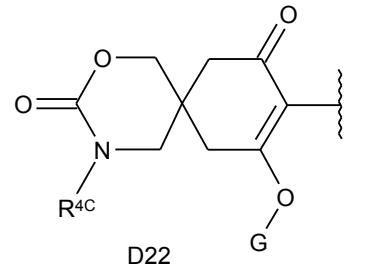
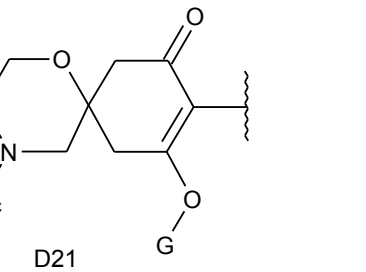
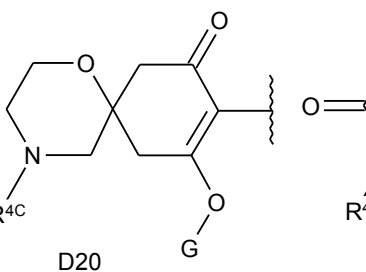
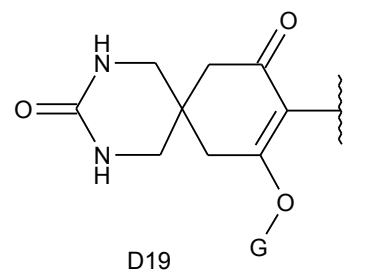
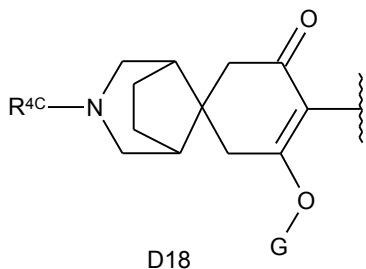
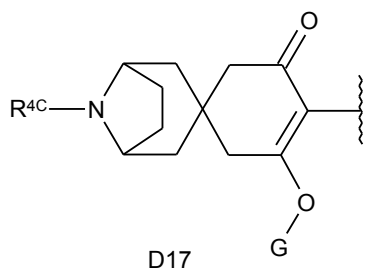
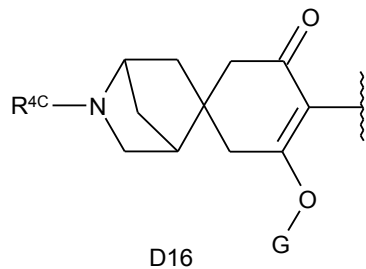
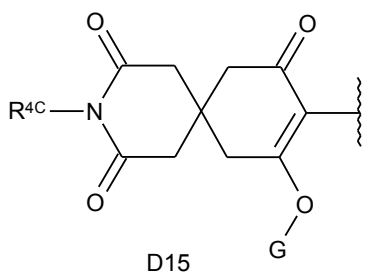
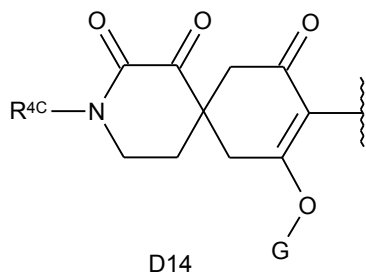
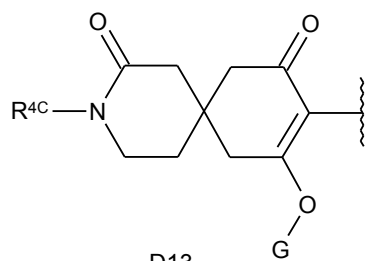
R¹ вибраний із метилу, етинілу, 1-пропінілу, фенілу та 5- або 6-членного гетероарилу, який містить один або два гетероатоми азоту, при цьому вказані феніл і гетероарил необов'язково заміщені одним або двома замісниками R¹⁵;

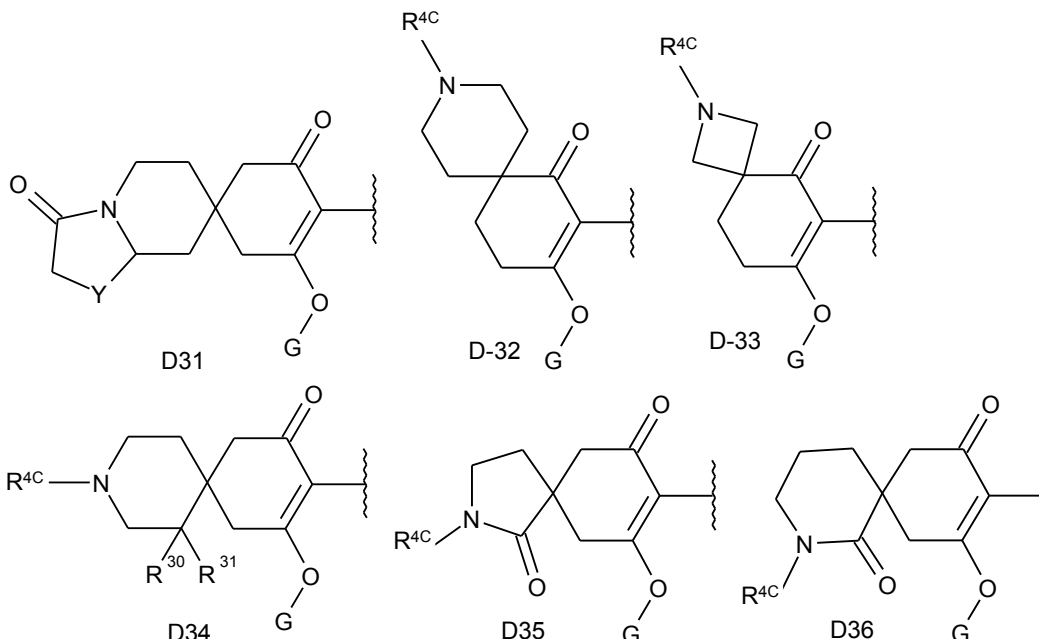
R² являє собою метил, етил, метокси або хлор;

R³ вибраний із групи, що складається з метилу, етилу, метокси та хлору;

R⁴ вибраний із групи, що складається з D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8, D9, D10, D11, D12, D13, D14, D15, D16, D17, D18, D19, D20, D21, D22, D23, D24, D25, D26, D27, D28, D29, D30, D31, D32, D33, D34, D35 та D36:







Y вибраний із групи, що складається з O, CR²⁷R²⁸ та N-R²⁹;

Z являє собою N або CH;

R^{4c} вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₄алкілу, C₁-C₄алкокси-, C₁-C₄галогеналкілу, -C(=O)C₁-C₄алкілу, -C(=O)C₁-C₄галогеналкілу, -S(O)_nC₁-C₆алкілу, -S(O)_nC₁-C₆галогеналкілу, -S(O)_n-(CH₂)_n-C₃-C₆циклоалкілу, -S(O)_nC(R¹¹)R¹²R¹³, -C(O)H, -C(O)-(CH₂)_n-C₃-C₆циклоалкілу, -C(O)C(R¹¹)R¹²R¹³, -C(O)C₂-C₄алкенілу, -C(O)(CR⁹R¹⁰)CN, -C(O)(CR⁹R¹⁰)(CR⁹R¹⁰)CN, -C(O)CH₂C(O)-C₁-C₆алкілу, -C(O)CH₂C(O)-C₁-C₆алкілу, -C(O)OC₁-C₆алкілу, -C(O)OC₁-C₆галогеналкілу, -C(O)(CH₂)_nS(O)_nC₁-C₆алкілу, -C(O)C₁-C₃алкоксиC₁-C₆алкілу, -C(O)C₁-C₃алкоксиC₂-C₆алкенілу, -C(O)C₁-C₃алкоксиC₂-C₆алкінілу, -C(O)C₁-C₃алкоксиC₁-C₆галогеналкілу, -C(O)C₁-C₃алкоксиC₃-C₆циклоалкілу, -C(O)OC₁-C₃алкоксиC₁-C₆алкілу, -C(O)C₁-C₃алкоксиC₁-C₃алкоксиC₁-C₆алкілу, -C(O)(CH₂)_nNR⁵R⁶, -C(O)-(CH₂)_n-NR⁷C(O)R⁸, -C(O)-(CH₂)_n-O-N=CR⁵R⁵, -CN, -S(O)₂NR¹⁶R¹⁷, -S(O)(=NR¹⁸)R¹⁹, -C(O)C(O)R²⁰, -C(O)C(R²³)=N-O-R²⁴ або -C(O)C(R²³)=N-NR²⁵R²⁶, -(CH₂)_n-фенілу, -C(O)-(CH₂)_n-фенілу, -S(O)_n-(CH₂)_n-фенілу, -гетероциклілу, -C(O)-(CH₂)_n-гетероциклілу, -C(O)(CH₂)_nO-(CH₂)_n-гетероциклілу, -S(O)_n-(CH₂)_n-гетероциклілу, де кожний гетероциклілу являє собою 5- або 6-членний гетероциклілу, який може бути ароматичним, насиченим або частково насиченим і може містити від 1 до 4 гетероатомів, кожен з яких незалежно вибраний із групи, що складається з кисню, азоту й сірки, і де вказані гетероциклілу або фенілу групи необов'язково заміщені одним, двома або трьома замісниками, незалежно вибраними з групи, що складається з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃галогеналкілу, C₁-C₃алкокси, C₂-C₃алкенілу, C₂-C₃алкінілу, галогену, ціано та нітро;

R⁵ вибраний із групи, що складається з водню та C₁-C₆алкілу;

R⁶ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, C₂-C₆алкенілу, C₂-C₆алкінілу, C₁-C₆галогеналкілу, гідроксил-, C₁-C₆алкокси, C₃-C₆циклоалкілу, -C₁-C₄алкокси-C₁-C₆алкілу, -C₁-C₃алкокси-C₁-C₆галогеналкілу, -(CR⁹R¹⁰)C₁-C₆галогеналкілу, -(CR⁹R¹⁰)C(O)NR⁵R⁵, фенілу, -піридилу, де феніл та піридил необов'язково заміщені одним, двома або трьома замісниками, незалежно вибраними з групи, що складається з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃галогеналкілу, C₁-C₃алкокси, C₂-C₃алкенілу, C₂-C₃алкінілу, галогену, ціано та нітро; або

R⁵ та R⁶ разом утворюють -CH₂CH₂OCH₂CH₂-; і

R⁷ вибраний із групи, що складається з водню та C₁-C₆алкілу;

R⁸ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, C₁-C₆алкокси, C₃-C₆циклоалкілу, фенілу, -піридилу, де феніл і піридил необов'язково заміщені одним, двома або трьома замісниками, незалежно вибраними з групи, що складається з C₁-C₃алкілу, C₁-C₃галогеналкілу, C₁-C₃алкокси, C₂-C₃алкенілу, C₂-C₃алкінілу, галогену, ціано та нітро;

R⁹ являє собою водень або метил;

R¹⁰ являє собою водень або метил; або

R⁹ і R¹⁰ разом утворюють -CH₂CH₂-; та

R¹¹ являє собою водень або метил;

R¹² вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, гідроксилу та C₁-C₆алкокси-;

R¹³ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, гідроксилу та C₁-C₆алкокси; або

R¹² і R¹³ разом утворюють -CH₂-X-CH₂-; та

X вибраний із групи, що складається з O, S і N-R¹⁴;

R¹⁴ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-С₃алкілу та C₁-С₃алкокси-;

R¹⁵ незалежно вибраний із групи, що складається з C₁-С₄алкілу, C₁-С₄галогеналкілу, ціано та галогену;

R¹⁶ являє собою водень або C₁-С₆алкіл; і

R¹⁷ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-С₆алкілу, C₃-С₆циклоалкілу, C₁-С₆алкокси-С₁-С₃алкіл-, -C(O)C₁-С₆алкілу, -C(O)OC₁-С₆алкілу та CH₂CN; або

R¹⁶ та R¹⁷ разом утворюють -CH₂CH₂OCH₂CH₂-, -CH₂CH₂S(O)₂CH₂CH₂-;

R¹⁸ являє собою водень або C₁-С₆алкіл;

R¹⁹ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-С₆алкілу, C₁-С₆алкокси, C₃-С₆циклоалкілу, фенілу, -піридилу, де феніл та піридил необов'язково заміщені одним, двома або трьома замісниками, незалежно вибраними з групи, що складається з C₁-С₃алкілу, C₁-С₃галогеналкілу, C₁-С₃алкокси, C₂-С₃алкенілу, C₂-С₃алкінілу, галогену, ціано та нітро;

R²⁰ вибраний із групи, що складається з C₁-С₆алкілу, C₁-С₆галогеналкілу, C₁-С₆алкокси-, C₁-С₆галогеналкокси, -NR²¹R²², фенілу та -піридилу, де феніл та піридил необов'язково заміщені одним, двома або трьома замісниками, незалежно вибраними з групи, що складається з C₁-С₃алкілу, C₁-С₃галогеналкілу, C₁-С₃алкокси, C₂-С₃алкенілу, C₂-С₃алкінілу, галогену, ціано та нітро;

R²¹ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-С₆алкілу, C₁-С₆алкокси, C₁-С₆алкокси-С₁-С₃алкіл-, C₃-С₆циклоалкілу, C₁-С₆галогеналкіл- та C₁-С₆галогеналкокси-, -C(O)C₁-С₆алкілу, фенілу, -піридилу, де феніл та піридил необов'язково заміщені одним, двома або трьома замісниками, незалежно вибраними з групи, що складається з C₁-С₃алкілу, C₁-С₃галогеналкілу, C₁-С₃алкокси, C₂-С₃алкенілу, C₂-С₃алкінілу, галогену, ціано та нітро;

R²² являє собою водень або C₁-С₆алкіл; або

R²¹ та R²² разом утворюють -CH₂CH₂OCH₂CH₂-;

R²³ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-С₆алкілу, C₁-С₆галогеналкілу, C₁-С₆алкокси- та C₁-С₆галогеналкокси-;

R²⁴ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-С₆алкілу, C₁-С₆алкокси-С₁-С₃алкіл-, C₃-С₆циклоалкілу, -CH₂CN, тетрагідропіраніл-, фенілу та -піридилу, де феніл та піридил необов'язково заміщені одним, двома або трьома замісниками, незалежно вибраними з групи, що складається з C₁-С₃алкілу, C₁-С₃галогеналкілу, C₁-С₃алкокси, C₂-С₃алкенілу, C₂-С₃алкінілу, галогену, ціано та нітро;

R²⁵ являє собою водень або C₁-С₆алкіл;

R²⁶ являє собою водень або C₁-С₆алкіл;

R²⁷ являє собою водень або C₁-С₄алкіл;

R²⁸ являє собою водень або C₁-С₄алкіл;

R²⁹ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-С₄алкілу, C₁-С₄алкокси-, C₁-С₄галогеналкілу, -C(=O)C₁-С₄алкілу, -C(=O)C₁-С₄галогеналкілу та

R³⁰ та R³¹ незалежно вибрані із групи, що складається з водню, галогену, C₁-С³алкілу, C₁-С₃галогеналкілу та C₁-С₃алкокси, але при цьому R³⁰ та R³¹ одночасно не являють собою водень;

G вибраний із групи, що складається з водню, -(CH₂)_n-R^a, -C(O)-R^a, -C(O)-(CR^cR^d)_n-O-R^b, -C(O)-(CR^cR^d)_n-S-R^b, -C(O)NR^aR^a, -S(O)₂-R^a та C₁-С₈алкокси-С₁-С₃алкіл-;

R^a незалежно вибраний із групи, що складається з водню, C₁-С₈алкілу, C₁-С₃галогеналкілу, C₂-С₈алкенілу, C₂-С₈алкінілу, C₃-С₆циклоалкілу, гетероциклілу та фенілу, де вказані гетероциклільні та фенільні групи необов'язково заміщені одним, двома або трьома замісниками, незалежно вибраними з групи, що складається з C₁-С₃алкілу, C₁-С₃галогеналкілу, C₁-С₃алкокси, C₂-С₃алкенілу, C₂-С₃алкінілу, галогену, ціано та нітро;

R^b вибраний із групи, що складається з C₁-С₈алкілу, C₁-С₃галогеналкілу, C₂-С₈алкенілу, C₂-С₈алкінілу, C₃-С₆циклоалкілу, гетероциклілу та фенілу, де вказані гетероциклільні та фенільні групи необов'язково заміщені одним, двома або трьома замісниками, незалежно вибраними з групи, що складається з C₁-С₃алкілу, C₁-С₃галогеналкілу, C₁-С₃алкокси, C₂-С₃алкенілу, C₂-С₃алкінілу, галогену, ціано та нітро;

R^c являє собою водень або C₁-С₃алкіл;

R^d являє собою водень або C₁-С₃алкіл; і

n незалежно дорівнює 0, 1 або 2;

або її прийнятна з погляду сільського господарства сіль.

Алкільні групи (наприклад, C₁-С₆алкіл) включають, наприклад, метил (Me, CH₃), етил (Et, C₂H₅), н-пропіл (n-Pr), ізопропіл (i-Pr), н-бутил (n-Bu), ізобутил (i-Bu), втор-бутил (s-Bu) та трет-бутил (t-Bu).

Алкенільні та алкінільні фрагменти можуть бути представлені у формі прямих або розгалужених ланцюгів, і алкенільні фрагменти, якщо необхідно, можуть характеризуватись або (E)-, або (Z)-конфігурацією. Приклади являють собою вініл, аліл та пропаргіл. Алкенільні та алкінільні фрагменти можуть містити один або декілька подвійних та/або потрійних зв'язків у будь-якій комбінації.

Галоген (або галогенід) охоплює фтор, хлор, бром або йод. Те ж саме, відповідно, є застосовним до галогену в контексті інших визначень, таких як галогеналкіл.

Галогеналкільні групи (наприклад, C_1 - C_6 галогеналкіл) являють собою, наприклад, фторметил, дифторметил, трифторметил, хлорметил, дихлорметил, трихлорметил, 2,2,2-трифторетил, 2-фторетил, 2-хлоретил, пентафторетил, 1,1-дифтор-2,2,2-трихлоретил, 2,2,3,3-тетрафторетил і 2,2,2-трихлоретил, гептафтор-*n*-пропіл і перфтор-*n*-гексил.

Алкоксигрупи (наприклад, C_1 - C_4 алкокси-) являють собою, наприклад, метокси, етокси, пропокси, ізопропокси, *n*-бутокси, ізобутокси, втор-бутокси або трет-бутокси, переважно метокси та етокси.

Алкоксиалкільні групи (наприклад, C_1 - C_8 алкокси- C_1 - C_3 алкіл-) включають, наприклад, метоксиметил, метоксिमетил, етоксिमетил, етоксисетил, *n*-пропоксиметил, *n*-пропоксисетил, ізопропоксиметил або ізопропоксисетил.

Циклоалкільні групи (наприклад, C_3 - C_6 циклоалкіл-) включають, наприклад, циклопропіл (*c*-пропіл, *c*-Pr), циклобутил (*c*-бутил, *c*-Bu), циклопентил (*c*-пентил) і циклогексил (*c*-гексил) та можуть бути заміщеними або незаміщеними, як вказано.

C_1 - C_6 алкіл-S- (алкілтіо) являє собою, наприклад, метилтіо, етилтіо, пропілтіо, ізопропілтіо, *n*-бутилтіо, ізобутилтіо, втор-бутилтіо або трет-бутилтіо, переважно метилтіо або етилтіо.

C_1 - C_6 алкіл-S(O)- (алкілсульфініл) являє собою, наприклад, метилсульфініл, етилсульфініл, пропілсульфініл, ізопропілсульфініл, *n*-бутилсульфініл, ізобутилсульфініл, втор-бутилсульфініл або трет-бутилсульфініл, переважно метилсульфініл або етилсульфініл.

C_1 - C_6 алкіл-S(O)₂- (алкілсульфоніл) являє собою, наприклад, метилсульфоніл, етилсульфоніл, пропілсульфоніл, ізопропілсульфоніл, *n*-бутилсульфоніл, ізобутилсульфоніл, втор-бутилсульфоніл або трет-бутилсульфоніл, переважно метилсульфоніл або етилсульфоніл.

Якщо не вказано інше, гетероцикліл являє собою 5- або 6-членний гетероцикліл, який може бути ароматичним, насиченим або частково насиченим і може містити від 1 до 4 гетероатомів, кожен з яких незалежно вибраний із групи, що складається з кисню, азоту й сірки.

Даний винахід також стосується прийнятих з погляду сільського господарства солей сполук формули (I). Такі солі включають солі, які здатні утворюватися з амінами, основами лужних металів і лужноземельних металів або основами четвертинного амонію. Серед гідроксидів лужних металів і лужноземельних металів як солеутворювачі особливо слід відзначити гідроксиди літію, натрію, калію, магнію та кальцію, а особливо – гідроксиди натрію та калію. Сполуки формули (I) відповідно до даного винаходу також включають гідрати, які можуть бути утворені під час солеутворення.

Приклади амінів, що є придатними для утворення солей амонію, включають аміак, а також первинні, вторинні та третинні C_1 - C_{18} алкіламіни, C_1 - C_4 гідроксиалкіламіни та C_2 - C_4 алкоксиалкіламіни, наприклад, метиламін, етиламін, *n*-пропіламін, ізопропіламін, чотири ізомери бутиламіну, *n*-аміламін, ізоаміламін, гексиламін, гептиламін, октиламін, ноніламін, дециламін, пентадециламін, гексадециламін, гептадециламін, октадециламін, метилетиламін, метил-ізопропіламін, метилгексиламін, метилноніламін, метилпентадециламін, метилоктадециламін, етилбутиламін, етилгептиламін, етилоктиламін, гексилгептиламін, гексилоктиламін, диметиламін, діетиламін, ди-*n*-пропіламін, діізопропіламін, ди-*n*-бутиламін, ди-*n*-аміламін, діізоаміламін, дигексиламін, дигептиламін, діоктиламін, етаноламін, *n*-пропаноламін, ізопропаноламін, *N*, *N*-діетаноламін, *N*-етилпропаноламін, *N*-булетаноламін, аліламін, *n*-бут-2-еніламін, *n*-пент-2-еніламін, 2,3-диметилбут-2-еніламін, дибут-2-еніламін, *n*-гекс-2-еніламін, пропілендіамін, триметиламін, триетиламін, три-*n*-пропіламін, триізопропіламін, три-*n*-бутиламін, триізобутиламін, три-втор-бутиламін, три-*n*-аміламін, метоксиетиламін та етоксietiламін; гетероциклічні аміни, наприклад, піридин, хінолін, ізохінолін, морфолін, піперидин, піролідін, індолін, хінуклідін та азепін; первинні ариламіни, наприклад, аніліни, метоксианіліни, етоксианіліни, *o*-, *m*- та *p*-толуїдини, фенілендіаміни, бензидини, нафтиламіни та *o*-, *m*- і *p*-хлораніліни; але особливо триетиламін, ізопропіламін та діізопропіламін.

В одному варіанті здійснення даного винаходу R^1 являє собою 1-пропініл.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^1 являє собою феніл, необов'язково заміщений одним або двома замісниками R^{15} , наприклад, вибраними з групи, що складається з ціано, хлору й фтору.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^1 являє собою 5- або 6-членний гетероарил, який містить один або два гетероатоми азоту, при цьому вказаний гетероарил необов'язково заміщений одним або двома замісниками R^{15} , наприклад, вибраними з групи, що складається з ціано, хлору й фтору. У переважному варіанті здійснення вказаний гетероарил вибраний із групи, що складається з піридилу, піримідинілу й піразолілу.

В одному варіанті здійснення даного винаходу R^2 переважно являє собою метил.

В одному варіанті здійснення даного винаходу R^3 переважно являє собою метил.

В одному варіанті здійснення даного винаходу R^4 вибраний із групи, що складається з D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8, D9, D10, D11, D12, D13, D14, D15, D16, D17, D18, D19, D20, D21, D22, D23, D24, D25, D26, D27, D28, D29, D30, D31, D32 та D33

В одному варіанті здійснення даного винаходу R^4 переважно вибраний із групи, що складається з D4, D5, D6, D12, D13, D14, D23, D28 та D30.

У більш переважному варіанті здійснення даного винаходу R^4 являє собою D4 або D6.

В одному варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} переважно являє собою C_1 - C_2 алкокси- (наприклад, метокси або етокси).

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} переважно являє собою $-C(=O)C_1$ - C_3 алкіл (наприклад, $-C(=O)$ метил, $-C(=O)$ етил, $-C(=O)$ ізопропіл).

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} являє собою $-C(=O)C_1$ - C_3 галогеналкіл, більш переважно $-C(=O)C_1$ - C_2 фторалкіл, наприклад, $-C(=O)CH_2F$, $-C(=O)CHF_2$, $-C(=O)CF_3$.

В одному варіанті здійснення даного винаходу, R^{4c} являє собою $-S(O)_nC_1$ - C_6 алкіл, зокрема $-S(O)_2$ метил або $-S(O)_2$ етил.

В іншому варіанті здійснення R^{4c} являє собою $-S(O)_nC_1$ - C_6 галогеналкіл, наприклад, $-S(O)_2$ хлорметил.

В іншому варіанті здійснення R^{4c} являє собою $-S(O)_n-(CH_2)_n$ - C_3 - C_6 циклоалкіл, наприклад, $-S(O)_2$ -(CH_2)-с-пропіл.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} являє собою $-C(O)OC_1$ - C_6 алкіл, зокрема $-C(O)$ -О-метил.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} являє собою $-S(O)_nC(R^{11})R^{12}R^{13}$ або $-C(O)C(R^{11})R^{12}R^{13}$, де R^{11} являє собою водень або метил, і $R^{12}R^{13}$ взяті разом являють собою $-CH_2OCH_2-$ (оксетан-3-іл).

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} являє собою $-C(O)-(CH_2)_n$ - C_3 - C_6 циклоалкіл, наприклад, $-C(O)$ -с-пропіл або $-C(O)-(CH_2)$ -с-пропіл.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} являє собою $-C(O)(CR^9R^{10})CN$, наприклад, $-C(O)CH_2CN$, $-C(O)CH(CH_3)CN$ або $-C(O)C(CH_3)_2CN$.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} являє собою $-C(O)(CH_2)_nS(O)_nC_1$ - C_6 алкіл, наприклад, $-C(O)CH_2S(O)_2$ метил.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} являє собою $-C(O)C_1$ - C_3 алкокси C_1 - C_6 алкіл, наприклад, $-C(O)CH_2CH_2-O-CH_3$ або $-C(O)CH(CH_3)-O-CH_3$.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} являє собою $-C(O)NR^5R^6$, зокрема, де R^5 являє собою водень, і R^6 являє собою C_1 - C_6 алкіл, наприклад, трет-бутил.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} являє собою $-C(O)-(CH_2)_n-NR^7C(O)R^8$, наприклад $-C(O)-(CH_2)-NR^7C(O)R^8$ або $-C(O)NR^7C(O)R^8$, наприклад $-C(O)NHC(O)$ -трет-бутил.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} вибраний із групи, що складається з $-$ фенілу, $-C(O)$ -фенілу, $-S(O)_n$ фенілу, де кожний феніл є необов'язково заміщеним, як визначено раніше.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} являє собою гетероциклі, $-C(O)$ -гетероциклі або $-S(O)_n$ -гетероциклі. В іншому варіанті здійснення кожний вищевказаний гетероциклі являє собою ароматичний гетероциклі (тобто гетероарил), більш переважно вибраний із групи, що складається з фуранілу, піролілу, тіофенілу, імідазолілу, піразолілу, оксазолілу, ізоксазолілу, тіазолілу, піранілу, піридилу, піразинілу, піримідинілу, піридазинілу та триазолілу, більш переважно вибраний із групи, що складається з піридилу, піридазинілу, піримідинілу та піразинілу, кожний із яких необов'язково заміщений, як визначено раніше. В іншому варіанті здійснення кожний вищевказаний гетероциклі являє собою частково насичений гетероциклі, більш переважно вибраний із групи, що складається з імідазолінілу, ізоксазолінілу та тіазолінілу, кожний із яких необов'язково заміщений, як визначено раніше. В іншому варіанті здійснення кожний вищевказаний гетероциклі являє собою насичений гетероциклі, більш переважно вибраний із групи, що складається з морфолінілу, тетрагідрофурилу та тетрагідропіранілу, кожний із яких необов'язково заміщений, як визначено раніше.

У переважному варіанті здійснення даного винаходу R^{4c} вибраний із групи, що складається з $-C(=O)C_1$ - C_4 алкілу, $-S(O)_nC_1$ - C_6 алкілу, $-C(O)C_1$ - C_3 алкокси C_1 - C_6 алкілу та $-C(=O)$ фенілу.

В одному варіанті здійснення даного винаходу G вибраний із групи, що складається з водню, C_1 - C_8 алкілу (наприклад, метилу, етилу, н-пропілу, ізопропілу, н-бутилу, трет-бутилу, $-C_2$ - C_8 алкенілу (наприклад, вінілу), C_2 - C_8 алкінілу (наприклад, пропаргілу), $-C(O)C_1$ - C_8 алкілу (більш переважно $-C(O)C_1$ - C_6 алкілу, наприклад, $-C(O)$ ізопропілу та $-C(O)$ трет-бутилу) та $-C(O)-O-C_1$ - C_8 алкілу (більш переважно $-C(O)-O-C_1$ - C_6 алкілу, наприклад, $-C(O)-O$ -метилу). У переважному варіанті здійснення G являє собою водень.

Залежно від природи замісників, сполуки формули (I) можуть існувати в різних ізомерних формах. Якщо G являє собою, наприклад, водень, сполуки формули (I) можуть існувати у різних таутомерних формах.

Даний винахід охоплює всі такі ізомери і таутомери та їх суміші у всіх кількісних співвідношеннях. Крім того, якщо замісники містять подвійні зв'язки, то можуть існувати цис- і транс-ізомери. Ці ізомери також знаходяться у межах обсягу заявлених сполук формули (I). Сполуки формули (I) можуть містити асиметричні центри та можуть бути представлені у вигляді одного енантіомера, пар енантіомерів у будь-якій пропорції або, за наявності більше ніж одного асиметричного центру, містити діастереоізомери в усіх можливих співвідношеннях. Зазвичай один з енантіомерів характеризується підвищеною біологічною активністю, порівняно з іншими варіантами.

Сполуки формули (I) згідно з даним винаходом можна застосовувати окремо як гербіциди, але зазвичай їх складають у гербіцидні композиції із застосуванням допоміжних засобів для складання, таких як носії, розчинники та поверхнево-активні засоби (SFA). Отже, у даному винаході додатково передбачена гербіцидна композиція, що містить гербіцидну сполуку за будь-яким із пунктів формули винаходу та прийнятний з погляду сільського господарства допоміжний засіб для складання. Композиція може бути представлена у формі концентратів, які розбавляють перед застосуванням, хоча також можна одержувати готові до застосування композиції. Кінцеве розбавлення зазвичай здійснюють із використанням води, але його також можна виконувати із застосуванням замість води або додатково до води, наприклад, рідких добрив, поживних мікроелементів, біологічних організмів, масла або розчинників.

Гербіцидні композиції зазвичай містять від 0,1 до 99 % за вагою, зокрема, від 0,1 до 95 % за вагою сполук формули (I) і від 1 до 99,9 % за вагою допоміжного засобу для складання, який переважно включає від 0 до 25 % за вагою поверхнево-активної речовини.

Композиції можна вибрати з низки типів складів, багато з яких відомі з "Посібника з розробки та застосування специфікацій FAO щодо препаратів для захисту рослин" (Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999). Вони включають придатні до розпорошування порошки (DP), розчинні порошки (SP), розчинні у воді гранули (SG), гранули, що диспергуються у воді (WG), змочувані порошки (WP), гранули (GR) (із повільним або швидким вивільненням), розчинні концентрати (SL), рідини, що змішуються з маслом (OL), рідини, застосовувані в дуже малому об'ємі (UL), придатні до емульгування концентрати (EC), концентрати, що диспергуються (DC), емульсії (як типу "масло у воді" (EW), так і типу "вода у маслі" (EO)), мікроемульсії (ME), суспензійні концентрати (SC), аерозолі, капсульні суспензії (CS) та склади для обробки насіння. Вибраний тип складу у будь-якому випадку буде залежати від конкретного передбачуваного призначення і фізичних, хімічних та біологічних властивостей сполуки формули (I).

Порошки, придатні до розпорошування (DP), можна одержувати шляхом змішування сполуки формули (I) з одним або декількома твердими розріджувачами (наприклад, природними глинами, каоліном, пірофілітом, бентонітом, глиноземом, монтморилонітом, кізельгуром, крейдою, видами діатомової землі, фосфатами кальцію, карбонатами кальцію та магнію, сіркою, вапном, тонкодисперсними порошками, тальком та іншими органічними і неорганічними твердими носіями) та механічного подрібнення суміші до тонкодисперсного порошку.

Розчинні порошки (SP) можна одержувати шляхом змішування сполуки формули (I) з однією або декількома розчинними у воді неорганічними солями (такими як бікарбонат натрію, карбонат натрію або сульфат магнію) або з однією або декількома розчинними у воді органічними твердими речовинами (такими як полісахарид) і необов'язково з одним або декількома змочувальними засобами, одним або декількома диспергувальними засобами або сумішшю вказаних засобів для поліпшення диспергованості/розчинності у воді. Потім суміш подрібнюють до тонкодисперсного порошку. Подібні композиції також можна гранулювати з утворенням водорозчинних гранул (SG).

Змочувані порошки (WP) можна одержувати шляхом змішування сполуки формули (I) з одним або декількома твердими розріджувачами або носіями, одним або декількома змочувальними засобами та переважно одним або декількома диспергувальними засобами, а також необов'язково з одним або декількома суспендувальними засобами для полегшення диспергування в рідинах. Потім суміш подрібнюють до тонкодисперсного порошку. Подібні композиції також можна гранулювати з утворенням гранул, що диспергуються у воді (WG).

Гранули (GR) можуть бути утворені або шляхом гранулювання суміші сполуки формули (I) та одного або декількох порошкоподібних твердих розріджувачів або носіїв, або з попередньо утворених порожніх гранул за допомогою абсорбції сполуки формули (I) (або її розчину в придатному засобі) у пористому гранульованому матеріалі (такому як пемза, атапульгітові глини, фулерова земля, кізельгур, види діатомової землі або подрібнені кукурудзяні качани) або за допомогою адсорбції сполуки формули (I) (або її розчину в придатному засобі) на твердому зернистому матеріалі (такому як піски, силікати, мінеральні карбонати, сульфати або фосфати) та сушіння, якщо необхідно. Засоби, які зазвичай застосовують для полегшення абсорбції або адсорбції, включають розчинники (такі як аліфатичні та ароматичні нафтові розчинники, спирти, етери, кетони та естери) та засоби, що сприяють прилипанню (такі як полівінілацетати, полівінілові спирти, декстрини, цукри та рослинні олії). У гранули також можна включати одну або декілька інших добавок (наприклад, емульгувальний засіб, змочувальний засіб або диспергувальний засіб).

Концентрати, що диспергуються (DC), можна одержувати шляхом розчинення сполуки формули (I) у воді або органічному розчиннику, такому як кетон, спирт або гліколевий етер. Ці розчини можуть містити поверхнево-активний засіб (наприклад, для поліпшення розбавлення водою або запобігання кристалізації в резервуарі обприскувача).

Здатні до емульгування концентрати (EC) або емульсії типу "масло у воді" (EW) можна одержувати шляхом розчинення сполуки формули (I) в органічному розчиннику (що необов'язково містить один або декілька змочувальних засобів, один або декілька емульгувальних засобів або суміш указаних

засобів). Придатні органічні розчинники для застосування в ЕС включають ароматичні вуглеводні (такі як алкілбензоли або алкілнафталіни, прикладами яких є SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 і SOLVESSO 200; SOLVESSO являє собою зареєстровану торговельну марку), кетони (такі як циклогексанон або метилциклогексанон) і спирти (такі як бензиловий спирт, фурфуріловий спирт або бутанол), N-алкілпіролідони (такі як N-метилпіролідон або N-октилпіролідон), диметиламід жирних кислот (такі як диметиламід C₈-C₁₀жирної кислоти) та хлоровані вуглеводні. ЕС-продукт може самовільно утворювати емульсію під час додавання у воду з одержанням емульсії, яка має достатню стабільність, що дає змогу наносити її шляхом розпилення за допомогою відповідного обладнання.

Одержання EW включає одержання сполуки формули (I) або у вигляді рідини (якщо вона не є рідиною за кімнатної температури, її можна розплавити за припустимої температури, що становить зазвичай нижче від 70 °C), або в розчині (шляхом розчинення її у відповідному розчиннику), та потім емульгування одержаної рідини або розчину у воді, що містить один або декілька SFA, за умов високого зусилля зсуву з одержанням емульсії. Придатні розчинники для застосування в EW включають рослинні олії, хлоровані вуглеводні (такі як хлорбензоли), ароматичні розчинники (такі як алкілбензоли або алкілнафталіни) та інші відповідні органічні розчинники, які характеризуються низькою розчинністю у воді.

Мікроемульсії (ME) можна одержувати шляхом змішування води із сумішшю одного або декількох розчинників з одним або декількома SFA із самовільним утворенням термодинамічно стабільного ізотропного рідкого складу. Сполука формули (I) спочатку представлена або у воді, або у суміші розчинник/SFA. Придатні розчинники для застосування в ME включають розчинники, що описані в даному документі вище, для застосування в ЕС або в EW. ME може являти собою систему або типу "масло у воді", або типу "вода в маслі" (при цьому система може бути визначена шляхом вимірювань електричної провідності) і може бути придатною для змішування розчинних у воді та розчинних у маслі пестицидів в одному складі. ME є придатною для розбавлення у воді, при цьому вона або залишається у вигляді мікроемульсії, або утворює звичайну емульсію типу "масло у воді".

Суспензійні концентрати (SC) можуть містити водні або неводні суспензії тонкоподрібнених нерозчинних твердих частинок сполуки формули (I). SC можна одержувати шляхом розмелювання в кульовому або бісерному млині твердої сполуки формули (I) у придатному середовищі необов'язково з одним або декількома диспергувальними засобами з одержанням тонкодисперсної суспензії сполуки. У композицію можна включати один або декілька змочувальних засобів, а також можна включати суспендувальний засіб для зниження швидкості осідання частинок. Як альтернатива, сполуку формули (I) можна піддавати сухому розмелюванню та додавати у воду, що містить засоби, описані в даному документі вище, з одержанням необхідного кінцевого продукту.

Аерозольні склади містять сполуку формули (I) та придатний газ-витискувач (наприклад, н-бутан). Сполуку формули (I) також можна розчиняти або диспергувати у придатному середовищі (наприклад, у воді або в рідині, що змішується з водою, такої як н-пропанол) з одержанням композицій для застосування в насосах, що не перебувають під тиском, для обприскування з ручним керуванням.

Капсульні суспензії (CS) можна одержувати аналогічно одержанню складів EW, але з додатковою стадією полімеризації з одержанням водної дисперсії крапель масла, в якій кожна крапля масла інкапсулюється полімерною оболонкою та містить сполуку формули (I) і необов'язково її носій або розріджувач. Полімерну оболонку можна одержати або за допомогою здійснення реакції міжфазної поліконденсації, або за допомогою процедури коацервації. Композиції можуть забезпечувати контрольоване вивільнення сполуки формули (I), і їх можна застосовувати для обробки насіння. Сполука формули (I) також може бути складена у полімерній матриці, що здатна до біорозкладання, із забезпеченням повільного контрольованого вивільнення сполуки.

Композиція може включати одну або декілька добавок для поліпшення біологічної дії композиції, наприклад, шляхом поліпшення змочування, утримання на поверхнях або розподілу по поверхнях; стійкості до змивання дощем з оброблених поверхонь або поглинання чи рухливості сполуки формули (I). Такі добавки включають поверхнево-активні засоби (SFA), добавки для обприскування на основі масел, наприклад, певних мінеральних масел або природних рослинних олій (таких як соєва та рапсова олія), та їхні суміші з іншими допоміжними засобами, що підсилюють біологічну дію (інгредієнтами, які можуть сприяти дії сполуки формули (I) або модифікувати цю дію).

Змочувальні засоби, диспергувальні засоби та емульгувальні засоби можуть являти собою SFA катіонного, аніонного, амфотерного або неіоногенного типу.

Придатні SFA катіонного типу включають сполуки четвертинного амонію (наприклад, бромід цетилтриметиламонію), імідазоліни та солі амінів.

Придатні аніонні SFA включають солі лужних металів і жирних кислот, солі аліфатичних моноестерів сірчаної кислоти (наприклад, лаурилсульфат натрію), солі сульфонованих ароматичних сполук (наприклад, додецилбензолсульфонат натрію, додецилбензолсульфонат кальцію, бутилнафталінсульфонат та суміші діізопропіл- та триізопропілнафталінсульфонатів натрію), етерсульфати, етерсульфати спиртів (наприклад, лаурет-3-сульфат натрію), етеркарбоксилати (наприклад, лаурет-3-карбоксилат натрію), естери фосфорної кислоти (продукти реакції між одним або

декількома жирними спиртами та фосфорною кислотою (переважно моноестери) або пентаоксидом фосфору (переважно діестери), наприклад, під час реакції між лауриловим спиртом і тетрафосфорною кислотою; додатково ці продукти можуть бути етоксильовані), сульфосукцинамат, парафін- або олефісульфонати, таурати та лігносульфонати.

Придатні SFA амфотерного типу включають бетаїни, пропіонати та гліцинати.

Придатні SFA неіоногенного типу включають продукти конденсації алкіленоксидів, таких як етиленоксид, пропіленоксид, бутиленоксид або їхні суміші, із жирними спиртами (такими як олеїловий спирт або цетиловий спирт) або з алкілфенолами (такими як октилфенол, нонілфенол або октилкрезол); неповні естери, одержані з довголанцюгових жирних кислот або ангідридів гекситу; продукти конденсації вказаних неповних естерів з етиленоксидом; блок-співполімери (що містять етиленоксид та пропіленоксид); алканоламіди; естери з простою структурою (наприклад, естери жирної кислоти та поліетиленгліколю); аміноксиди (наприклад, лаурилдиметиламіноксид) та лецитини.

Придатні суспендувальні засоби включають гідрофільні колоїди (такі як полісахариди, полівінілпіролідон або карбоксиметилцелюлоза натрію) та глини, що набухають (такі як бентоніт або атапульгіт).

Гербіцидні сполуки за даним винаходом також можна застосовувати в сумішах з одним або декількома додатковими гербіцидами та/або регуляторами росту рослин. Приклади таких додаткових гербіцидів або регуляторів росту рослин включають ацетохлор, ацифлуорфен (включаючи ацифлуорфен-натрій), аклоніфен, аметрин, амікарбазон, амінопіралід, амініотриазол, атразин, бефлутамід-М, бенсульфурон (включаючи бенсульфурон-метил), бентазон, біциклопірон, біланафос, біспірибак-натрій, бікслозон, бромацил, бромоксиніл, бутахлор, бутафенацил, карфентразон (включаючи карфентразон-етил), клорансулам (включаючи клорансулам-метил), хлоримурон (включаючи хлоримурон-етил), хлортолурон, хлорсульфурон, цинметилін, клацифос, клетодим, клодинафоп (включаючи клодинафоп-пропаргіл), кломазон, клопіралід, циклопіраніл, циклопіриморат, циклосульфамурон, цигалофоп (включаючи цигалофоп-бутил), 2,4-D (включаючи її холінову сіль та 2-етилгексильовий естер), 2,4-DB, десмедифам, дикамбу (включаючи її алюмінієву, амінопропілову, біс-амінопропілметильову, холінову, дихлорпропілову, диглікольамінову, диметиламінову, диметиламонієву, калієву та натрієву солі), диклосулам, дифлуфенікан, дифлуфензопір, диметаклор, диметенамід-П, дибромід диквату, діурон, епірифенацил, еталфлуралін, етофумезат, феноксапроп (включаючи феноксапроп-П-етил), феноксасульфен, фенквінотрион, фентразамід, флазасульфурон, флорасулам, флорпірауксифен (включаючи флорпірауксифен-бензил), флуазифоп (включаючи флуазифоп-П-бутил), флукарбазон (включаючи флукарбазон-натрій), флуфенацет, флуметсулам, флуміоксазин, флуометурон, флупірсульфурон (включаючи флупірсульфурон-метил-натрій), флуороксіпір (включаючи флуороксіпір-метил), фомесафен, форамсульфурон, глюфосинат (включаючи його амонієву сіль), гліфосат (включаючи його діамонієву, ізопропіламонієву та калієву солі), галауксифен (включаючи галауксифен-метил), галоксифоп (включаючи галоксифоп-метил), гексазион, гідантоцидин, імазамокс, імазапек, імазапек, імазетапек, індазифлам, йодосульфурон (включаючи йодосульфурон-метил-натрій), іофенсульфурон (включаючи іофенсульфурон-натрій), іоксиніл, ізопротурон, ізоксафлутол, ланкотрион, МСРА, МСРВ, мекопроп-П, мезосульфурон (включаючи мезосульфурон-метил), мезотрион, метамітрон, метазахлор, метіозолін, метолахлор, метосулам, метрибузин, метсульфурон, напропамід, нікосульфурон, норфлуразон, оксадіазон, оксасульфурон, оксифлуорфен, дихлорид параквату, пендиметалін, пеносулам, фенмедифам, піхлорам, піноксаден, претілахлор, примісульфурон-метил, прометрин, пропаніл, пропаквізафоп, пропірисульфурон, пропізамід, просульфоккарб, просульфурон, піраклоніл, пірафлуфен (включаючи пірафлуфен-етил), пірасульфотол, піридат, пірифталід, піримісульфан, піроксасульфен, піроксулам, квінклорак, квінмерак, квізалофоп (включаючи квізалофоп-П-етил та квізалофоп-П-тефурил), римсульфурон, сафлуфенацил, сетоксидим, симазин, С-метолахлор, сульфентразон, сульфосульфурон, тебутіурон, тефурилтрион, темботрион, тербутилазин, тербутрин, тетфлупіролімет, тіенкарбазон, тифенсульфурон, тіафенацил, толпіралат, топрамезон, тралкоксидим, триафамон, триалат, триасульфурон, трибенурон (включаючи трибенурон-метил), трихлоріп, трифлорисульфурон (включаючи трифлорисульфурон-натрій), трифлудимоксазин, трифлуралін, трифлусульфурон, етиловий естер 3-(2-хлор-4-фтор-5-(3-метил-2,6-діоксо-4-трифторметил-3,6-дигідропіримідин-1(2H)-іл)фені)-5-метил-4,5-дигідроізоксазол-5-карбонової кислоти, 4-гідрокси-1-метокси-5-метил-3-[4-(трифторметил)-2-піридил]імідазолідин-2-он, 4-гідрокси-1,5-диметил-3-[4-(трифторметил)-2-піридил]імідазолідин-2-он, 5-етокси-4-гідрокси-1-метил-3-[4-(трифторметил)-2-піридил]імідазолідин-2-он, 4-гідрокси-1-метил-3-[4-(трифторметил)-2-піридил]імідазолідин-2-он, 4-гідрокси-1,5-диметил-3-[1-метил-5-(трифторметил)піразол-3-іл]імідазолідин-2-он, (4R)-1-(5-трет-бутилізоксазол-3-іл)-4-етокси-5-гідрокси-3-метилімідазолідин-2-он, 3-[2-(3,4-диметоксифеніл)-6-метил-3-оксопіридазин-4-карбоніл]біцикло[3.2.1]октан-2,4-діон, 2-[2-(3,4-диметоксифеніл)-6-метил-3-оксопіридазин-4-карбоніл]-5-метилциклогексан-1,3-діон, 2-[2-(3,4-диметоксифеніл)-6-метил-3-оксопіридазин-4-карбоніл]циклогексан-1,3-діон, 2-[2-(3,4-диметоксифеніл)-6-метил-3-оксопіридазин-4-карбоніл]-5,5-диметилциклогексан-1,3-діон, 6-[2-(3,4-диметоксифеніл)-6-метил-3-оксопіридазин-4-

карбоніл]-2,2,4,4-тетраметилциклогексан-1,3,5-трион, 2-[2-(3,4-диметоксифеніл)-6-метил-3-
оксопіридазин-4-карбоніл]-5-етилциклогексан-1,3-діон, 2-[2-(3,4-диметоксифеніл)-6-метил-3-
оксопіридазин-4-карбоніл]-4,4,6,6-тетраметилциклогексан-1,3-діон, 2-[6-циклопропіл-2-(3,4-
диметоксифеніл)-3-оксопіридазин-4-карбоніл]-5-метилциклогексан-1,3-діон, 3-[6-циклопропіл-2-(3,4-
диметоксифеніл)-3-оксопіридазин-4-карбоніл]біцикло[3.2.1]октан-2,4-діон, 2-[6-циклопропіл-2-(3,4-
диметоксифеніл)-3-оксопіридазин-4-карбоніл]-5,5-диметилциклогексан-1,3-діон, 6-[6-циклопропіл-2-
(3,4-диметоксифеніл)-3-оксопіридазин-4-карбоніл]-2,2,4,4-тетраметилциклогексан-1,3,5-трион, 2-[6-
циклопропіл-2-(3,4-диметоксифеніл)-3-оксопіридазин-4-карбоніл]циклогексан-1,3-діон, 4-[2-(3,4-
диметоксифеніл)-6-метил-3-оксопіридазин-4-карбоніл]-2,2,6,6-тетраметилтетрагідропіран-3,5-діон, 4-
[6-циклопропіл-2-(3,4-диметоксифеніл)-3-оксопіридазин-4-карбоніл]-2,2,6,6-
тетраметилтетрагідропіран-3,5-діон, 4-[6-циклопропіл-2-(3,4-диметоксифеніл)-3-оксопіридазин-4-
карбоніл]-2,2,6,6-тетраметилтетрагідропіран-3,5-діон, 4-аміно-3-хлор-5-фтор-6-(7-фтор-1H-індол-6-
іл)піридин-2-карбонову кислоту (включаючи її агрохімічно прийнятні естери, наприклад, метил-4-аміно-
3-хлор-5-фтор-6-(7-фтор-1H-індол-6-іл)піридин-2-карбоксилат, проп-2-ініл-4-аміно-3-хлор-5-фтор-6-(7-
фтор-1H-індол-6-іл)піридин-2-карбоксилат і ціанометил-4-аміно-3-хлор-5-фтор-6-(7-фтор-1H-індол-6-
іл)піридин-2-карбоксилат), 3-етилсульфаніл-N-(1,3,4-оксадіазол-2-іл)-5-(трифторметил)-
[1,2,4]тріазоло[4,3-а]піридин-8-карбоксамід, 3-(ізопропілсульфанілметил)-N-(5-метил-1,3,4-оксадіазол-
2-іл)-5-(трифторметил)-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]піридин-8-карбоксамід, 3-(ізопропілсульфонілметил)-N-(5-
метил-1,3,4-оксадіазол-2-іл)-5-(трифторметил)-[1,2,4]тріазоло[4,3-а]піридин-8-карбоксамід, 3-
(етилсульфонілметил)-N-(5-метил-1,3,4-оксадіазол-2-іл)-5-(трифторметил)-[1,2,4]тріазоло[4,3-
а]піридин-8-карбоксамід, етил-2-[[3-[[3-хлор-5-фтор-6-[3-метил-2,6-діоксо-4-(трифторметил)піримідин-
1-іл]-2-піридил]оксі]ацетат, 6-хлор-4-(2,7-диметил-1-нафтил)-5-гідрокси-2-метилпіридазин-3-он, 1-[2-
хлор-6-(5-хлорпіримідин-2-іл)оксифеніл]-4,4,4-трифторбутан-1-он і 5-[2-хлор-6-(5-хлорпіримідин-2-
іл)оксифеніл]-3-(дифторметил)ізоксазол.

Змішувані компоненти для сполуки формули (I) також можуть бути представлені у формі естерів або солей, як зазначається, наприклад, у The Pesticide Manual, Sixteenth Edition, British Crop Protection Council, 2012.

Сполуку формули (I) також можна застосовувати в сумішах з іншими агрохімічними засобами, такими як фунгіциди, нематодици або інсектициди, приклади яких наведені в The Pesticide Manual.

Співвідношення в суміші сполуки формули (I) і змішуваного компонента переважно становить від 1: 100 до 1000:1.

Суміші переважно можна застосовувати у вказаних вище складах (у цьому разі "активний інгредієнт" стосується відповідної суміші сполуки формули (I) зі змішуваним компонентом).

Сполуки або суміші за даним винаходом також можна застосовувати в комбінації з одним або декількома антидотами гербіцидів. Приклади таких антидотів включають беноксакор, клоквінтосет (включаючи клоквінтосет-мексил), ципросульфамід, дихлормід, фенхлоразол (включаючи фенхлоразол-етил), фенклорим, флуксофенім, фурилазол, ізоксадифен (включаючи ізоксадифен-етил), мефенпір (включаючи мефенпір-діетил), меткаміфен та оксабетриніл.

Зокрема, переважними є суміші сполуки формули (I) з ципросульфамідом, ізоксадифен-етилом, клоквінтосет-мексилом та/або меткаміфеном.

Антидоти сполуки формули (I) також можуть бути представлені у формі естерів або солей, як зазначається, наприклад, у The Pesticide Manual, 16th Edition (BCPC), 2012. Посилання на клоквінтосет-мексил також стосується його літієвої, натрієвої, калієвої, кальцієвої, магнієвої, алюмінієвої, залізної, амонієвої, четвертинної амонієвої, сульфонієвої або фосфонієвої солі, як розкрито у WO 02/34048.

Переважно співвідношення у суміші сполуки формули (I) та антидоту становить від 100:1 до 1:10, зокрема від 20:1 до 1:1.

Суміші переважно можна застосовувати у вказаних вище складах (у цьому разі вираз "активний інгредієнт" означає відповідну суміш сполуки формули (I) з антидотом).

Крім того, у даному винаході додатково передбачений спосіб контролю бур'янів у місці зростання культурних рослин та бур'янів, при цьому спосіб передбачає застосування щодо місця зростання достатньої для контролю бур'янів кількості композиції згідно з даним винаходом. "Контроль" означає знищення, зменшення чи вповільнення росту або попередження чи зниження проростання. Зазвичай рослинами, що підлягають контролю, є небажані рослини (бур'яни). "Місце зростання" означає територію, на якій рослини зростають або будуть зростати.

Норми застосування сполук формули (I) можуть варіюватися в широких межах і залежать від характеру ґрунту, способу застосування (до або після появи сходів; протравлювання насіння; внесення в борозну для насіння; застосування під час безорної обробки тощо), культурної рослини, бур'яну(бур'янів), що підлягає(підлягають) контролю, переважних кліматичних умов та інших факторів, що визначаються способом застосування, часом застосування та цільовою сільськогосподарською культурою. Сполуки формули (I) відповідно до даного винаходу зазвичай застосовують за норми від 10 до 2000 г/га, зокрема, від 50 до 1000 г/га.

Застосування зазвичай здійснюють шляхом розпилювання композиції, зазвичай за допомогою встановленого на тракторі обприскувача для великих площ, але також можна застосовувати й інші способи, такі як розпорошування (для порошоків), краплинний полив або зрошення.

Корисні рослини, щодо яких можна застосовувати композицію згідно з даним винаходом, включають сільськогосподарські культури, такі як зернові, наприклад, ячмінь і пшениця, бавовник, олійний ріпак, соняшник, маїс, рис, види сої, цукровий буряк, цукрова тростина та дерновий покрив.

Культурні рослини можуть також включати дерева, такі як плодові дерева, пальмові дерева, кокосові пальми або інші горіхоплідні культури. Також включені виткі рослини, такі як виноград, плодові кущі, плодові рослини та овочеві культури.

Слід розуміти, що сільськогосподарські культури також включають такі сільськогосподарські культури, яким надали витривалості щодо гербіцидів або класів гербіцидів (наприклад, ALS-, GS-, EPSPS-, PPO-, ACCаза- та HPPD-інгібіторів) за допомогою традиційних способів селекції або за допомогою генної інженерії. Прикладом сільськогосподарської культури, якій надали витривалості щодо імідазолінонів, наприклад, імазамоксу, за допомогою традиційних способів селекції, є капуста польова Clearfield® (канола). Приклади сільськогосподарських культур, яким надали витривалості щодо гербіцидів за допомогою способів генної інженерії, включають, наприклад, сорти маїсу, стійкі щодо гліфосату та глюфосинату, комерційно доступні під торговельними знаками RoundupReady® і LibertyLink®.

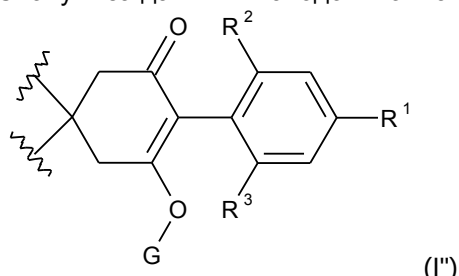
Під сільськогосподарськими культурами також слід розуміти ті, яким за допомогою способів генної інженерії надали стійкості щодо шкідливих комах, наприклад, Bt-маїс (стійкий щодо метелика кукурудзяного), Bt-бавовник (стійкий щодо довгоносика бавовняного), а також різновиди Bt-картоплі (стійкі щодо колорадського жука). Прикладами Bt-маїсу є гібриди Bt-маїсу 176 NK® (Syngenta Seeds). Токсин Bt являє собою білок, який у природі утворюють ґрунтові бактерії *Bacillus thuringiensis*. Приклади токсинів або трансгенних рослин, здатних синтезувати такі токсини, описані в EP-A-451878, EP-A-374753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 та EP-A-427529. Прикладами трансгенних рослин, що містять один або декілька генів, які кодуєть стійкість щодо комах, та експресують один або декілька токсинів, є KnockOut® (маїс), Yield Gard® (маїс), NuCOTIN33B® (бавовник), Bollgard® (бавовник), NewLeaf® (різновиди картоплі), NatureGard® і Protexcta®. Рослинні культури або їхній насіннєвий матеріал можуть бути стійкими щодо гербіцидів і водночас стійкими щодо поїдання комахами (трансгенні об'єкти з "пакетованими" генами). Наприклад, насінина може мати здатність експресувати інсектицидний білок Cry3 та водночас бути витривалою щодо гліфосату.

Також слід розуміти, що сільськогосподарські культури включають ті, які одержані за допомогою традиційних способів селекції або генної інженерії та мають так звані привнесені ознаки (наприклад, поліпшену стабільність під час зберігання, більш високу поживну цінність та поліпшений смак).

Інші корисні рослини включають газонну траву, наприклад, на майданчиках для гольфу, галявинах, у парках і на узбіччях доріг або комерційно вирощувану для газону, та декоративні рослини, такі як квіти або чагарники.

Композиції можна застосовувати для контролю небажаних рослин (узагальнено "бур'янів"). Бур'яни, що підлягають контролю, можуть являти собою як види однодольних рослин, наприклад, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Lolium*, *Monochoria*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria* і *Sorghum*, так і види дводольних рослин, наприклад, *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Conyza*, *Galium*, *Ipomoea*, *Nasturtium*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* і *Xanthium*. Було показано, що сполуки за даним винаходом характеризуються особливо високою активністю щодо деяких видів трав'яних бур'янів, зокрема, *Lolium Perenne*. Бур'яни також можуть включати рослини, які можна вважати культурними рослинами, але які виростають за межами посівної площі ("втікачі") або які виростають із насіння, що залишилося від попереднього посіву іншої сільськогосподарської культури ("рослини-самосіви"). Такі "рослини-самосіви" або "втікачі" можуть бути витривалими щодо деяких інших гербіцидів.

Сполуки за даним винаходом можна одержувати згідно з наступними схемами.



Сполуки формули (I), де G є відмінним від водню, можна одержувати шляхом оброблення сполуки формули (I), де G являє собою водень, реагентом G-Z, де G-Z являє собою алкілувальний засіб, такий

як алкілгалогенід, ацилювальний засіб, такий як хлорангідрид або ангідрид кислоти, сульфонілювальний засіб, такий як сульфонілхлорид, карбамілювальний засіб, такий як карбамоїлхлорид, або карбонізувальний засіб, такий як хлорформіат, із застосуванням відомих способів.

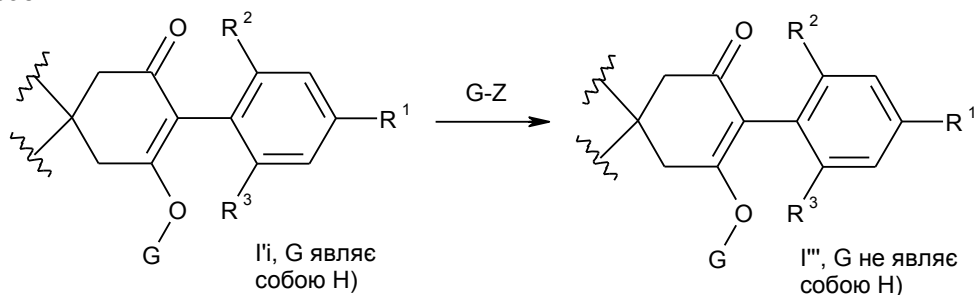


Схема 1

Сполуки формули (I) можна одержувати шляхом здійснення реакції іліду йодонію формули (A), де Ag являє собою необов'язково заміщену фенільну групу, та арилборонової кислоти формули (B) у присутності придатного паладієвого каталізатора, основи та у придатному розчиннику.

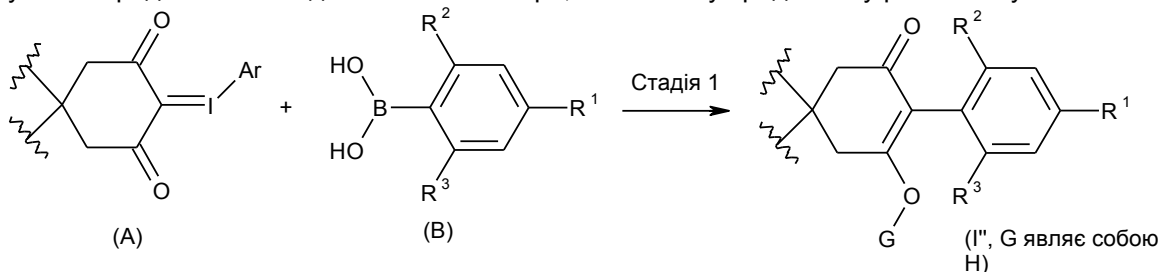


Схема 2

Придатні паладієві каталізатори зазвичай являють собою комплекси паладію(II) або паладію(0), наприклад, дигалогеніди паладію(II), ацетат паладію(II), сульфат паладію(II), дихлорид біс(трифенілфосфін)паладію(II), дихлорид біс(трициклопентилфосфін)паладію(II), дихлорид біс(трициклогексилфосфін)паладію(II), біс(добензиліденацетон)паладій(0) або тетракіс(трифенілфосфін)паладій(0). Паладієвий каталізатор також можна одержувати "in situ" зі сполук паладію(II) або паладію(0) шляхом утворення комплексу з необхідними лігандами шляхом, наприклад, об'єднання солі паладію(II), яка підлягає зв'язуванню в комплекс, наприклад, дихлориду паладію(II) (PdCl_2) або ацетату паладію(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), разом із необхідним лігандом, наприклад, трифенілфосфіном (PPh_3), трициклопентилфосфіном, трициклогексилфосфіном, 2-дициклогексилфосфіно-2',6'-диметоксибіфенілом або 2-дициклогексилфосфіно-2',4',6'-триізопропілбіфенілом, і вибраним розчинником, зі сполукою формули (N), арилбороною кислотою формули (O) та основою. Також придатними є бідентатні ліганди, наприклад, 1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен або 1,2-біс(дифенілфосфіно)етан. Отже, внаслідок нагрівання реакційного середовища комплекс паладію(II) або комплекс паладію(0), необхідний для реакції сполучення C-C, утворюється "in situ", а потім ініціює реакцію сполучення C-C.

Паладієві каталізатори застосовують у кількості від 0,001 до 50 мол. %, переважно у кількості від 0,1 до 15 мол. % у перерахунку на сполуку формули (N). Реакція також може здійснюватися у присутності інших добавок, таких як солі тетрагікламонію, наприклад, бромід тетрабутиламонію. Переважно паладієвий каталізатор являє собою ацетат паладію, основа являє собою гідроксид літію, і розчинник являє собою водний розчин 1,2-диметоксиетану.

Сполуку формули (A) можна одержувати зі сполуки на основі 1,3-діону формули (C) шляхом оброблення реагентом на основі гіпервалентного йоду, таким як (діацетокси)йодбензол або йодозилбензол, та основою, такою як водний розчин карбонату натрію, гідроксиду літію або гідроксиду натрію, у розчиннику, такому як вода або водний розчин спирту, такий як водний розчин етанолу, із застосуванням відомих процедур.

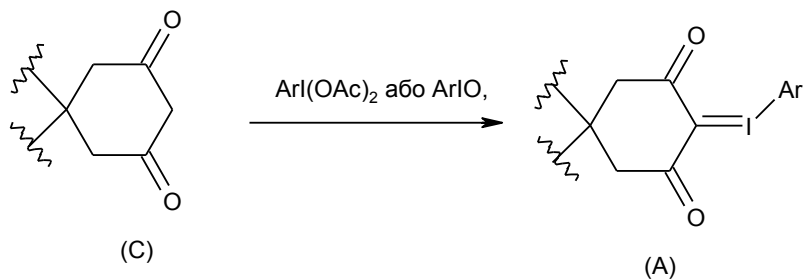


Схема 3

Як альтернатива, групу R^1 можна додавати пізніше у послідовності синтезу шляхом декарбоксилювального пропінілювання (де R^1 являє собою пропін, або альтернативної сполуки Сузукі/Стілле або аналогічної крос-сполуки, де R^1 являє собою феніл або гетероарил), наприклад, як на стадії 2 нижче.

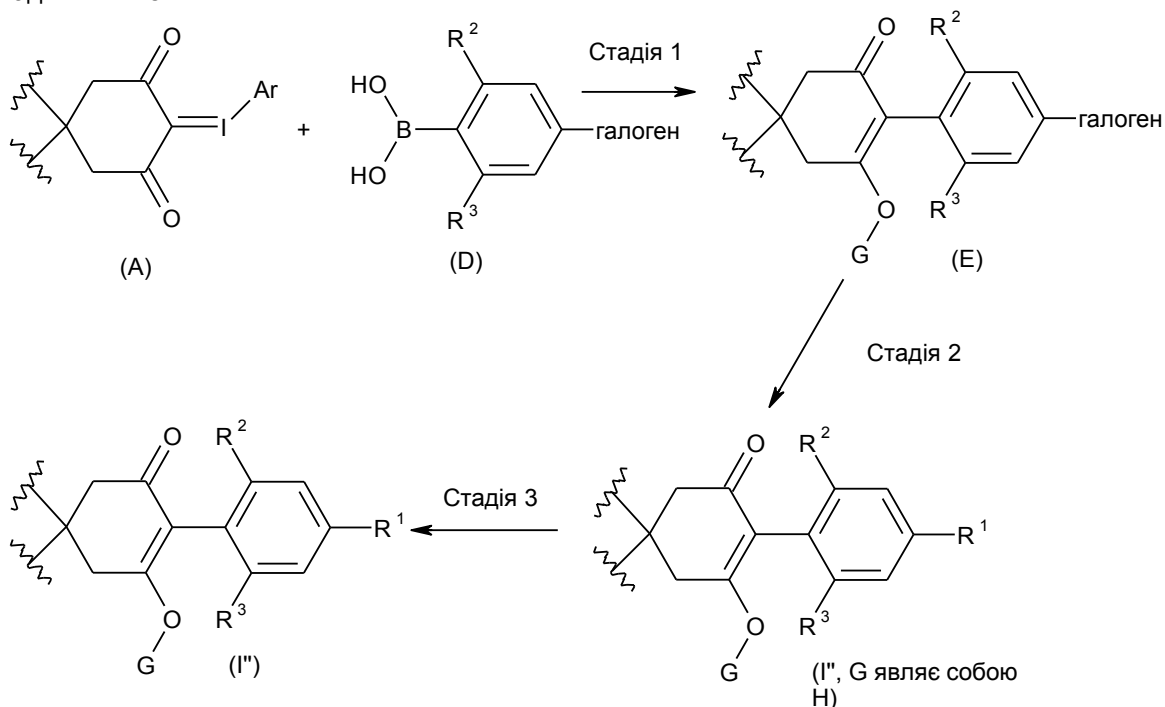
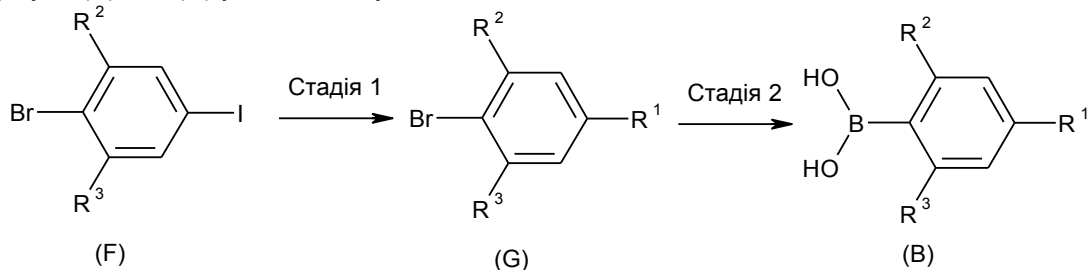


Схема 4

Боронові кислоти можуть бути одержані за допомогою способів, таких як на схемі 5 нижче. Наприклад, сполуку формули (B) або (D) можна одержувати з арилгалогеніду формули (F) або (H) за допомогою відомих способів. Наприклад, арилгалогенід формули (F) або (H) може бути оброблений галогенідом алкіллітію або алкілмагнію в придатному розчиннику, переважно діетиловому етері або тетрагідрофурані, за температури від -80°C до 30°C , і одержаний реагент на основі арилмагнію або ариллітію можна потім вводити в реакцію з триалкілборатом (переважно триметилборатом) з одержанням аридіалкілборонату, який можна гідролізувати з одержанням боронової кислоти формули (B) або (D) у кислотних умовах.



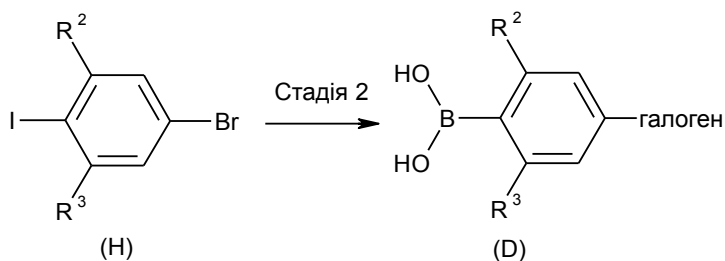


Схема 5

Сполуки формули (I) також можна одержувати за допомогою реакції сполучення з Pb, як показано на схемі нижче, шляхом здійснення реакції сполуки формули (D) з утворенням свинецьорганічного реагенту формули (J) і наступної реакції з 1,3-діоном (C) в умовах, описаних, наприклад, у J. Pinhey, *Pure and Appl. Chem.*, (1996), 68 (4), 819 та в M. Moloney et al., *Tetrahedron Lett.*, (2002), 43, 3407. Придатна триарилбісмутна сполука в умовах, описаних, наприклад, в A. Yu. Fedorov et al., *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, (2005), 54 (11), 2602, та в P. Koech and M. Krische, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004), 126 (17), 5350 і посиланнях у них, може застосовуватись як супутня процедура.

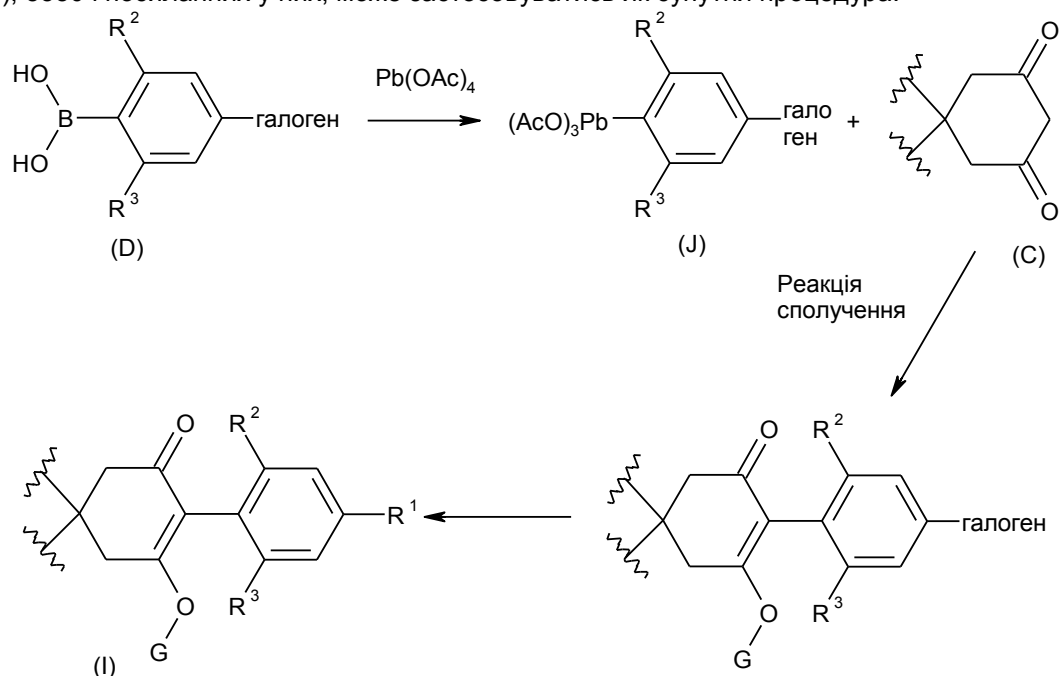


Схема 6

Сполуки типу (I) також можуть бути одержані за допомогою реакції сполучення з паладієм, як показано на схемі нижче, де боронова кислота типу (B) піддається сполученню з прийнятним чином захищеним галогеналкеном типу (K) у реакції сполучення типу Сузукі.

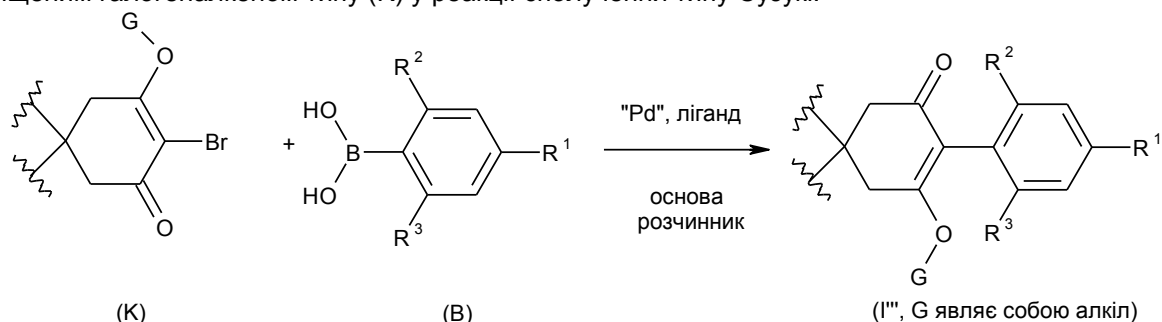


Схема 7

У придатних умовах придатний 1,3-діон може також безпосередньо сполучатися зі сполукою, що містить галоген (наприклад, формули (L)), під час паладієвого каталізу. Пропінілювання або арилування/гетероарилування проміжної сполуки (M), як описано раніше, забезпечує одержання сполук типу (I).

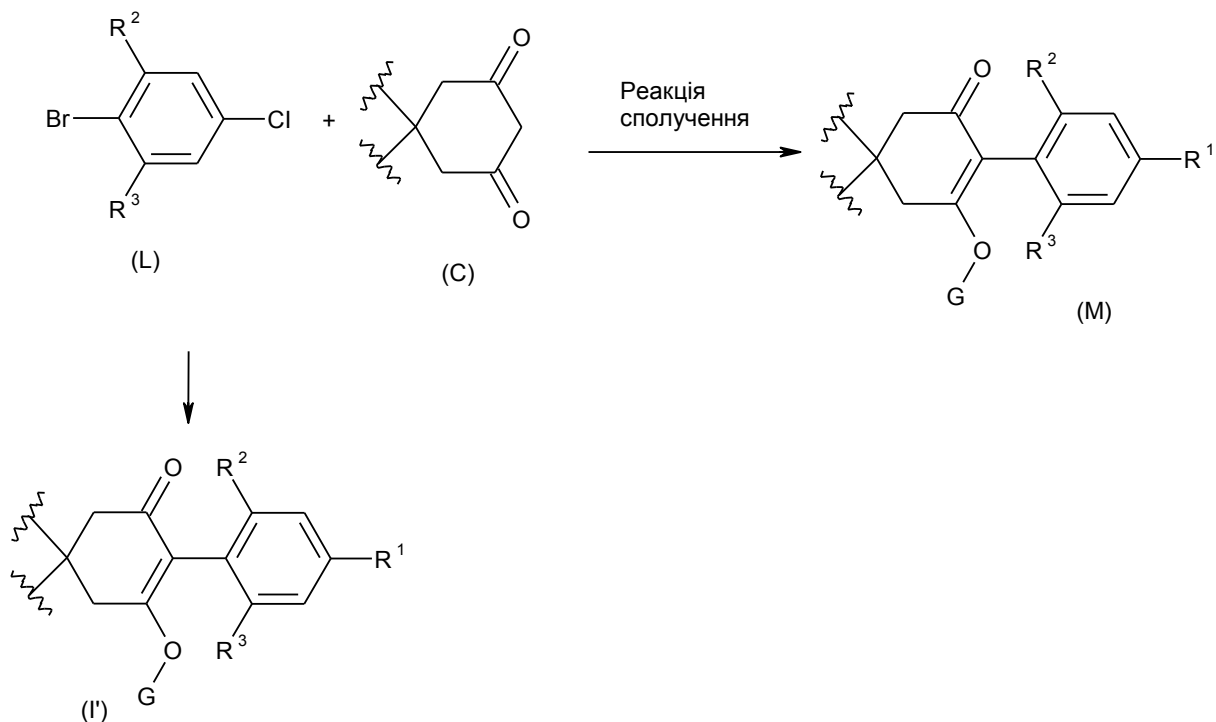
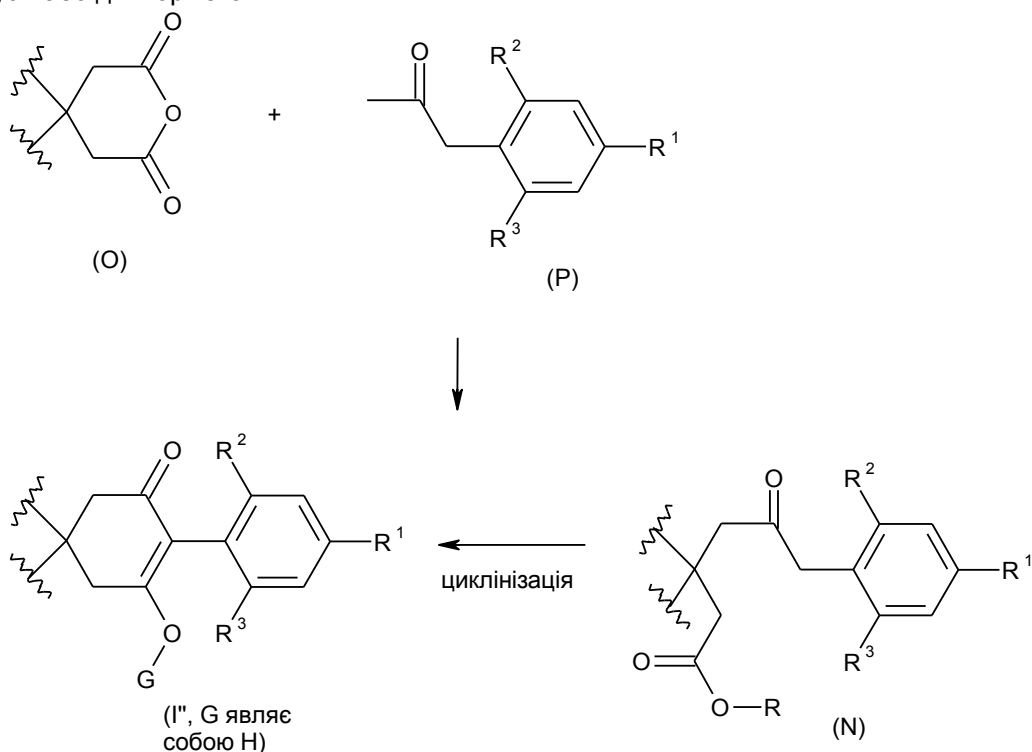


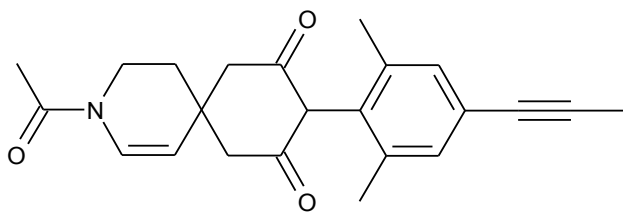
Схема 8

Сполуку формули (I, G=H) можна одержувати шляхом циклізації сполуки формули (N), де R являє собою водень або алкільну групу, переважно в присутності кислоти або основи та необов'язково в присутності придатного розчинника за допомогою способів, аналогічних способам, описаним у Т. Wheeler, US 4209532. Сполуки формули (N) були, зокрема, розроблені як проміжні сполуки в синтезі сполук формули (I). Сполуку формули (N), де R являє собою водень, можна циклізувати в кислотних умовах, переважно в присутності сильної кислоти, такої як сірчана кислота, поліфосфорна кислота або реагент Ітона, необов'язково в присутності придатного розчинника, такого як оцтова кислота, толуол або дихлорметан.

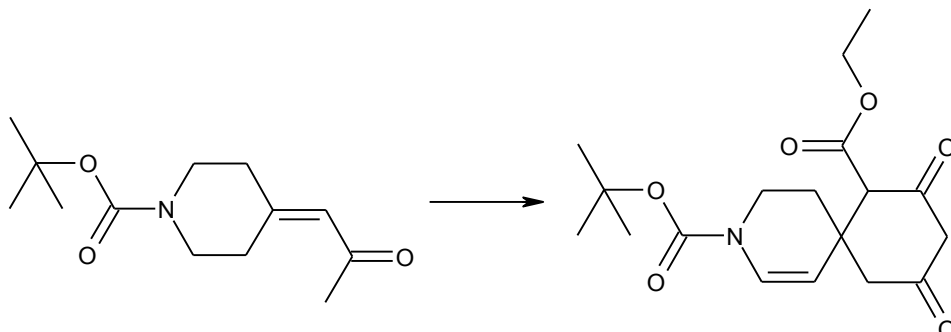


У наступних необмежувальних прикладах представлені конкретні способи синтезу ілюстративних сполук за даним винаходом, указаних у таблицях 1 та 2 нижче.

Приклад 1. 3-Ацетил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-3-азаспіро[5.5]ундец-4-ен-8,10-діон (приклад A1)

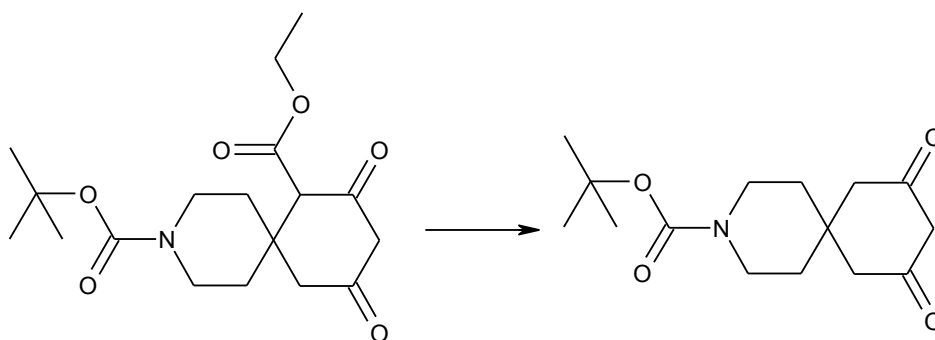


Стадія 1. Синтез О3-трет-бутил-О11-етил-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3,11-дикарбоксилату



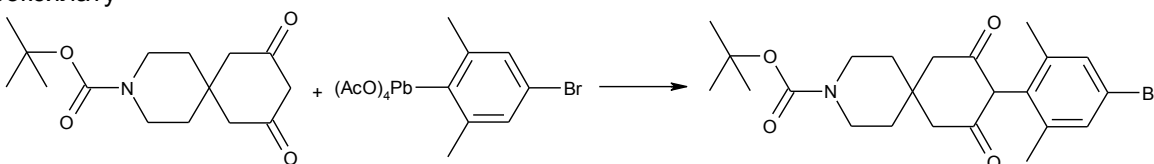
трет-Бутил-4-ацетоніліденпіперидин-1-карбоксилат (12,9 г, 54,0 ммоль) розчиняли в етанолі (100 мл) і додавали діетилпропандіоат (54,12 ммоль). Реакційну суміш обробляли розчином етоксиду натрію, який був одержаний шляхом додавання натрію (54,1 ммоль) в етанол (30 мл) за кімнатної температури. Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 3 годин, потім нагрівали зі зворотним холодильником протягом 1 години. Після охолодження реакційну суміш концентрували in vacuo з одержанням О3-трет-бутил-О11-етил-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3,11-дикарбоксилату у вигляді масла, яке застосовували на наступній стадії без додаткового очищення.

Стадія 2. Синтез трет-бутил-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату



Розчиняли неочищений О3-трет-бутил-О11-етил-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3,11-дикарбоксилат зі стадії 1 у водному розчині NaOH (12 М, 5 мл) і перемішували протягом 5 годин. Реакційну суміш підкислювали до pH 6 шляхом додавання конц. HCl при 0 °C та екстрагували за допомогою EtOAc. Органічні речовини висушували та концентрували in vacuo з одержанням жовтої твердої речовини, в результаті розтирання якої одержували блідо-рожевий порошок трет-бутил-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату. Водний шар додатково підкислювали до pH 2 шляхом додавання конц. HCl та екстрагували за допомогою EtOAc. Органічні речовини висушували та концентрували in vacuo з одержанням блідо-жовтої твердої речовини, в результаті розтирання якої з етером одержували додаткову партію блідо-жовтого порошку трет-бутил-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (3,914 г, 13,91 ммоль). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, тільки кетони 3,51-3,25 (м, 6H), 2,69-2,54 (м, 4H), 1,47-1,43 (м, 9H), 1,44-1,39 (м, 4H).

Стадія 3. Синтез трет-бутил-9-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату

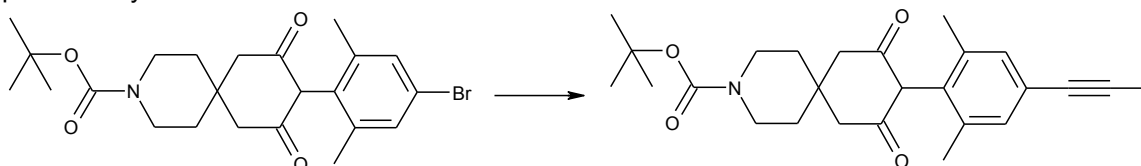


трет-Бутил-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилат (0,5 г, 1,8 ммоль) і DMAP (1,1 г, 8,9 ммоль) розчиняли в хлороформі (20 мл). Реакційну суміш перемішували в атмосфері азоту протягом 10 хвилин і додавали толуол (5 мл) із наступним додаванням [діацетокси-(4-бром-2,6-

диметилфеніл)плюмбіл]ацетату (1,2 г, 2,1 ммоль). Одержану суспензію нагрівали в атмосфері азоту за 75 °С протягом 3 годин і потім забезпечували її охолодження до кімнатної температури. Реакційну суміш обробляли за допомогою 2 М НСІ (50 мл), і під час перемішування утворювався білий осад. Суміш фільтрували, і органічну фазу відокремлювали, і водн. шар екстрагували за допомогою DCM. Об'єднані органічні речовини висушували (MgSO₄), випарювали та очищували за допомогою колонкової флеш-хроматографії (градієнтне елюювання: EtOAc:ізогексан, від 5 до 100 %) з одержанням

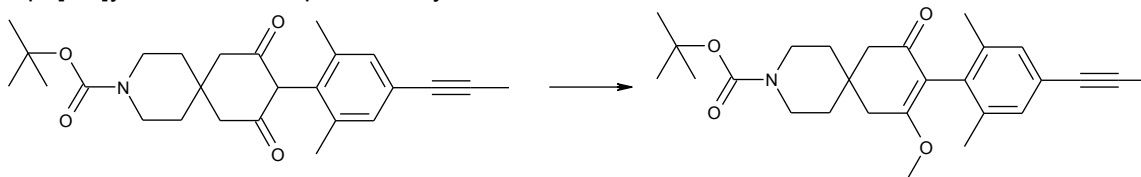
трет-бутил-9-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (0,51 г, 1,1 ммоль). ¹H ЯМР (400 МГц, CD₃OD) 7,25-7,10 (m, 2H), 3,54-3,43 (m, 4H), 2,61-2,52 (m, 4H), 2,05-1,98 (m, 7H), 1,72-1,56 (m, 4H), 1,48-1,39 (m, 9H).

Стадія 4. Синтез трет-бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату



Поміщали 4-дифенілфосфанілбутил(дифеніл)фосфан (32 мг, 0,075 ммоль), дихлорбіс(трифенілфосфін)паладій(II) (26 мг, 0,0373 ммоль) та бут-2-инову кислоту (346 мг, 0,894 ммоль) у флакон для мікрохвильової обробки. Додавали розчин трет-бутил-9-(4-бром-2,6-диметилфеніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (0,346 г, 0,745 ммоль) у DMSO (6 мл/ммоль) із наступним додаванням DBU (0,34 г, 2,24 ммоль) і реакційну суміш нагрівали під дією мікрохвильового випромінювання за 110 °С протягом 45 хвилин. Реакційну суміш розбавляли за допомогою 2 М НСІ та екстрагували за допомогою DCM. Органічні речовини висушували та концентрували in vacuo з одержанням оранжевої смоли, яку очищували за допомогою флеш-хроматографії з одержанням (градієнтне елюювання: від 10 до 100 % EtOAc в ізогексані) трет-бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-інілфеніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (0,193 г, 0,456 ммоль). ¹H ЯМР (400 МГц, CD₃OD) 7,07-6,93 (m, 2H), 3,52-3,45 (m, 4H), 2,62-2,53 (m, 4H), 2,02-1,98 (m, 9H), 1,70-1,60 (m, 4H), 1,51-1,42 (m, 9H).

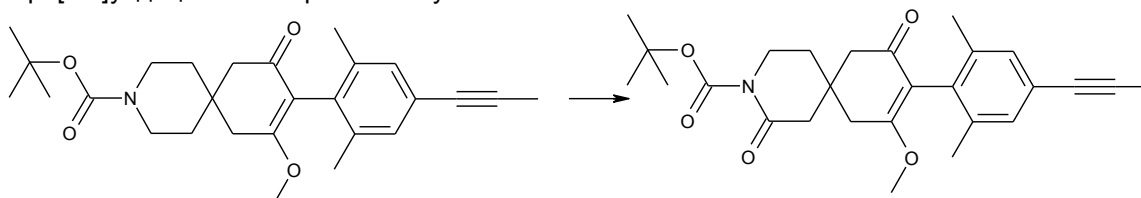
Стадія 5. Синтез трет-бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-8-метокси-10-оксо-3-азаспіро[5.5]ундец-8-ен-3-карбоксилату



трет-Бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилат (0,235 г, 0,555 ммоль) суспендували в ацетоні (10 мл), потім додавали карбонат калію (1,500 екв., 0,832 ммоль) із наступним додаванням йодметану (5 екв., 2,77 ммоль). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 24 годин, потім концентрували на роторному вакуумному випарнику, а потім гасили за допомогою обережного розведення в 2 М НСІ (виділення бульбашок газу) і екстрагували x2 за допомогою EtOAc. Органічні речовини висушували і вакуумували з одержанням оранжевої піни який помаранчевої піни, яку попередньо абсорбували діоксидом кремнію і очищували за допомогою флеш-хроматографії з одержанням трет-бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-8-метокси-10-оксо-3-азаспіро[5.5]ундец-8-ен-3-карбоксилату (0,18 г, 74 %)

¹NMR: ¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃) δ = 7,10-7,02 (m, 2H), 3,64-3,52 (m, 5H), 3,39-3,29 (m, 2H), 2,64-2,47 (m, 4H), 2,02-1,97 (m, 9H), 1,74-1,55 (m, 4H), 1,48-1,39 (m, 9H)

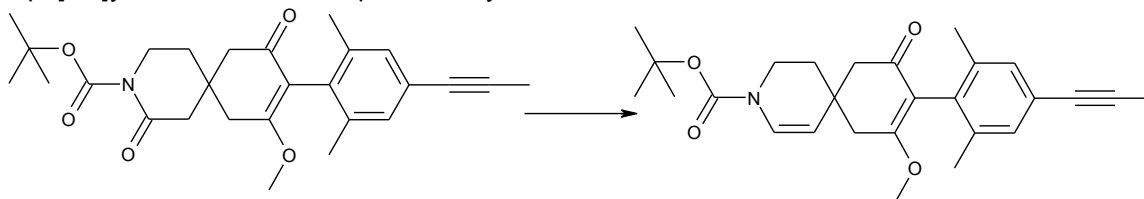
Стадія 6. Синтез трет-бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-8-метокси-4,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундец-8-ен-3-карбоксилату



трет-Бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-8-метокси-10-оксо-3-азаспіро[5.5]ундец-8-ене-3-карбоксилат (0,1800 г, 0,4113 ммоль) поглинали нітрометаном (2 мл) і додавали бісацетоксийодбензол (3 екв., 1,234 ммоль). Реакційну суміш охолоджували до 0 °С і додавали по краплях 2-гідроперокси-2-метил-пропан (4 екв., 1,645 ммоль) із підтриманням температури за рахунок

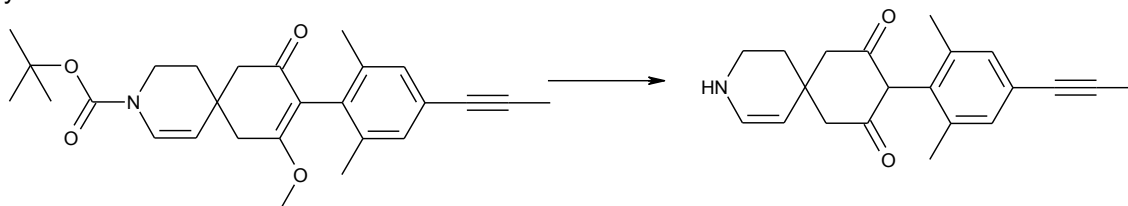
швидкості додавання. Реакційну суміш перемішували протягом 4 годин при 0 °C і потім за кімнатної температури протягом 36 годин, потім гасили за допомогою додавання розчину метабісульфіту натрію, потім екстрагували x2 за допомогою EtOAc. Органічні речовини висушували і вакуумували з одержанням оранжевої піни який помаранчевої піни, яку попередньо абсорбували діоксидом кремнію і очищували за допомогою флеш-хроматографії з одержанням неочищеного трет-бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-8-метокси-10-оксо-3-азаспіро[5.5]ундека-4,8-дієн-3-карбоксилату (0,011 г, 0,024 ммоль). ¹H NMR (400 МГц, CDCl₃) δ = 7,13-6,91 (m, 2H), 3,85-3,60 (m, 2H), 3,56-3,48 (m, 3H), 2,67-2,49 (m, 6H), 2,07-1,98 (m, 9H), 1,57-1,51 (m, 9H), 1,50-1,40 (m, 2H)

Стадія 7. Синтез трет-бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-8-метокси-10-оксо-3-азаспіро[5.5]ундека-4,8-дієн-3-карбоксилату



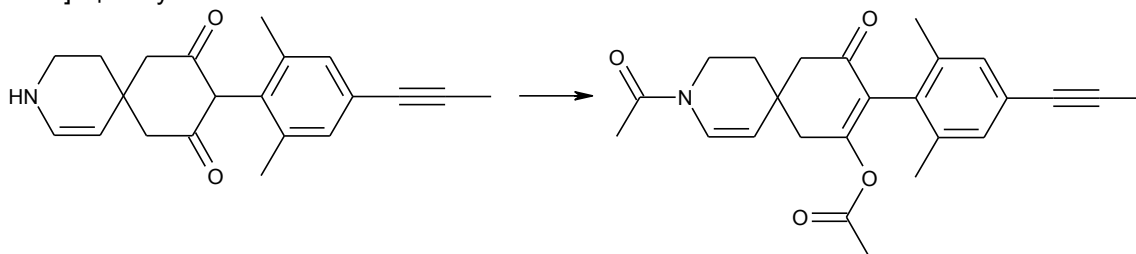
До розчину трет-бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-8-метокси-4,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундека-8-ен-3-карбоксилату (0,230 г, 0,509 ммоль) у безводному толуолі (2,00 мл) при -70 °C додавали супергідрид (1 М в THF) (1 М, 0,560 мл, 0,560 ммоль) по краплях. Після перемішування при -70 °C протягом 30 хвилин додавали N, N-діізопропілетиламін (0,375 г, 2,90 ммоль), 4-диметиламінопіридин (0,00124 г, 0,0102 ммоль) і трифтороцтовий ангідрид (0,128 г, 0,611 ммоль). Суміш нагрівали до кімнатної температури і перемішували протягом 2 год. Додавали воду (4 мл). Органічний шар відділяли і водний шар екстрагували за допомогою EtOAc (x3). Об'єднані органічні речовини промивали сольовим розчином, висушували над Na₂SO₄, фільтрували та концентрували з одержанням неочищеного матеріалу, який очищували за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі із застосуванням суміші EtOAc-гексан як елюента з одержанням необхідного продукту. ¹H NMR (CDCl₃, 400 МГц): δ = 7,18-7,07 (2H), 6,93-6,76 (m, 1H), 4,85-4,80 (m, 1H), 3,61-3,56(5H), 2,70-2,62 (m, 2H), 2,56-2,52 (1H), 2,45-2,41 (1H), 2,03-2,01 (9H), 1,86(2H), 1,49(s, 9H)

Стадія 8. Синтез гідрохлориду 9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-3-азаспіро[5.5]ундека-4-ен-8,10-діону



трет-Бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-8-метокси-10-оксо-3-азаспіро[5.5]ундека-4,8-дієн-3-карбоксилат (400 мг, 0,918 ммоль) перемішували при 0 °C у HCl в діоксані (4 М, 2,30 мл, 9,18 ммоль) протягом 1 год., потім перемішували при к. т. протягом ночі. Реакційну суміш концентрували і розтирали з пентаном, декантували і висушували з одержанням продукту у вигляді зеленуватої твердої речовини, 300 мг. Її застосовували неочищеною на наступній стадії. LCMS (NH₄OAc: CH₃CN): M+N=322

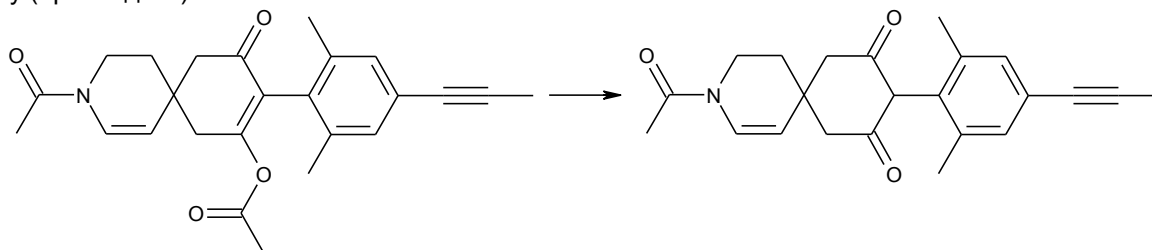
Стадія 9. Синтез [3-ацетил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-10-оксо-3-азаспіро[5.5]ундека-4,8-дієн-8-іл]ацетату



Гідрохлорид 9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-8-гідрокси-3-азаспіро[5.5]ундека-4,8-дієн-10-он (195 мг, 0,545 ммоль) поглинали дихлорметаном (10 мл) і додавали ацетилхлорид (0,156 мл, 2,18 ммоль) при 0 °C із наступним додаванням триетиламіну (0,608 мл, 4,36 ммоль), після чого усі тверді речовини безпосередньо переходили у розчин. Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 1 год. Реакційну суміш розводили за допомогою DCM і промивали водою. Водний шар екстрагували за допомогою DCM (x2). Об'єднані органічні речовини висушували над Na₂SO₄, фільтрували та концентрували з одержанням неочищеного продукту.

LCMS (NH₄OAc: CH₃CN): M+H=406

Стадія 10. Синтез 3-ацетил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-3-азаспіро[5.5]ундец-4-ен-8,10-діону (приклад A1)



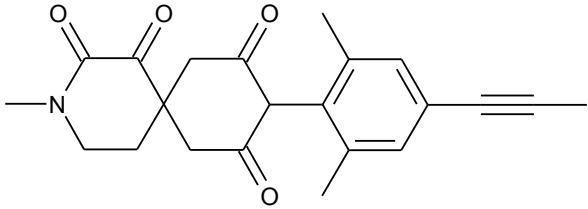
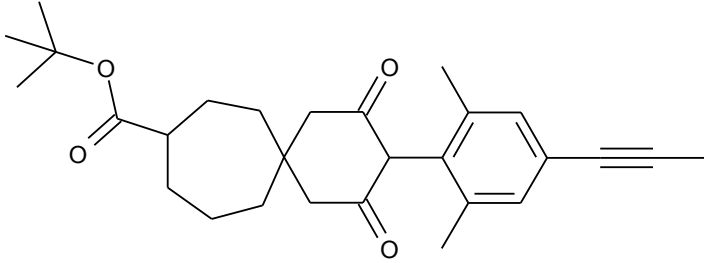
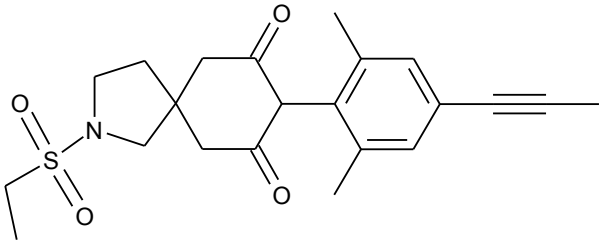
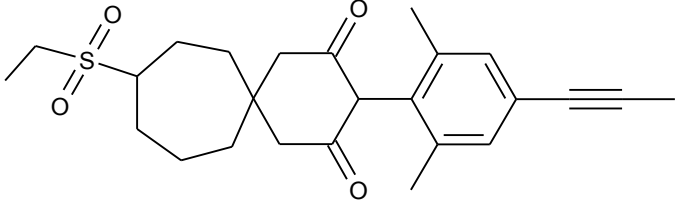
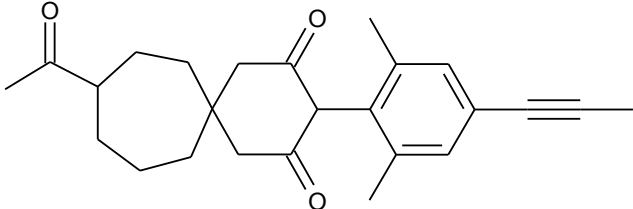
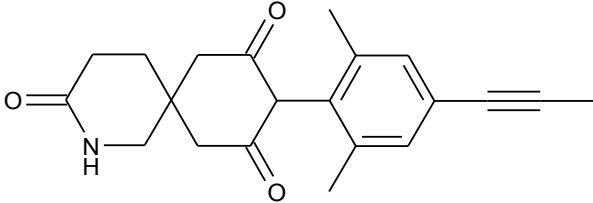
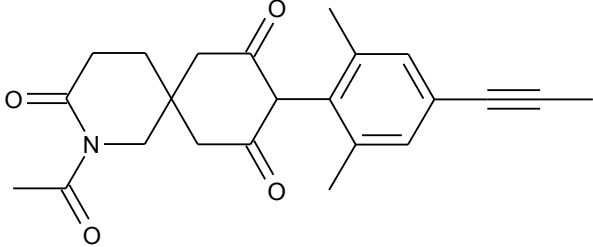
[3-Ацетил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-ініл-феніл)-10-оксо-3-азаспіро[5.5]ундека-4,8-дієн-8-іл]ацетат розчиняли і метанолі (10 мл) і до нього додавали K₂CO₃ (0,181 г, 1,31 ммоль). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 1 год. і потім концентрували і залишок розбавляли водою, промивали за допомогою EtOAc (x2). Об'єднані органічні речовини промивали сольовим розчином. Об'єднані основні водні шари підкислювали за допомогою 1 н. HCl і екстрагували за допомогою EtOAc (x3). Об'єднані органічні речовини висушували над Na₂SO₄, фільтрували та концентрували з одержанням неочищеного матеріалу, який очищували за допомогою препаративної HPLC з одержанням необхідного продукту у вигляді білої твердої речовини (69 мг).

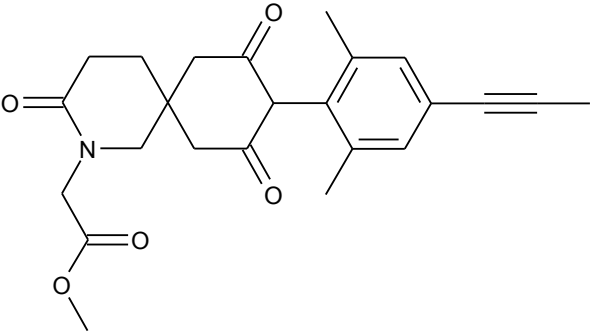
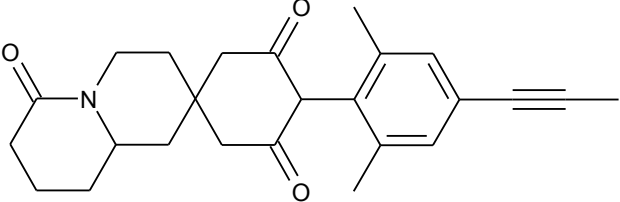
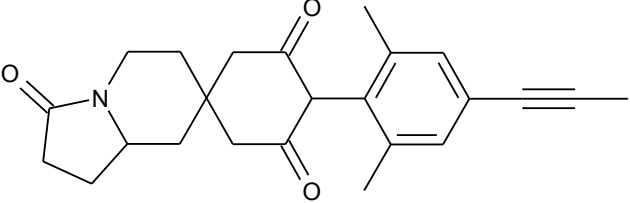
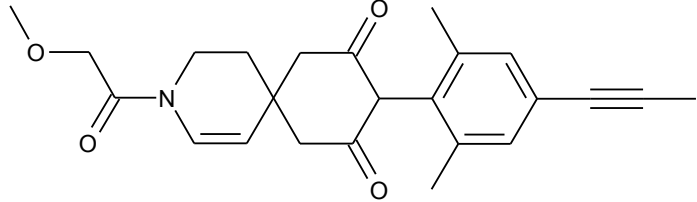
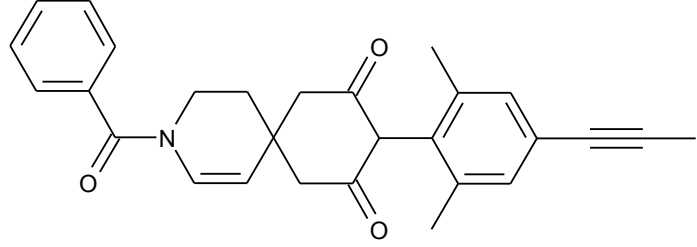
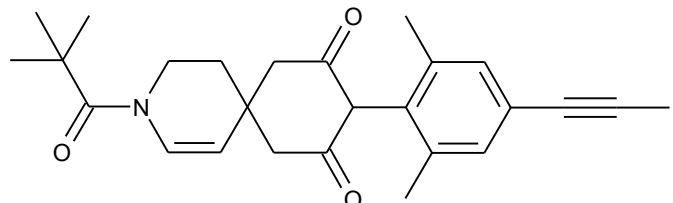
¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,15 (d, 0,4H), 7,03 (s, 2H), 6,79 (d, 0,7H), 5,17-5,10 (m, 1H), 3,74-3,73 (m, 2H), 2,64-2,49 (m, 4H), 2,18 (s, 3H), 2,04-2,03 (6H), 1,99 (m, 4H), 1,90 (t, 1H)

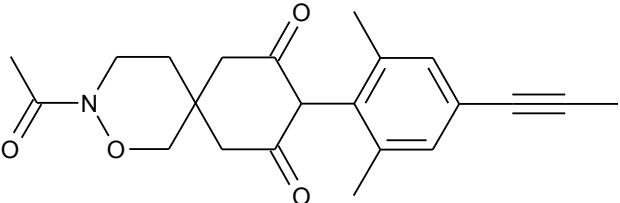
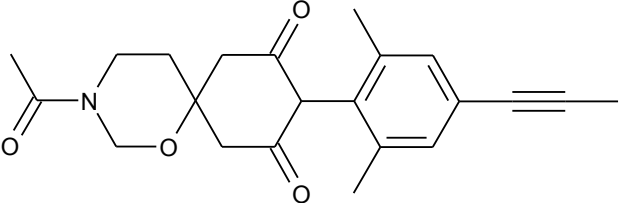
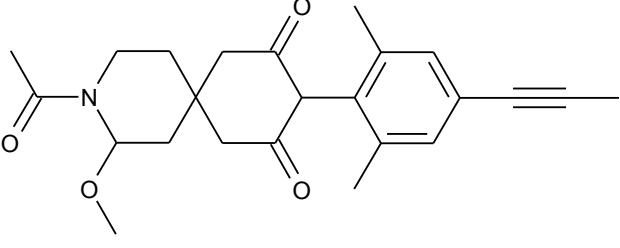
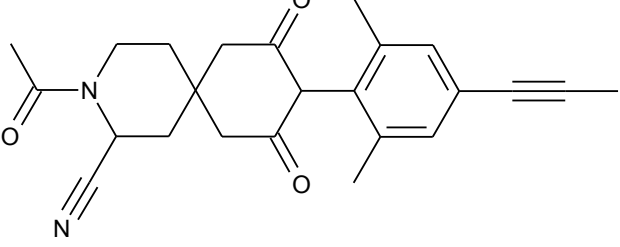
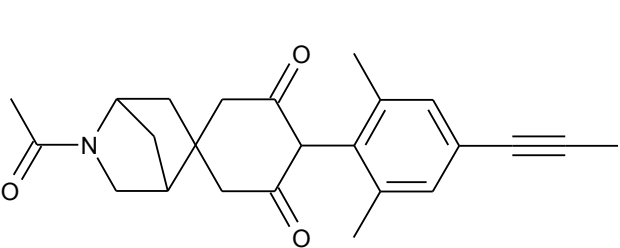
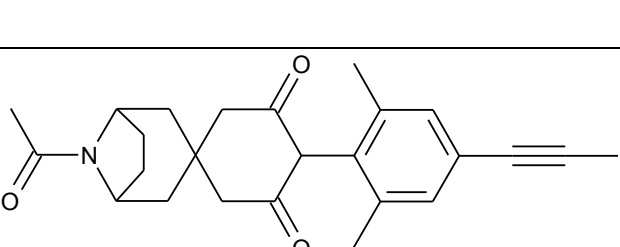
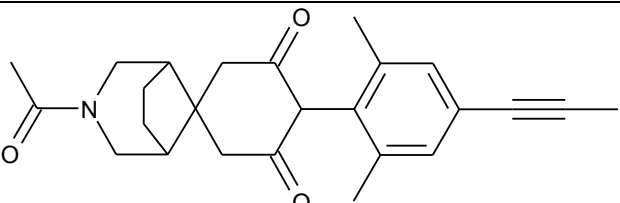
Приклади гербіцидних сполук за даним винаходом.

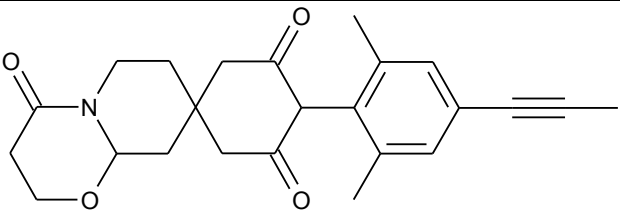
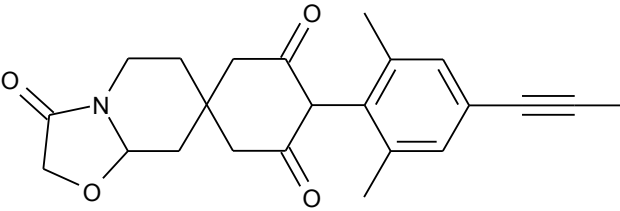
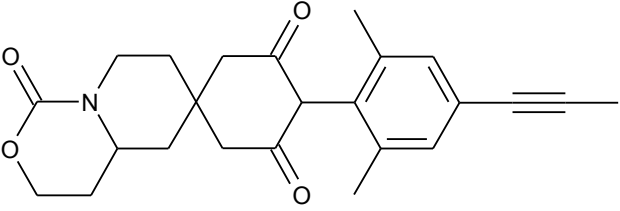
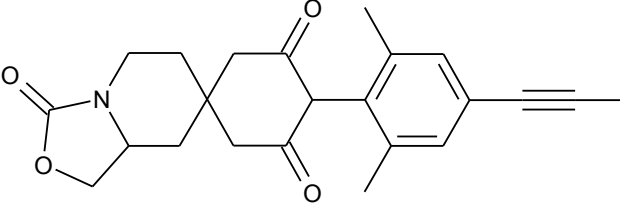
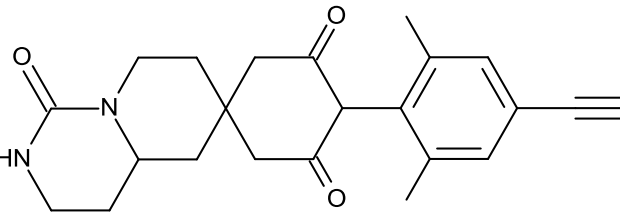
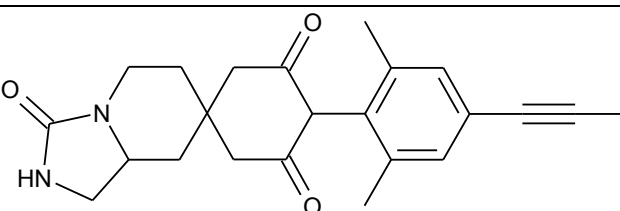
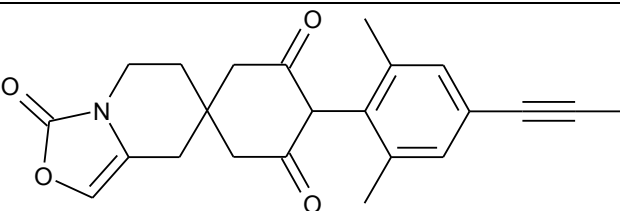
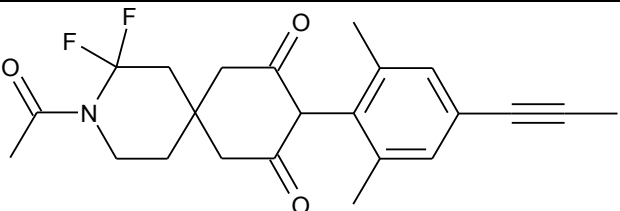
Таблиця 1

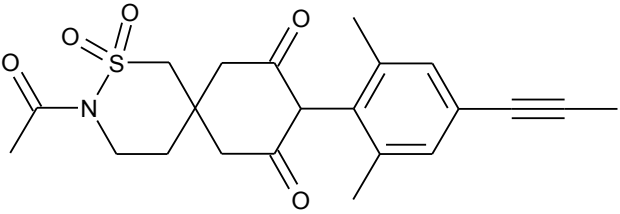
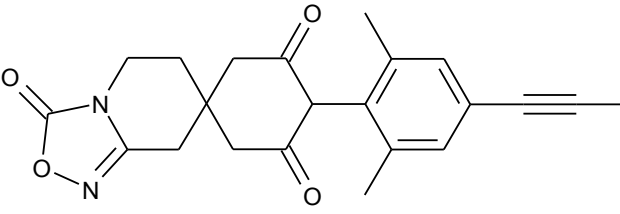
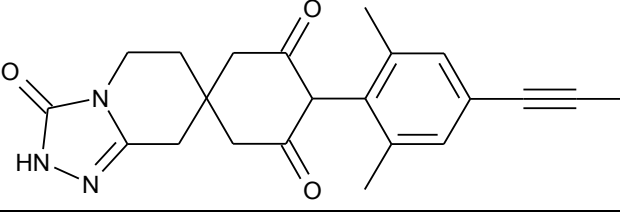
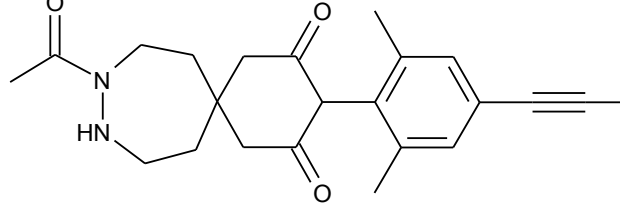
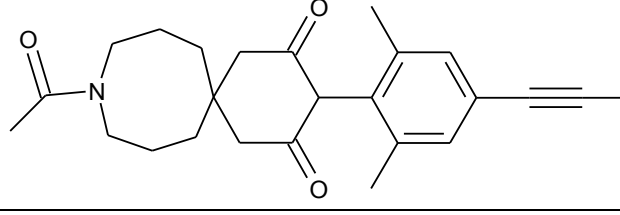
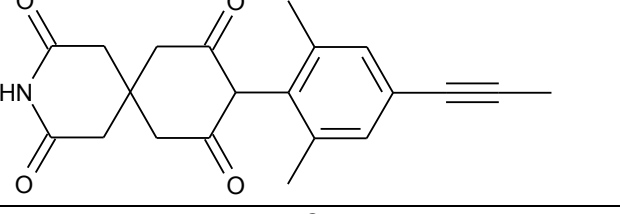
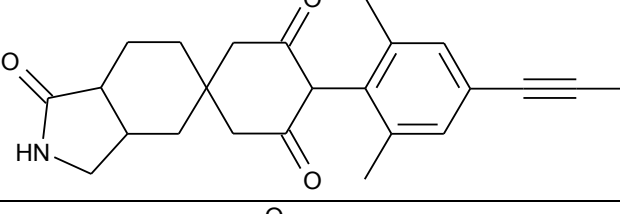
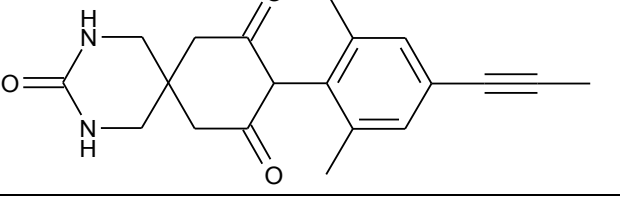
Спол.	Структура	ЯМР
A1		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,15 (d, 0,4H), 7,03 (s, 2H), 6,79 (d, 0,7H), 5,17-5,10 (m, 1H), 3,74-3,73 (m, 2H), 2,64-2,49 (m, 4H), 2,18 (s, 3H), 2,04-2,03 (6H), 1,99 (m, 4H), 1,90 (t, 1H)
A2		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,06-6,98 (m, 2H), 3,43-3,36 (m, 2H), 2,69-2,50 (m, 4H), 2,47-2,33 (m, 2H), 2,06-1,99 (m, 9H), 1,94-1,84 (m, 2H)
A3		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,03-7,01 (2H), 3,65-3,52 (4H), 2,55-2,47 (4H), 2,12-2,03 (6H), 1,99-1,98 (6H), 1,73-1,64 (m, 2H)
A4		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,04 (s, 2H), 3,67 (t, J=7,2 Гц, 2H), 3,57 (t, J=7,2 Гц, 2H), 3,52 (s, 2H), 3,44 (s, 2H), 2,65 (s, 4H), 2,09-1,97 (m, 14H).

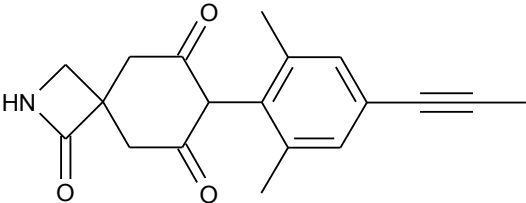
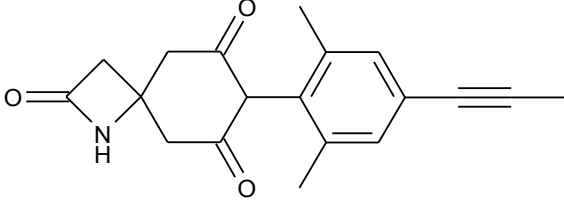
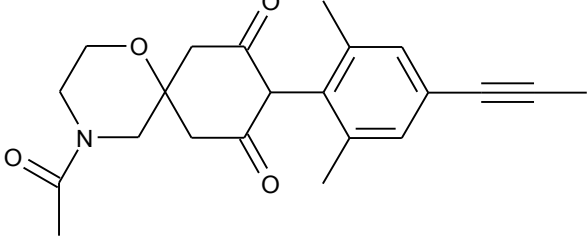
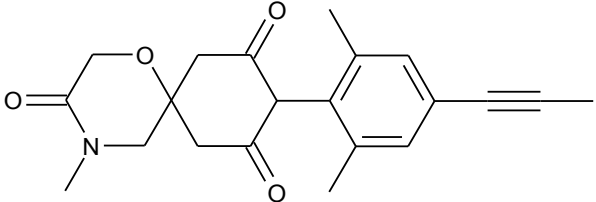
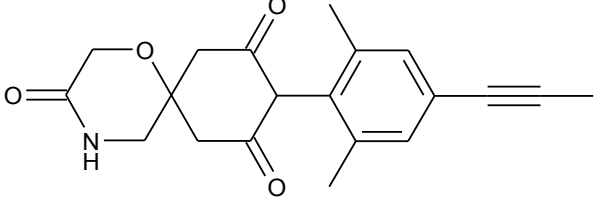
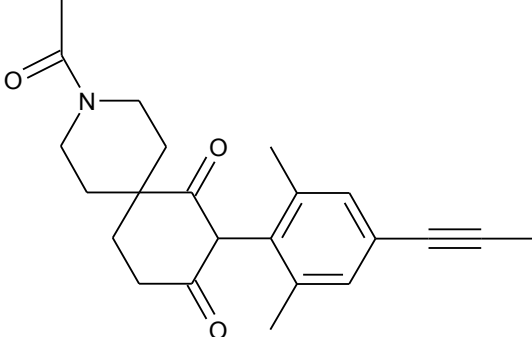
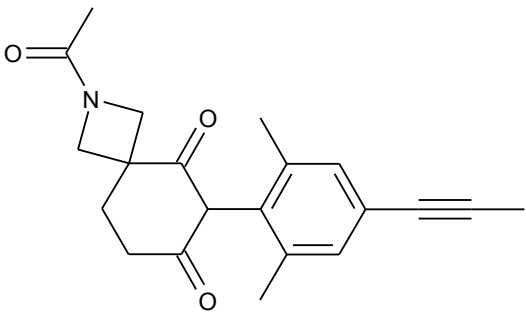
A5		^1H ЯМР (400МГц, Ацетонитрил- D_3) δ = 7,14-7,00 (m, 2H), 3,63-3,55 (m, 2H), 3,05-2,98 (m, 3H), 2,91-2,80 (m, 2H), 2,74-2,64 (m, 2H), 2,17-2,08 (m, 2H), 2,04-2,02 (m, 6H), 2,02-2,00 (m, 3H)
A6		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,03 (s, 2H), 3,50-3,37 (m, 4H), 2,59-2,45 (m, 4H), 2,05-1,97 (m, 9H), 1,88-1,68 (m, 6H), 1,47 (s, 9H).
A7		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,04-7,00 (m, 2H), 3,55-3,49 (m, 2H), 3,35 (s, 2H), 3,15-3,06 (m, 2H), 2,64 (s, 4H), 2,06-1,97 (m, 11H), 1,34 (t, $J=7,4$ Гц, 3H).
A8		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 1H ЯМР (400 МГц, метанол) δ = 7,03 (s, 2H), 3,46-3,37 (m, 4H), 3,06 (q, 2H), 2,58 (s, 4H), 2,04-1,97 (m, 9H), 1,94-1,87 (m, 2H), 1,86-1,76 (m, 4H), 1,30 (t, 3H)
A9		^1H ЯМР (400МГц, Метанол) δ = 7,03 (d, $J=1,6$ Гц, 2H), 3,59-3,50 (m, 4H), 2,61-2,47 (m, 4H), 2,12 (d, $J=2,1$ Гц, 3H), 2,04-1,97 (m, 9H), 1,96-1,69 (m, 6H).
A10		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,03 (S, 2H), 2,64-2,62 (m, 5H), 2,44-2,41 (t, 2H), 2,01-1,98 (10H), 1,95-1,94 (t, 2H)
A11		^1H ЯМР (400МГц, CDCl_3) δ = 7,07 (s, 2H), 5,69 (br s, 1H), 3,43 (d, 1H), 3,31 (d, 1H), 2,79 (s, 2H), 2,64 (s, 2H), 2,50 (t, 2H), 2,07-1,90 (m, 11H), 1,86 (s, 3H)

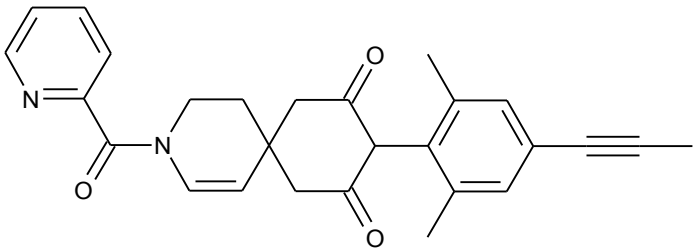
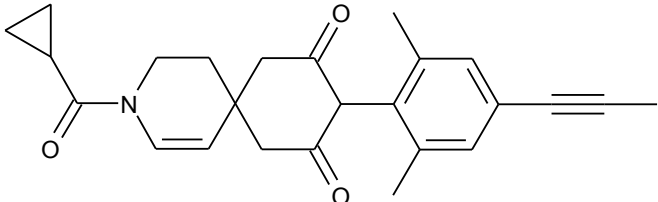
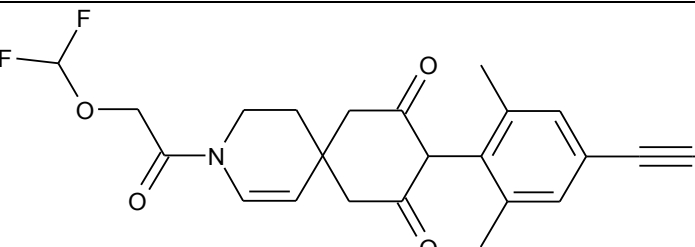
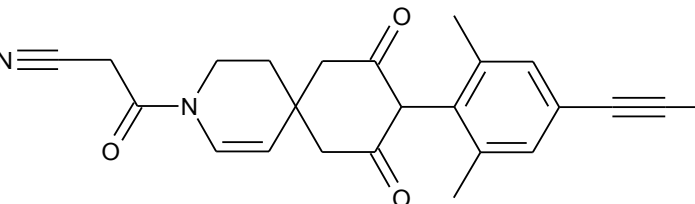
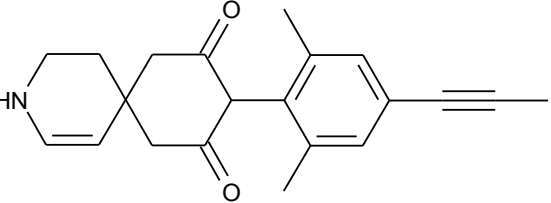
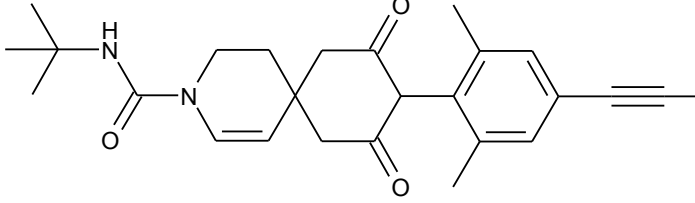
A12		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,02 (s, 2H), 4,14 (s, 2H), 3,71 (s, 3H), 3,45 (s, 2H), 2,65-2,64 (d, 4H), 2,52-2,49 (t, 2H), 2,01-1,95 (m, 11H)
A13		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,02 (s, 2H), 4,58-4,55 (m, 1H), 3,66-3,52 (m, 1H), 2,81-2,67 (m, 3H), 2,43 (s, 2H), 2,67 (s, 2H), 2,35-2,31 (m, 2H), 2,01-1,98 (10H), 1,93 (s, 2H), 1,85-1,82 (m, 1H), 1,71-1,70 (m, 1H), 1,55-1,53 (m, 1H), 1,49-1,46 (m, 2H)
A14		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,01 (s, 2H), 3,97-3,93 (m, 1H), 3,82-3,79 (m, 1H), 2,95 (t, 1H), 2,67 (s, 2H), 2,39-2,35 (m, 4H), 2,26-2,24 (m, 1H), 2,14-2,11 (m, 1H), 2,02-1,92 (10H), 1,64-1,59 (m, 1H), 1,44-1,38 (m, 1H), 1,24 (t, 1H)
A15		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,13 (d, 0,4H), 7,02 (s, 2H), 6,69 (d, 0,6H), 5,22 (d, 0,4H), 5,13 (d, 0,6H), 4,26 (s, 2H), 3,77-3,60 (m, 2H), 3,45-3,37 (m, 3H), 2,63-2,45 (m, 4H), 2,05-1,85 (m, 11H)
A16		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,54-7,49 (m, 5H), 7,28 (br s, 0,3H), 7,02 (s, 2H), 6,52-6,49 (m, 0,7H), 5,36 (br s, 0,3H), 5,05-5,00 (m, 0,7H), 3,89 (br s, 1,5H), 3,66 (br s, 0,5H), 2,69-2,52 (m, 4H), 2,11-1,84 (m, 11H)
A17		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,12 (d, 1H), 7,04 (s, 2H), 5,07 (d, 1H), 3,79-3,73 (m, 2H), 2,58 (q, 4H), 2,06-1,96 (m, 9H), 1,95-1,88 (t, 2H), 1,31 (s, 9H)

A18		-
A19		-
A20		-
A21		-
A22		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,02 (s, 2H), 4,50-4,28 (m, 1H), 3,60-3,56 (m, 1H), 3,43-3,40 (d, 0,4H), 3,20-3,18 (d, 0,6H), 2,74-2,68 (m, 2H), 2,59-2,46 (m, 3H), 2,09-1,96 (m, 12H), 1,90-1,64 (m, 3H), 1,59-1,53 (m, 1H) Присутні ротамери
A23		
A24		

A25		
A26		
A27		
A28		
A29		
A30		
A31		
A32		

A33		
A34		
A35		
A36		
A37		
A38		
A39		
A40		

A41		
A42		
A43		
A44		
A45		
A46		
A47		

A48		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 8,61 (d, 1H), 7,98 (t, 1H), 7,69-7,67 (m, 1H), 7,53 (t, 1H), 7,30 (d, 0,4H), 7,03-7,02 (m, 2H), 6,61 (d, 0,6H), 5,40 (d, 0,4H), 5,03 (d, 0,6H), 3,97-3,89 (m, 1,2H), 3,75-3,68 (m, 0,8H), 2,71-2,49 (m, 4H), 2,10-1,88 (m, 11H) Присутні ротамери
A49		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,19-7,10 (m, 1H), 7,03 (s, 2H), 5,15 (d, 1H), 3,98-3,92 (m, 1H), 3,74-3,67 (m, 1H), 2,63-2,49 (m, 4H), 2,08-1,86 (m, 12H), 0,93-0,88 (m, 4H)
A50		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,15 (d, 0,5H), 7,04 (s, 2H), 6,67 (d, 0,5H), 6,50 (t, 1H), 5,20 (dd, 1H), 4,73-4,72 (m, 2H), 3,96-3,61 (m, 2H), 2,68-2,50 (m, 4H), 2,05-1,88 (m, 11H)
A51		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,12 (d, 0,4H), 7,03 (s, 2H), 6,64 (d, 0,6H), 5,22 (dd, 1H), 3,80-3,63 (m, 2H), 3,32-3,27 (m, 2H), 2,62-2,48 (m, 4H), 2,05-1,87 (m, 11H) Присутні ротамери
A52		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,88 (s, 1H), 7,04-6,96 (m, 2H), 4,55 (s, 1H), 3,72-3,66 (m, 1H), 3,14-3,03 (m, 1H), 2,59-2,38 (m, 4H), 2,06-1,89 (m, 11H)
A53		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,03 (s, 2H), 6,81 (d, 1H), 5,96 (br, 1H), 4,88 (d, 1H), 3,58-3,51 (m, 2H), 2,54 (q, 4H), 2,03 (d, 6H), 1,98 (s, 3H), 1,92-1,87 (m, 2H), 1,35 (s, 9H)

A54		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,02 (s, 2H), 6,79-6,58 (m, 1H), 5,14 (d, 1H), 3,72-3,65 (m, 2H), 2,58 (q, 4H), 2,05-1,92 (m, 11H), 1,24 (s, 9H)
A55		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,03 (s, 2H), 6,59 (d, 1H), 5,02 (d, 1H), 3,65-3,58 (m, 2H), 3,17 (q, 2H), 2,58 (q, 4H), 2,02-1,95 (m, 11H), 1,31 (t, 3H)
A56		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,12 (d, 0,4H), 7,04 (s, 2H), 6,86 (d, 0,6H), 6,54 (t, 1H), 5,39 (d, 0,4H), 5,24 (d, 0,6H), 3,84-3,76 (m, 2H), 2,69-2,50 (m, 4H), 2,07-1,95 (m, 11H)
A57		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 8,69 (d, 1H), 8,20 (d, 1H), 8,03 (t, 1H), 7,67-7,62 (m, 1H), 7,03 (s, 2H), 6,98-6,73 (m, 1H), 5,22 (d, 1H), 3,85-3,79 (m, 2H), 2,59 (q, 4H), 2,05-1,96 (m, 11H)
A58		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,03 (s, 2H), 4,58 (br s, 1H), 4,42-4,17 (m, 1H), 3,70 (br s, 1H), 3,42 (br s, 1H), 2,72 (br s, 2H), 2,52 (d, 1H), 2,37 (d, 1H), 2,11 (s, 3H), 2,01-1,98 (m, 9H), 1,89-1,60 (m, 3H), 1,41-1,12 (m, 3H)
A59		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,03 (s, 2H), 3,79-3,47 (m, 4H), 2,88 (d, 1H), 2,66-2,48 (m, 2H), 2,45-2,37 (m, 1H), 2,10 (s, 3H), 2,07-1,93 (m, 9H), 1,88-1,70 (m, 1H), 1,62-1,45 (m, 2H), 1,06-0,97 (m, 3H)
A60		

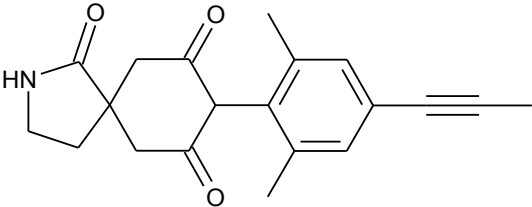
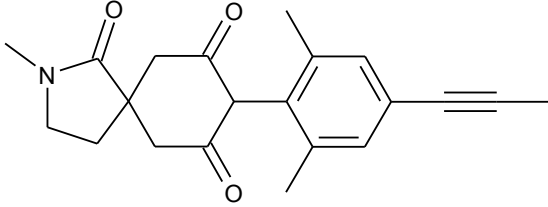
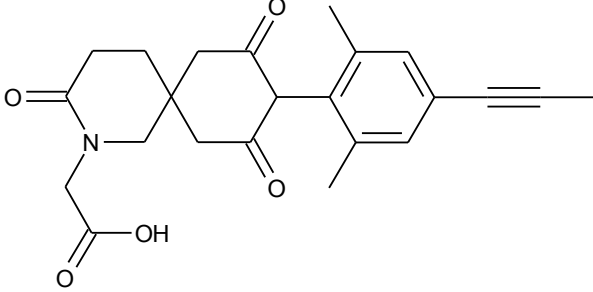
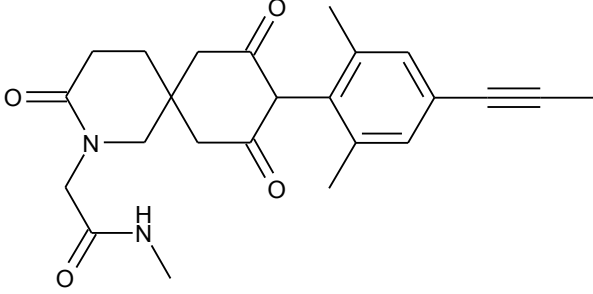
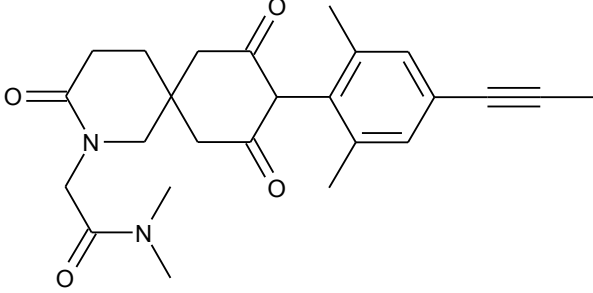
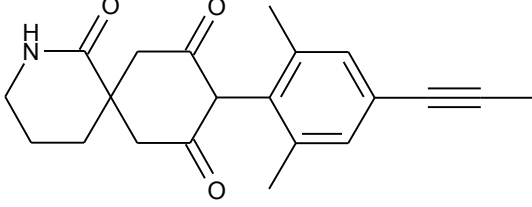
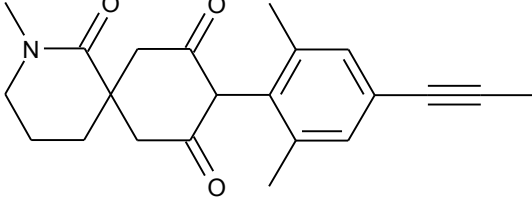
A61		
A62		
A63		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,02 (s, 2H), 4,11 (s, 2H), 3,47 (s, 2H), 2,74-2,60 (m, 4H), 2,51 (t, 2H), 2,04-1,92 (m, 11H)
A64		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,01 (s, 2H), 4,02 (s, 2H), 3,42 (s, 2H), 2,73 (s, 3H), 2,65-2,57 (m, 4H), 2,51 (t, 2H), 2,05-1,94 (m, 11H)
A65		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,00 (s, 2H), 4,24 (s, 2H), 3,41 (s, 2H), 3,03 (s, 3H), 2,93 (s, 3H), 2,65-2,53 (m, 4H), 2,50 (t, 2H), 2,04-1,95 (m, 11H)
A66		
A67		

Таблица 2

Спол.	Структура	ЯМР
P1		^1H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,01 (s, 2H), 3,66-3,45 (m, 4H), 2,75 (d, 2H), 2,66-2,51 (m, 2H), 2,12 (d, 3H), 2,06-1,67 (m, 18H)
P2		^1H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,04-6,95 (m, 2H), 3,87-3,71 (m, 2H), 2,89-2,74 (m, 3H), 2,73-2,60 (m, 3H), 2,52-2,44 (m, 3H), 2,12-2,05 (m, 1H), 2,04-1,99 (m, 9H), 1,99-1,90 (m, 1H), 1,88-1,81 (m, 2H)
P3		^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ) δ = 7,11-7,06 (m, 2H), 3,73-3,56 (m, 7H), 2,91-2,76 (m, 2H), 2,75-2,60 (m, 2H), 2,08-2,02 (m, 14H)

Біологічні приклади

Насіння низки тестованих видів висівали у стандартний ґрунт у горщиках (*Lolium perenne* (LOLPE), *Setaria faberi* (SETFA), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Avena fatua* (AVEFA)). Після культивування протягом одного дня (до появи сходів) або після 8 днів культивування (після появи сходів) у контрольованих умовах у теплиці (за 24/16 °С, день/ніч; 14-годинний світловий період; вологість 65 %) рослини обприскували водним розчином для обприскування, одержаним зі складу з технічним активним інгредієнтом у розчині ацетон/вода (50:50), що містить 0,5 % Tween 20 (поліоксietiленсорбітану монолаурат, CAS RN 9005-64-5). Сполуки застосовували у кількості 250 г/га. Потім тестовані рослини вирощували в теплиці у контрольованих тепличних умовах (за 24/16 °С, день/ніч; 14-годинний світловий період; вологість 65 %) та поливали двічі на добу. Через 13 днів після застосування до і після появи сходів тестовану рослину оцінювали щодо ступеня пошкодження, що було завдане рослині, у відсотках. Значення біологічної активності показані в наступній таблиці за п'ятибальною шкалою (5=80-100 %; 4=60-79 %; 3=40-59 %; 2=20-39 %; 1=0-19 %).

ТАБЛИЦЯ В1

[illegible]

A9	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A11	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5
A12	5	5	5	5	5	2	5	5	3	5
A13	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A14	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A15	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A48	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A49	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A50	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A51	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A53	5	5	5	5	5	5	5	5	2	4
A54	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A55	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A56	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A57	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
A58	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A59	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
P1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
P2	5	5	5	5	5	5	5	Н. Т.	5	5
P3	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5

Н. Т. – не тестували