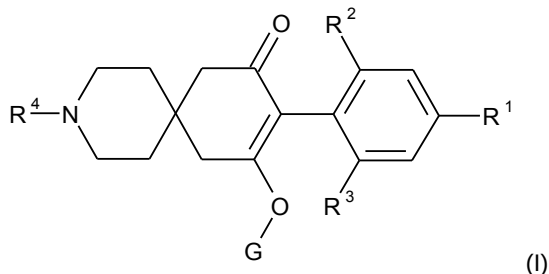


Даний винахід стосується нових гербіцидних циклогександіонових сполук, способів їх одержання, гербіцидних композицій, які містять нові сполуки, та їх застосування для контролю бур'янів.

Гербіцидні циклічні діонові сполуки, заміщені фенілом, який має різноманітні замісники, розкриті, наприклад, у WO 2008/110308. Гербіцидні пропінілфенільні сполуки розкриті у WO2015/197468. Даний винахід стосується нових гербіцидних похідних циклогександіону з поліпшеними властивостями.

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



де

R¹ вибраний із метилу, етилілу, 1-пропілілу, 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 етил або хлор;

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

R⁴ вибраний із групи, що складається з 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-C₃алкокси-C₁-C₆алкілу, -C(O)C₁-C₃алкокси-C₂-C₆алкенілу, -C(O)C₁-C₃алкокси-C₂-C₆алкінілу, -C(O)C₁-C₃алкокси-C₁-C₆галогеналкілу, -C(O)C₁-C₃алкокси-C₃-C₆циклоалкілу, -C(O)OC₁-C₃алкокси-C₁-C₆алкілу, -C(O)C₁-C₃алкокси-C₁-C₆галогеналкілу, -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 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, і де вказані гетероциклільні або фенільні 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 незалежно 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, -C(R⁹R¹⁰)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 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;

R⁹ являє собою водень або метил;

R¹⁰ являє собою водень або метил; або

R⁹ та R¹⁰ разом утворюють -CH₂CH₂-; і

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

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

R¹⁴ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₃алкілу та C₁-C₃алкокси-;

R¹⁵ незалежно вибраний із групи, що складається з C₁-C₄алкілу, C₁-C₄галогеналкілу, ціано та галогену;

R¹⁶ являє собою водень або C₁-C₆алкіл; і

R¹⁷ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, C₃-C₆циклоалкілу, C₁-C₆алкокси-C₁-C₃алкіл-, -C(O)C₁-C₆алкілу, -C(O)OC₁-C₆алкілу та CH₂CN; або

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

R¹⁸ являє собою водень або C₁-C₆алкіл;

R¹⁹ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, C₁-C₆алкокси, C₃-C₆циклоалкілу, 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-C₁-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-C₁-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; і

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-C₁-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), n-пропіл (n-Pr), ізопропіл (i-Pr), n-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, C₁-С₆галогеналкіл) 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 та 2,2,2-трихлоретил, гептафтор-n-пропіл та перфтор-n-гексил.

Алкоксигрупи (наприклад, C₁-С₄алкокси-) являють собою, наприклад, метокси, етокси, пропокси, ізопропокси, n-бутокси, ізобутокси, втор-бутокси або трет-бутокси, переважно метокси та етокси.

Алкоксиалкільні групи (наприклад, C₁-С₆алкокси-C₁-С₃алкіл-) включають, наприклад, метоксиметил, метоксиетил, етоксиметил, етоксиетил, n-пропоксиметил, n-пропоксиетил, ізопропоксиметил або ізопропоксиетил.

Циклоалкільні групи (наприклад, C₃-С₆циклоалкіл-) включають, наприклад, циклопропіл (с-пропіл, с-Pr), циклобутил (с-бутил, с-Bu), циклопентил (с-пентил) та циклогексил (с-гексил) і можуть бути заміщеними або незаміщеними, як вказано.

C₁-С₆алкіл-S- (алкілтіо) являє собою, наприклад, метилтіо, етилтіо, пропілтіо, ізопропілтіо, n-бутилтіо, ізобутилтіо, втор-бутилтіо або трет-бутилтіо, переважно метилтіо або етилтіо.

C₁-С₆алкіл-S(O)- (алкілсульфініл) являє собою, наприклад, метилсульфініл, етилсульфініл, пропілсульфініл, ізопропілсульфініл, n-бутилсульфініл, ізобутилсульфініл, втор-бутилсульфініл або трет-бутилсульфініл, переважно метилсульфініл або етилсульфініл.

C₁-С₆алкіл-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 прийнятних 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 солеутворювачів окремо 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 C₁-C₁₈алкіламіни, C₁-C₄гідроксиалкіламіни та C₂-C₄алкоксиалкіламіни, наприклад, метиламін, етиламін, н-пропіламін, ізопропіламін, чотири ізомери бутиламіну, н-аміламін, ізоаміламін, гексиламін, гептиламін, октиламін, ноніламін, дециламін, пентадециламін, гексадециламін, гептадециламін, октадециламін, метилетиламін, метилізопропіламін, метилгексиламін, метилноніламін, метилпентадециламін, метилоктадециламін, етилбутиламін, етилгептиламін, етилоктиламін, гексилгептиламін, гексилноктиламін, диметиламін, діетиламін, ди-н-пропіламін, діізопропіламін, ди-н-бутиламін, ди-н-аміламін, діізоаміламін, дигексиламін, дигептиламін, діоктиламін, етаноламін, н-пропаноламін, ізопропаноламін, N,N-діетаноламін, N-етилпропаноламін, N-бутилетаноламін, аліламін, н-бут-2-еніламін, н-пент-2-еніламін, 2,3-диметилбут-2-еніламін, дибут-2-еніламін, н-гекс-2-еніламін, пропілендіамін, триметиламін, триетиламін, три-н-пропіламін, триізопропіламін, три-н-бутиламін, триізобутиламін, три-втор-бутиламін, три-н-аміламін, метоксиетиламін та етоксиетиламін; гетероциклічні аміни, наприклад, піридин, хінолін, ізохінолін, морфолін, піперидин, піролідін, індолін, хінуклідин та азеплін; первинні ариламіни, наприклад, аніліни, метоксианіліни, етоксианіліни, о-, м- і п-толуїдини, фенілендіаміни, бензидини, нафтиламіни та о-, м- і п-хлораніліни; але особливо триетиламін, ізопропіламін та діізопропіламін.

В одному варіанті здійснення даного винаходу R¹ являє собою 1-пропініл.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R¹ являє собою феніл, необов'язково заміщений одним або двома замісниками R¹⁵, наприклад, вибраними з групи, що складається з ціано, хлору й фтору.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R¹ 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 R¹⁵, 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 R² переважно являє собою хлор.

В одному варіанті здійснення даного винаходу R³ являє собою метокси.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R³ являє собою хлор.

В одному варіанті здійснення даного винаходу R⁴ являє собою C₁-C₂алкокси- (наприклад, метокси або етокси).

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R⁴ являє собою -C(=O)C₁-C₃алкіл (наприклад, -C(=O)метил, -C(=O)етил, -C(=O)ізопропіл).

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R⁴ являє собою -C(=O)C₁-C₃галогеналкіл, більш переважно -C(=O)C₁-C₂фторалкіл (наприклад, -C(=O)CH₂F, -C(=O)CHF₂, -C(=O)CF₃).

В одному варіанті здійснення даного винаходу R⁴ являє собою -S(O)_nC₁-C₆алкіл, зокрема -S(O)₂метил або -S(O)₂етил.

В іншому варіанті здійснення R⁴ являє собою -S(O)_nC₁-C₆галогеналкіл, наприклад, -S(O)₂хлорметил.

В іншому варіанті здійснення R⁴ являє собою -S(O)_n-(CH₂)_n-C₃-C₆циклоалкіл, наприклад, -S(O)₂-(CH₂)-с-пропіл.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R⁴ являє собою -C(O)OC₁-C₆алкіл, зокрема -C(O)-O-метил.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R⁴ являє собою -S(O)_nC(R¹¹)R¹²R¹³ або -C(O)C(R¹¹)R¹²R¹³, де R¹¹ являє собою водень або метил, і R¹² та R¹³, взяті разом, являють собою -CH₂OCH₂- (оксетан-3-іл).

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R⁴ являє собою -C(O)-(CH₂)_n-C₃-C₆циклоалкіл, наприклад, -C(O)-с-пропіл або -C(O)-(CH₂)-с-пропіл.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R⁴ являє собою -C(O)(CR⁹R¹⁰)CN, наприклад, -C(O)CH₂CN, -C(O)CH(CH₃)CN або -C(O)C(CH₃)₂CN.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R⁴ являє собою -C(O)(CH₂)_nS(O)_nC₁-C₆алкіл, наприклад, -C(O)CH₂S(O)₂метил.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R⁴ являє собою -C(O)C₁-C₃алкокси-C₁-C₆алкіл, наприклад, -C(O)CH₂CH₂-O-CH₃ або -C(O)CH(CH₃)-O-CH₃.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R⁴ являє собою -C(O)NR⁵R⁶, зокрема, де R⁵ являє собою водень, і R⁶ являє собою C₁-C₆алкіл, наприклад, трет-бутил.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R⁴ являє собою -C(O)-(CH₂)_n-NR⁷C(O)R⁸, наприклад, -C(O)-(CH₂)-NR⁷C(O)R⁸ або -C(O)NR⁷C(O)R⁸, наприклад, -C(O)NHC(O)-трет-бутил.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R⁴ вибраний із групи, що складається з -фенілу, -C(O)-фенілу, -S(O)_nфенілу, де кожний феніл є необов'язково заміщеним, як визначено раніше.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу R⁴ являє собою гетероцикліл, -C(O)-гетероцикліл або -S(O)_n-гетероцикліл. В іншому варіанті здійснення кожний вищевказаний гетероцикліл являє собою ароматичний гетероцикліл (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, кожен з яких є необов'язково заміщеним, як визначено раніше. В іншому варіанті здійснення кожний вищевказаний гетероцикліл являє собою частково насичений гетероцикліл, більш переважно вибраний із групи, що складається з імідазолінілу, ізоксазолінілу та тіазолінілу, кожен з яких є необов'язково заміщеним, як визначено раніше. В іншому варіанті здійснення кожний вищевказаний гетероцикліл являє собою насичений гетероцикліл, більш переважно вибраний із групи, що складається з морфолінілу, тетрагідрофурилу та тетрагідропіранілу, кожен з яких є необов'язково заміщеним, як визначено раніше.

В одному варіанті здійснення даного винаходу G вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₈алкілу (наприклад, метилу, етилу, n-пропілу, ізопропілу, n-бутилу, трет-бутилу, -C₂-C₈алкенілу (наприклад, вінілу), C₂-C₈алкінілу (наприклад, пропаргілу), -C(O)C₁-C₈алкілу (більш переважно -C(O)C₁-C₆алкілу, наприклад, -C(O)ізопропілу та -C(O)трет-бутилу) та -C(O)-O-C₁-C₈алкілу (більш переважно -C(O)-O-C₁-C₆алкілу, 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 перебувають у межах обсягу заявлених сполук формули (I). Сполуки формули (I) можуть містити асиметричні центри та можуть бути представлені у вигляді одного енантіомеру, 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) відповідно до даного винаходу 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, яка 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 розводять перед застосуванням, хоча також можна одержувати готові до застосування композиції. Кінцеве розведення 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 Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999. Вони включають розпорошувані порошки (DP), розчинні порошки (SP), водорозчинні 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 надмалому об'ємі (UL), емульговані концентрати (EC), дисперговані концентрати (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).

Розпорошувані порошки (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 магнею, 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 водорозчинними неорганічними солями (такими як бікарбонат натрію, карбонат натрію або сульфат магнею) або з однією або декількома водорозчинними 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).

Дисперговані концентрати (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 розведення водою або запобігання кристалізації в резервуарі обприскувача).

Емульговані концентрати (EC) або емульсії типу "масло у воді" (EW) можна одержувати шляхом розчинення сполуки формули (I) в органічному розчиннику (який 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 емульгуватися під час додавання у воду з одержанням емульсії з достатньою стабільністю, що дозволяє наносити її розпиленням 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, зазвичай нижчої 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, з високим зусиллям 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 є наявною 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 те, яка система є наявною, може бути визначене шляхом вимірювань електричної провідності) і може бути придатною для змішування водорозчинних та розчинних у маслі пестицидів в одному складі. ME є придатною для розведення 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 інкапсульована в полімерній оболонці 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 біорозкладній полімерній матриці із забезпеченням повільного контрольованого вивільнення сполуки.

Композиція може містити 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, бутілнафталінсульфонат 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, реакції між лауриловим спиртом і тетрафосфорною кислотою; додатково ці продукти можуть бути етоксильовані), сульфосукцинамиди, 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 (які 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, аміотриазол, атразин, бенсульфурон (включаючи бенсульфурон-метил), бентазон, біциклопірон, біланафос, біспірибак-натрій, бікслозон, бромацил, бромоксиніл, бутахлор, бутафенаціл, карфентразон (включаючи карфентразон-етил), клорансулам (включаючи клорансулам-метил), хлоримурон (включаючи хлоримурон-етил), хлортолурун, 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-Р, дибромід диквату, діурон, еталфлуралін, етофумезат, феноксапроп (включаючи феноксапроп-Р-етил), феноксасульфон, фенквінотрион, фенпропаксифен, флоразульфурон, флорасулам, флорпірауоксифен (включаючи флорпірауоксифен-бензил), флуазифоп (включаючи флуазифоп-Р-бутил), флукарбазон (включаючи флукарбазон-натрій), флуфенацет, флуметсулам, флуміоксазин, флупірсульфурон (включаючи флупірсульфурон-метил-натрій), флуороксибір (включаючи флуороксибір-метил), фомесафен, форамсульфурон, глюфосинат (включаючи його амонієву сіль), гліфосат (включаючи його діамонієву, ізопропіламонієву та калієву солі), галауоксифен (включаючи галауоксифен-метил), галоксифоп (включаючи галоксифоп-метил), гексазион, гідантоцидин, імазамокс, імазапін, імазапін, імазетапін, індазифлам, іодосульфурон (включаючи іодосульфурон-метил-натрій), іофенсульфурон (включаючи іофенсульфурон-натрій), іоксиніл, ізопротурон, ізоксафлутол, ланкотрион, MCPA, MCPB, мекопроп-Р, мезосульфурон (включаючи мезосульфурон-метил), мезотрион, метамітрон, метазахлор, метіозолін, метолахлор, метосулам, метрибузин, метосульфурон, напропамід, нікосульфурон, норфлуразон, оксадіазон, оксасульфурон, оксифлуорфен, дихлорид параквату, пендиметалін, пеноксулам, фенмедифам, піхлорам, піноксаден, претилахлор, примісульфурон-метил, пропаніл, пропаквізафоп, пропірисульфурон, пропізамід, просульфокарб, просульфурон, піраклоніл, пірафлуфен (включаючи пірафлуфен-етил), пірасульфотол, піридат, пірифталід, піримісульфам, піроксасульфурон, піроксулам, квінклорак, квінмерак, квізалофоп (включаючи квізалофоп-Р-етил та квізалофоп-Р-тефурил), римсульфурон, сафлуфенаціл, сетоксидим, симазин, S-метолахлор, сульфентразон, сульфосульфурон, тебутіурон, тефурилтрион, темботрион, тербутилазин, тербутрин, тієнкарбазон, тифенсульфурон, тіафенаціл, толпіралат, топрамезон, тралкоксидим, триафамон, триалат, триасульфурон, трибенурон (включаючи трибенурон-метил), трихлорпін, трифлорисульфурон (включаючи трифлорисульфурон-натрій), трифлудимоксазин, трифлуралін, трифлусульфурон, 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-бутилізосазол-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 та 4-[6-циклопропіл-2-(3,4-диметоксифеніл)-3-оксопіридазин-4-карбоніл]-2,2,6,6-тетраметилтетрагідропіран-3,5-діон.

Змішувані партнери 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, нематодциди або інсектициди, приклади яких наведені в The Pesticide Manual.

Співвідношення в суміші сполуки формули (I) і змішаного партнера 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 партнером).

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, флуоксофеніл, фурилазол, ізоксадифен (включаючи ізоксадифен-етил), мефенпін (включаючи мефенпін-діетил), меткаміфен та оксабетриніл.

Особливо переважними є суміші сполуки формули (I) із ципросульфамідом, ізоксадифен-етилом, клоквінтосет-мексильом 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 клонінтосет-мексил також стосується його літєвої, натрієвої, калієвої, кальцієвої, магнієвої, алюмінієвої, залізної, амонієвої, четвертинної амонієвої, сульфонієвої або фосфонієвої солі, як розкрито у WO 02/34048.

Співвідношення у суміші сполуки формули (I) та антидоту переважно 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" стосується відповідної суміші 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 включає застосування щодо місця зростання достатньої для контролю бур'янів кількості композиції відповідно до даного винаходу. "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 композиції відповідно до даного винаходу, 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, інгібіторів ALS, GS, EPSPS, PPO, ACCази та HPPD) 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 назвами RoundupReady® та LibertyLink®.

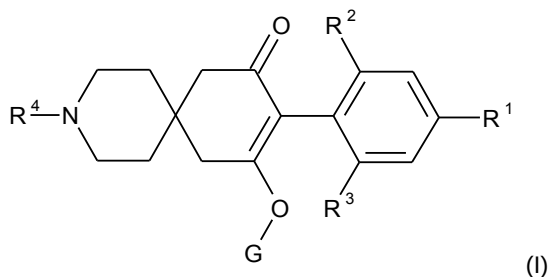
Під сільськогосподарськими культурами також слід розуміти ті, яким за допомогою способів генної інженерії надали стійкості щодо шкідливих комах, наприклад, Bt-маїс (стійкий щодо метелика кукурудзяного), Bt-бавовник (стійкий щодо довгоносика бавовняного), а також різновиди Bt-картоплі (стійкі щодо колорадського 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, які містять один або декілька генів, що відповідають за стійкість щодо комах, та експресують один або декілька токсинів, є KnockOut® (маїс), Yield Gard® (маїс), NuCOTIN33B® (бавовник), Bollgard® (бавовник), NewLeaf® (різновиди картоплі), NatureGard® та 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 певних 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 певних 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, сульфонульовальний засіб, такий як сульфонілхлорид, карбамілувальний засіб, такий як карбамоїлхлорид, або карбонізувальний засіб, такий як хлорформіат, із застосуванням відомих способів.

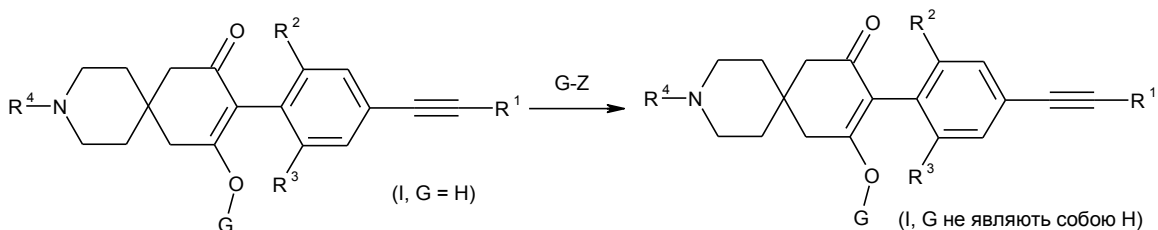


Схема 1

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

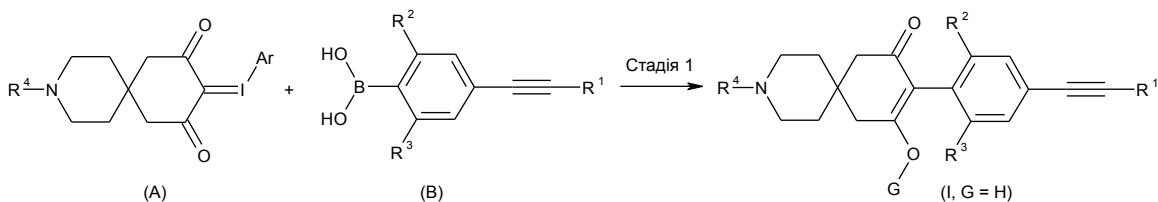


Схема 2

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(дибензиліденацетон)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 має утворити комплекс, наприклад, дихлориду паладію(II) (PdCl₂) або ацетату паладію(II) (Pd(OAc)₂), разом із необхідним лігандом, наприклад, трифенілфосфіном (PPh₃), трициклопентилфосфіном, трициклогексилфосфіном, 2-дициклогексилфосфіно-2',6'-диметоксибіфенілом або 2-дициклогексилфосфіно-2',4',6'-триізопропілбіфенілом, і вибраним розчинником зі сполукою формули (A), арилбороною кислотою формули (B) 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 розрахунку на сполуку формули (A). Реакція також може здійснюватися у присутності інших добавок, таких як солі тетраалкіламонію, наприклад, бромід тетрабутиламонію. Паладієвий каталізатор переважно являє собою ацетат паладію, основа являє собою гідроксид літію, і розчинник являє собою водний 1,2-диметоксиетан.

Сполуку формули (A) можна одержувати з 1,3-діонової сполуки формули (C) шляхом оброблення реагентом, що є сполукою гіпервалентного йоду, таким як (діацетокси)йодбензол або йодозилбензол, та основою, такою як водний карбонат натрію, гідроксид літію або гідроксид натрію, у розчиннику, такому як вода або водний спирт, такий як водний етанол, із застосуванням відомих процедур.

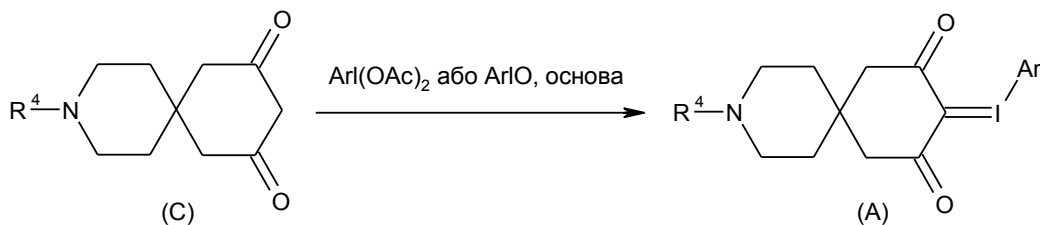


Схема 3

Як альтернатива, групу R^1 можна додавати пізніше у послідовності синтезу шляхом декарбоксилювального пропіліювання (де R^1 являє собою пропін) або альтернативного сполучення Сузукі/Стілле або аналогічного крос-сполучення, де R^1 являє собою фенол або гетероарил (або безпосередньо з арилгалогеніду формули (E), або шляхом перетворення на боронову кислоту (AA)), як показано на схемі нижче.

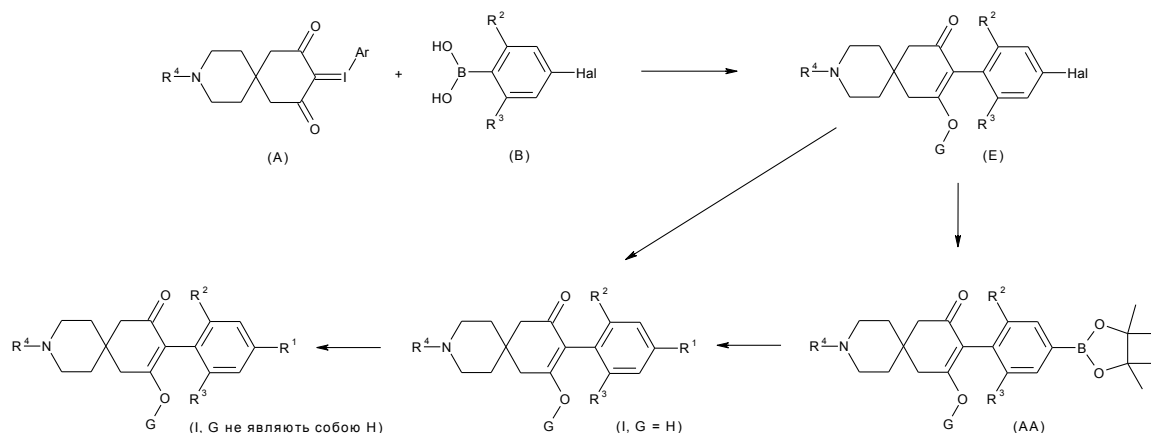


Схема 4

Боронові кислоти можна одержувати 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 (G) 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 арилмагнієвий або ариллітієвий реагент можна потім вводити в реакцію з триалкілборатом (переважно триметилборатом) з одержанням арилдіалкілборонату, який можна гідролізувати з одержанням боронової кислоти формули (B) або (D) у кислих умовах.

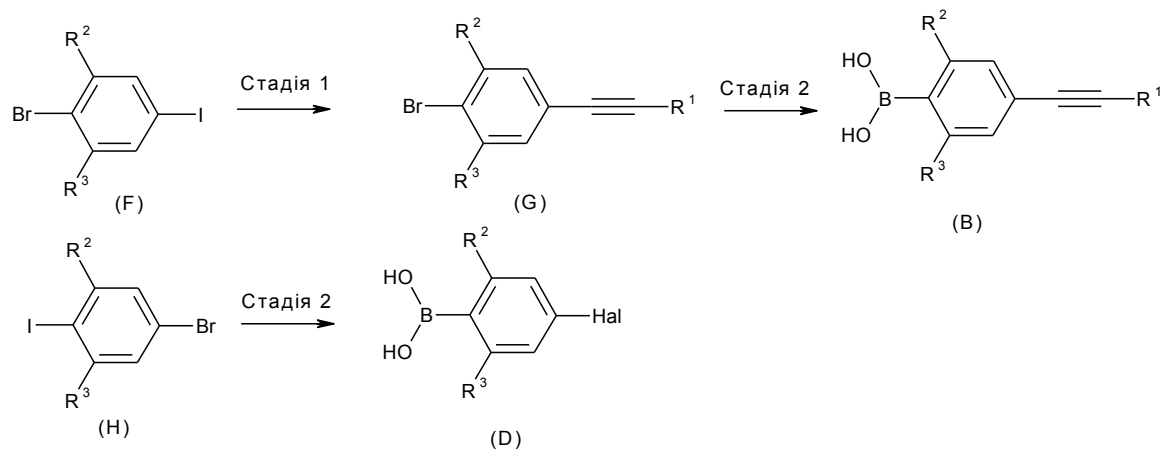


Схема 5

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 сполука триарилвісмуту 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 у супутній процедурі.

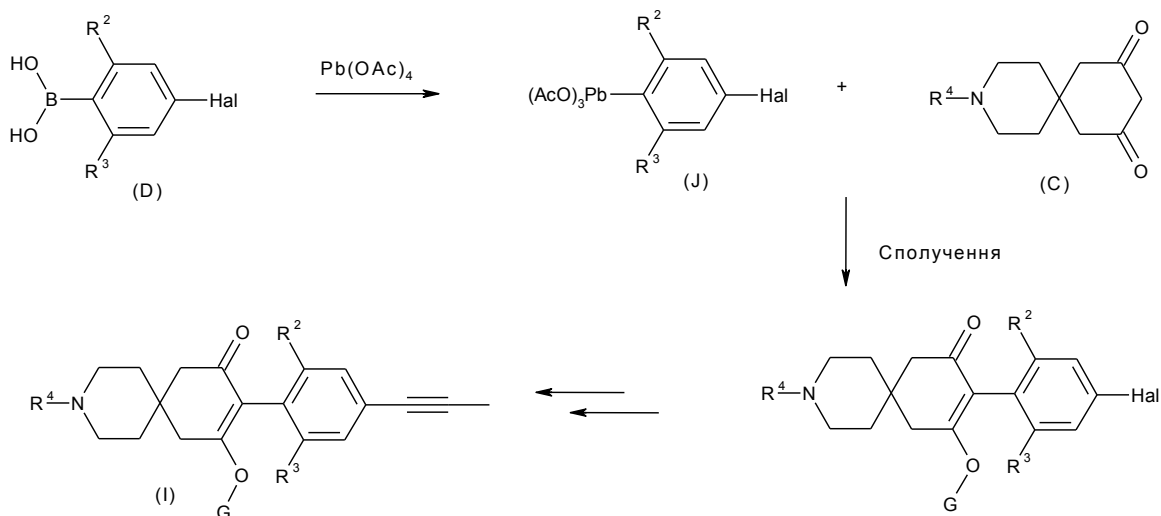


Схема 6

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

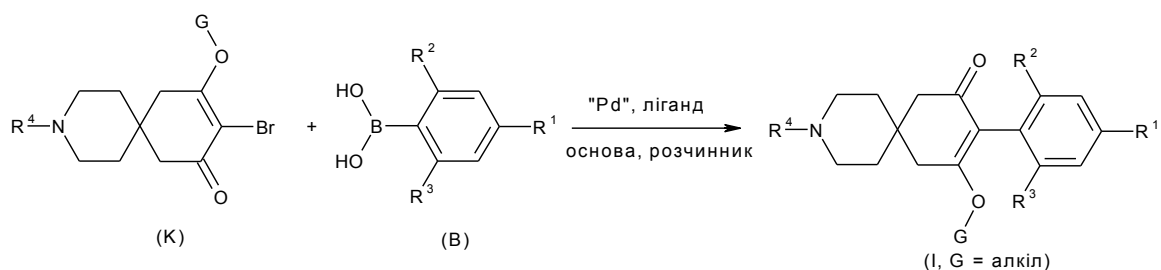


Схема 7

У придатних умовах придатний 1,3-діон може також безпосередньо піддаватися сполученню з галогеновмісною сполукою (наприклад, формули (L)) з паладієвим каталізом. Пропінілювання або арилування/гетероарилування проміжної сполуки (M), як описано раніше, забезпечує одержання сполук типу (I).

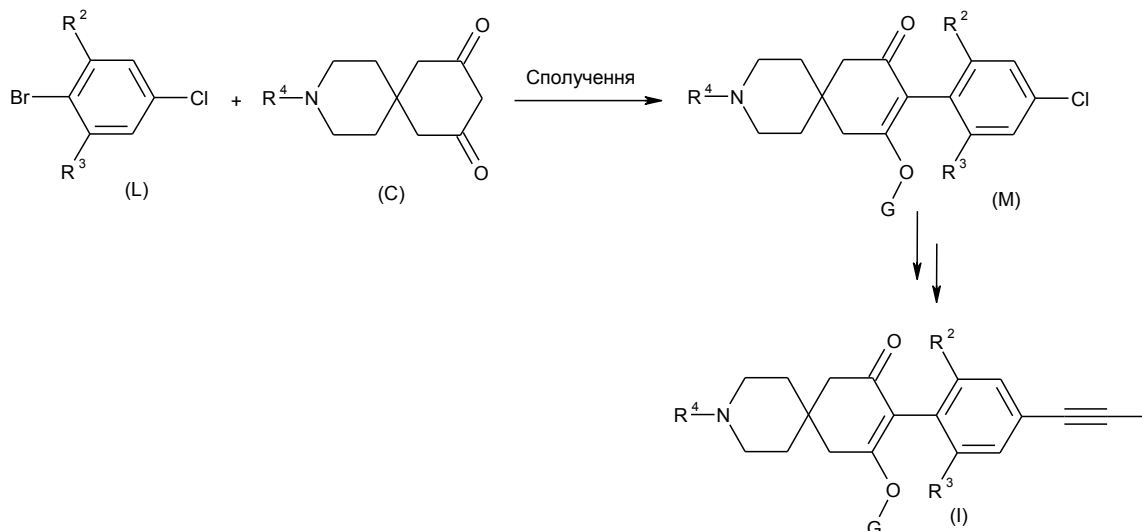


Схема 8

Сполуку формули (I, $G=H$) можна одержувати шляхом циклізації сполуки формули (O), 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 T. Wheeler, US 4209532. Сполуки формули (O) були, зокрема, розроблені як проміжні сполуки в синтезі сполук формули (I). Сполуку формули (O), де R являє собою водень, можна циклізувати в кислих 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.

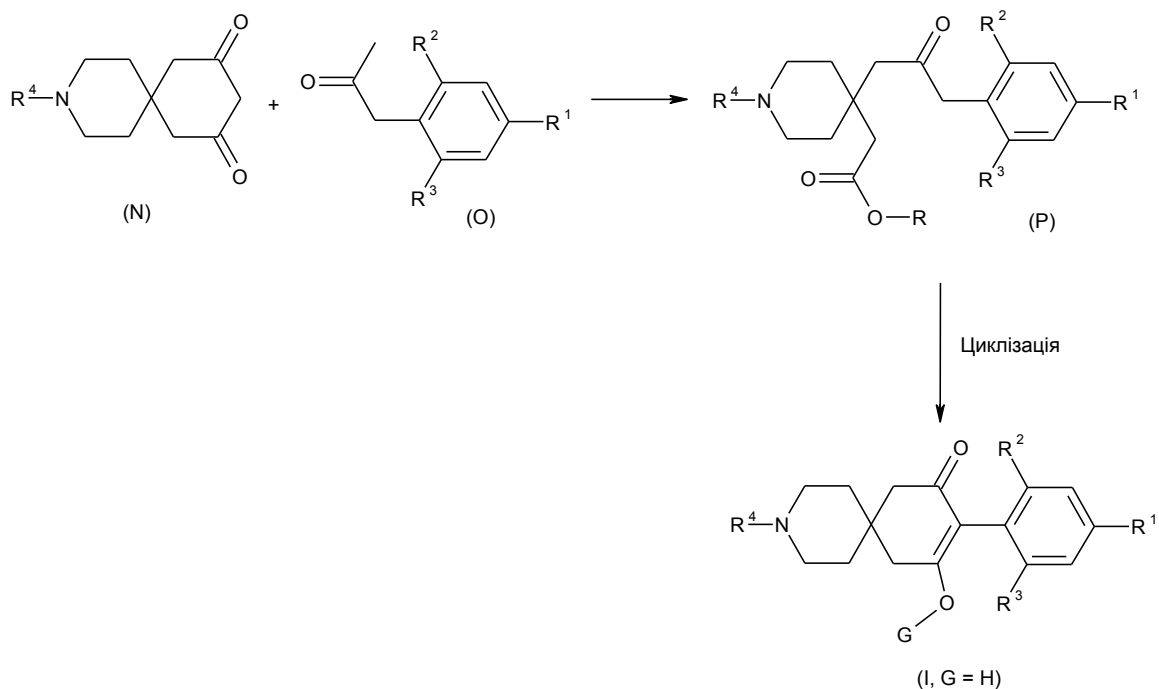


Схема 9

Сполуки типу (I) можна також одержувати за допомогою функціоналізації на пізній стадії із застосуванням придатної захисної групи, як показано на схемі нижче. Сполуку (Q) можна перетворювати на проміжну сполуку (R) за допомогою описаних способів, і потім захисну групу (таку як показана БОС-група) можна видаляти (у кислих умовах у даному прикладі). Потім проміжну сполуку (S) можна безпосередньо перетворювати на сполуки (наприклад, (U)) або піддавати подвійній реакції як за атомом кисню, так і за атомом азоту з одержанням сполук типу (T). Сполуки типу (T) можна легко перетворювати на будь-яку сполуку типу (I) – наприклад, естер енолу (T) можна селективно гідролізувати з одержанням сполуки (U, G=H), яку можна потім перетворювати на сполуку (U, G є відмінним від H) за допомогою способів, описаних раніше.

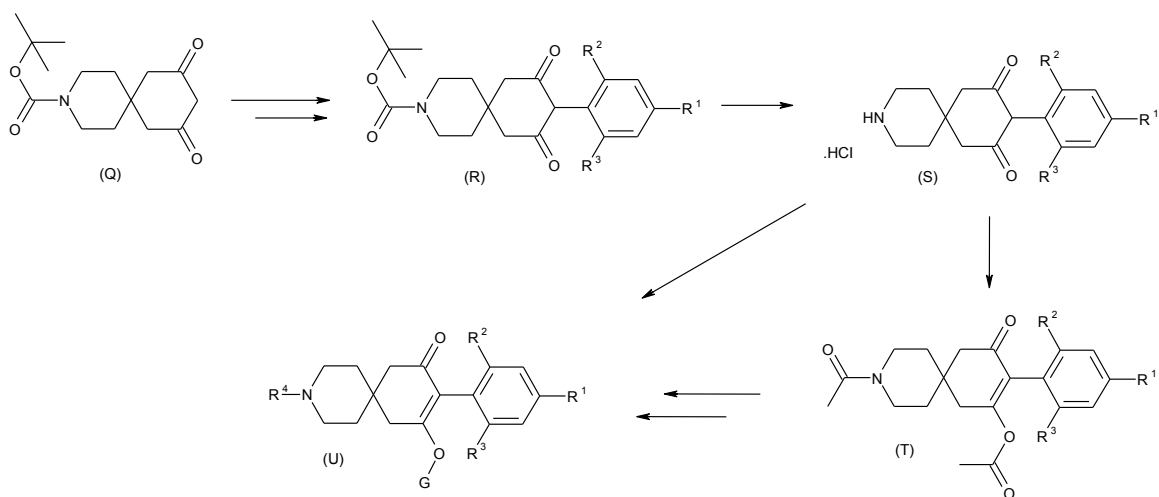


Схема 10

Як альтернатива, послідовність можна здійснювати із застосуванням сульфонілювання, а не ацилювання.

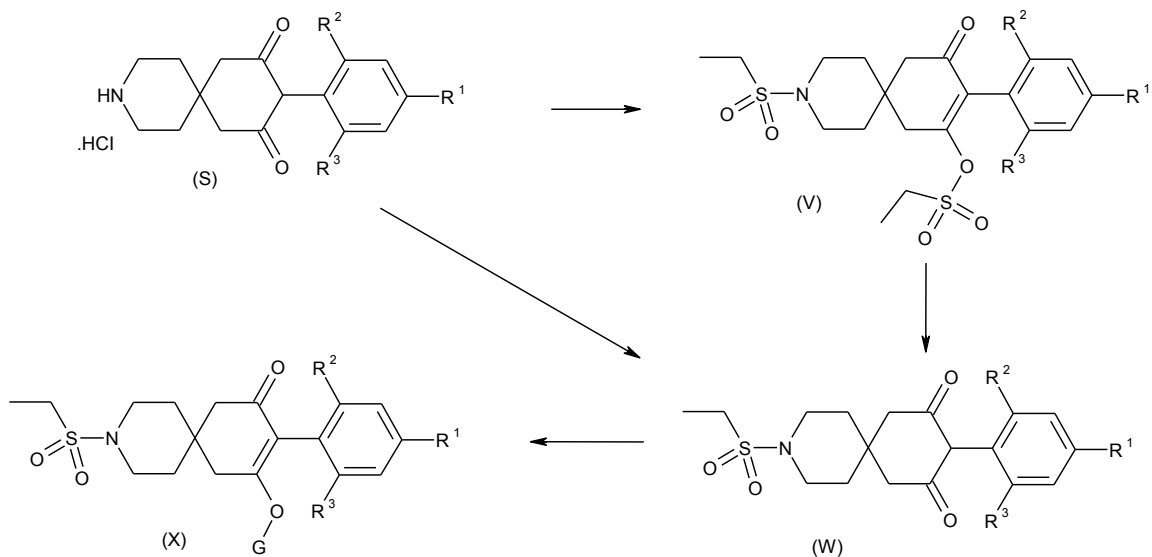
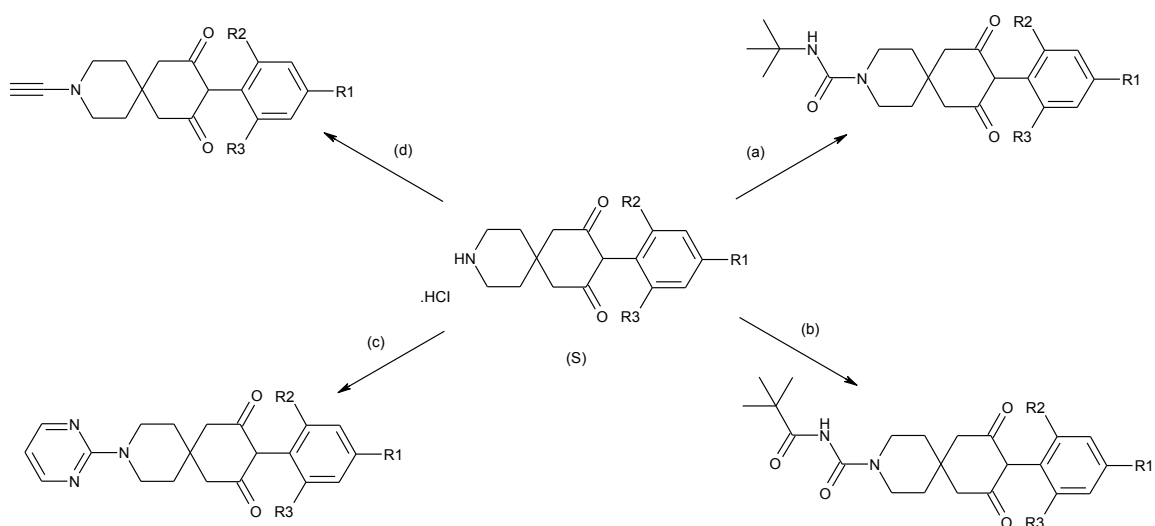


Схема 11

Сечовини, ацилсечовини, N-гетероарильні та N-ціаносполуки можна одержати з проміжної сполуки (S), також за допомогою стандартних відомих із літератури способів, відомих фахівцю в даній галузі, таких як показані на схемі 12.



(a) 2-Ізоціанато-2-метилпропан, NEt_3 , DCM; (b) 2,2-диметилпропаноїлізоціанат, NEt_3 , DCM; (c) 2-фторпіримідин, NEt_3 , DMSO, 180 °C, мікрохвильове випромінювання; (d) бромціан, DIPEA, DCM.

Схема 12

Такі 1,3-діони можна одержувати із застосуванням способів, таких як способи, показані нижче. Таким чином, комерційно доступні кетони (наприклад, типу (Y)) можна перетворювати на проміжну сполуку (Q) (ці способи описані в WO2008/110308).

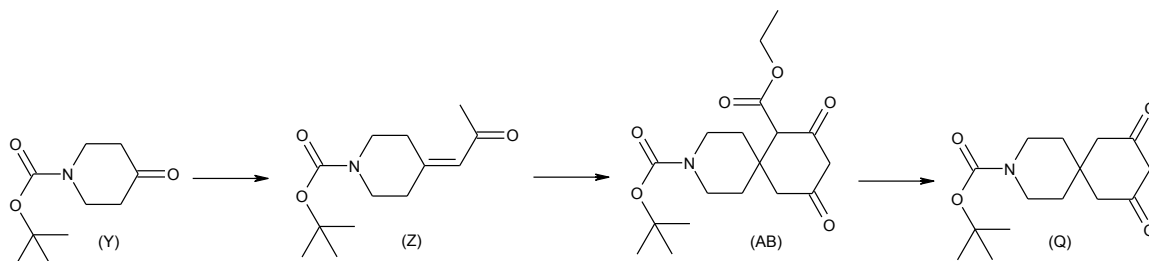
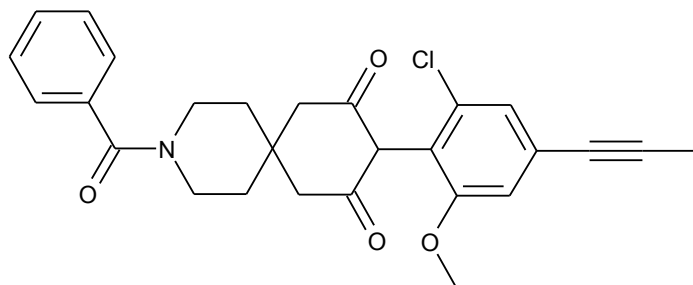


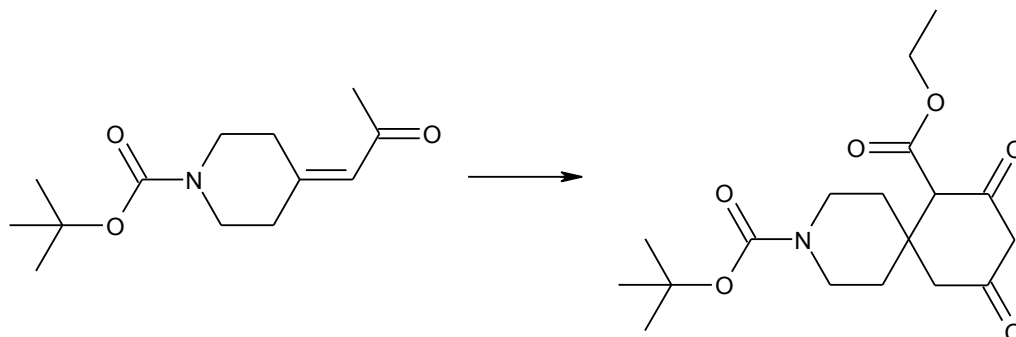
Схема 13

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

Приклад 1. 3-Бензоїл-9-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-інілфеніл)-3-азаспіро[5.5]ундекан-8,10-діон (приклад А3)

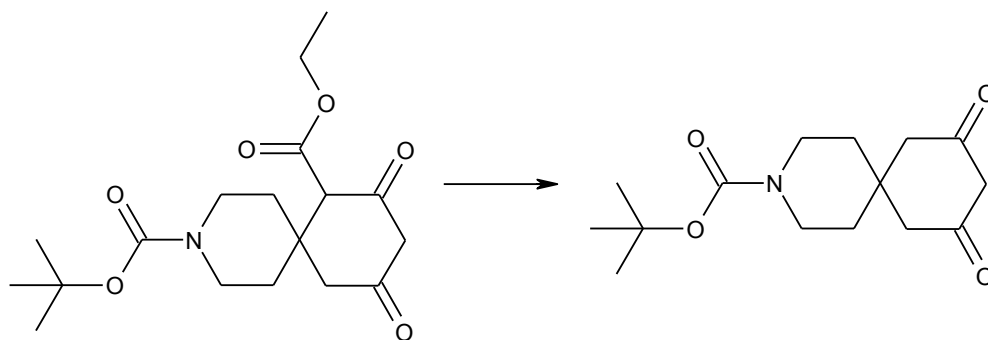


Стадія 1. Синтез О3-трет-бутил-О11-етил-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3,11-дикарбоксилату



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) до етанолу (30 мл) за кімнатної температури. Реакційну суміш перемішували за к. т. 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.

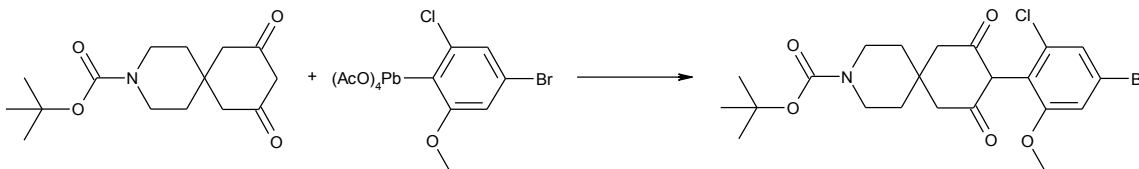
Стадія 2. Синтез трет-бутил-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату



Неочищений О3-трет-бутил-О11-етил-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3,11-дикарбоксилат зі стадії 1 розчиняли у водному NaOH (12 М, 5 мл) і перемішували протягом 5 годин. Реакційну суміш підкислювали до pH 6 шляхом додавання конц. HCl за температури 0 °С 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) 3,51-3,25 (m, 6H), 2,69-2,54 (m, 4H), 1,47-1,43 (m, 9H), 1,44-1,39 (m, 4H).

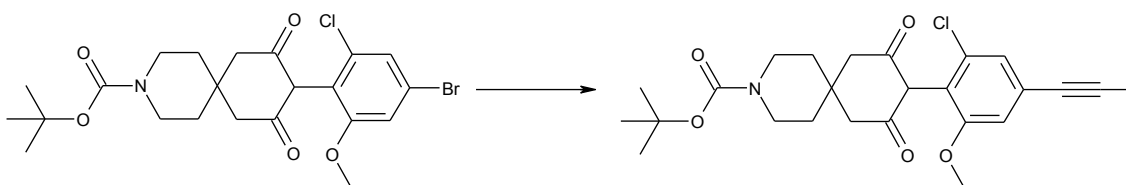
Стадія 3. Синтез трет-бутил-9-(4-бром-2-хлор-6-метоксифеніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату



До перемішаного розчину трет-бутил-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (8,56 г, 30,4 ммоль) у хлороформі (320,0 мл) в атмосфері азоту додавали 4-диметиламінопіридин (23,2 г, 190 ммоль). Реакційну суміш перемішували протягом 15 хв. за к. т., потім додавали толуол (65,0 мл) із наступним додаванням [діацетокси-(4-бром-2-хлор-6-метоксифеніл)плумбіл]ацетату (щодо синтезу див. WO 2014096289) (23,0 г, 38,0 ммоль). Реакційну суміш перемішували за температури 80 °С протягом 4 год. і потім за к. т. протягом ночі. Реакційну суміш охолоджували на бані з крижаною водою, підкислювали за допомогою розчину лимонної кислоти, фільтрували крізь прокладку з целіту. Фільтрат розділяли на шари, і водний шар екстрагували за допомогою хлороформу (x3). Об'єднані органічні речовини промивали за допомогою сольового розчину, висушували над Na_2SO_4 , фільтрували, і фільтрат випарювали з одержанням неочищеного продукту, який очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії з одержанням трет-бутил-9-(4-бром-2-хлор-6-метоксифеніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (6,2 г) у вигляді коричневої піни.

LCMS($\text{NH}_4\text{OAc}:\text{ACN}$): $\text{M}+\text{H}=500$

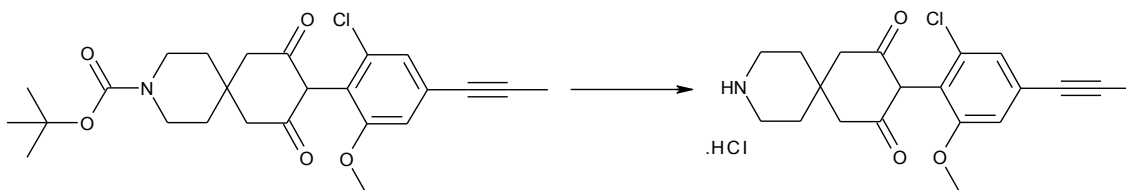
Стадія 4. Синтез трет-бутил-9-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-інілфеніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату



Суміш трет-бутил-9-(4-бром-2-хлор-6-метоксифеніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (0,960 г, 1,92 ммоль) та 4-дифенілфосфанілбутил(дифеніл)фосфану (0,163 г, 0,383 ммоль), а також хлориду біс(трифенілфосфін)паладію(II) (0,135 г, 0,192 ммоль) та 2-бутинової кислоти (0,483 г, 5,75 ммоль) поглинали у круглодонній колбі. Цикл зворотного заповнення вакуумом/аргоном повторювали два рази, потім проводили оброблення безводним DMSO (20 мл) і знову повторювали цикл зворотного заповнення вакуумом/аргоном три рази, потім додавали 1,8-діазабіцикло[5.4.0]ундец-7-ен (1,75 г, 11,5 ммоль). Реакційну суміш перемішували за температури 110 °С протягом ночі, і потім реакційну суміш залишали відстоюватися протягом вихідних днів за к. т. Реакційну суміш підкислювали 10 % розчином лимонної кислоти та екстрагували за допомогою EtOAc (x3). Об'єднані органічні речовини висушували над Na_2SO_4 , фільтрували та концентрували з одержанням неочищеного продукту у вигляді коричневої смолистої рідини.

LC-MS: ($\text{M}+\text{H}=460$, $\text{RT}=2,87$)

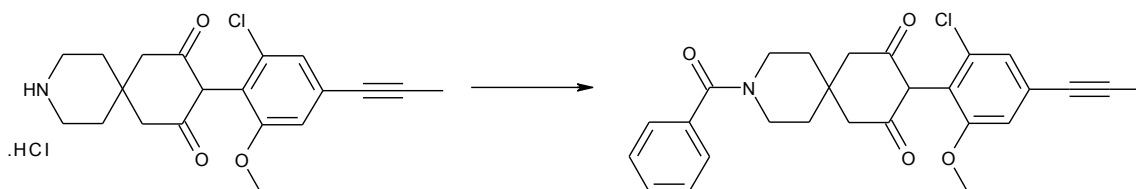
Стадія 5. Синтез гідрохлориду 9-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-інілфеніл)-3-азоніаспіро[5.5]ундекан-8,10-діону



Суміш трет-бутил-9-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-інілфеніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (4,60 г, 10,0 ммоль) перемішували за к. т. в HCl у діоксані (4 M, 25,0 мл) протягом 2 год. Реакційну суміш концентрували і розтирали з EtOAc з одержанням 3,90 г гідрохлориду 9-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-інілфеніл)-3-азоніаспіро[5.5]ундекан-8,10-діону у вигляді брудно-білої твердої речовини.

LC-MS: $\text{M}+\text{H}=360$

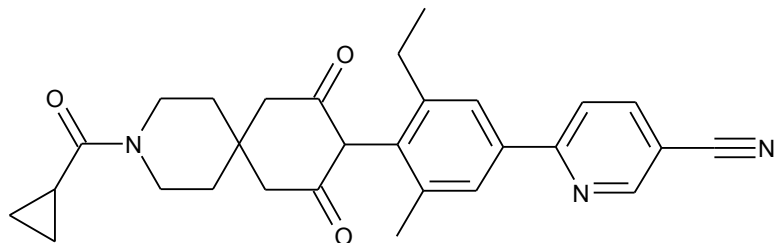
Стадія 6. 3-бензоіл-9-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-інілфеніл)-3-азаспіро[5.5]ундекан-8,10-діон (приклад A3)



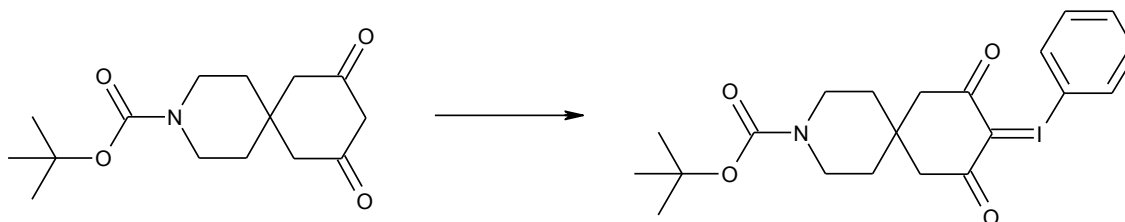
До суміші гідрохлориду 9-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-інілфеніл)-3-азаспіро[5.5]ундекан-8,10-діону (0,25 г, 0,5236 ммоль), бензойної кислоти (0,06394 г, 0,5236 ммоль) та НАТУ (0,220 г, 0,5760 ммоль) у безводному DCM (3,46 г, 2,618 мл, 40,6 ммоль) додавали N,N-діізопропілетиламін (0,204 г, 0,270 мл, 1,571 ммоль). Одержану в результаті суміш перемішували за к. т. протягом ночі. Реакційну суміш виливали у 2 М НСІ та екстрагували за допомогою DCM. Органічні речовини пропускали через картридж для розділення фаз, і фільтрат випарювали. Неочищений залишок передавали для очищення за допомогою обернено-фазової HPLC на FractionLynx (спосіб з використанням ТФА), фракції, які містять продукт, виділяли і потім піддавали сублімаційному сушінню протягом ночі з одержанням 3-бензоіл-9-(2-хлор-6-метокси-4-проп-1-інілфеніл)-3-азаспіро[5.5]ундекан-8,10-діону (приклад А3) (113 мг, 47 %) у вигляді білої твердої речовини.

¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,50 – 7,38 (m, 5H), 7,00 (br s, 1H), 6,87 (br s, 1H), 3,87 – 3,60 (m, 5H), 3,47 (m, 2H), 2,61 – 2,60 (m, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,85 – 1,65 (m, 4H)

Приклад 2. 6-[4-[3-(Циклопропанкарбоніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-9-іл]-3-етил-5-метилфеніл]піридин-3-карбонітрил (приклад А51)



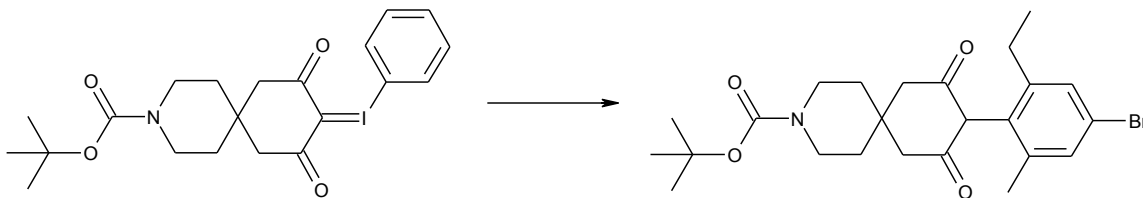
Стадія 1. Синтез трет-бутил-8,10-діоксо-9-(феніл- I^3 -йоданіліден)-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату



Розчин трет-бутил-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (915 мг, 3,252 ммоль) та карбонату натрію (532 мг, 6,23 ммоль) у воді (11,8 мл) та етанолі (2,5 мл) обробляли за допомогою (діацетоксид)бензолу (1,00 г, 2,961 ммоль) і перемішували за к. т. протягом ночі. Осад збирали шляхом фільтрації та промивали за допомогою води і діетилового етеру з одержанням трет-бутил-8,10-діоксо-9-(феніл- I^3 -йоданіліден)-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (1,37 г, 91 %) у вигляді білої твердої речовини.

¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,85 (d, 2H), 7,55 (t, 1H), 7,40 (t, 2H), 3,46-3,34 (m, 4H), 2,58 (s, 4H), 1,52-1,46 (m, 4H), 1,44 (s, 9H)

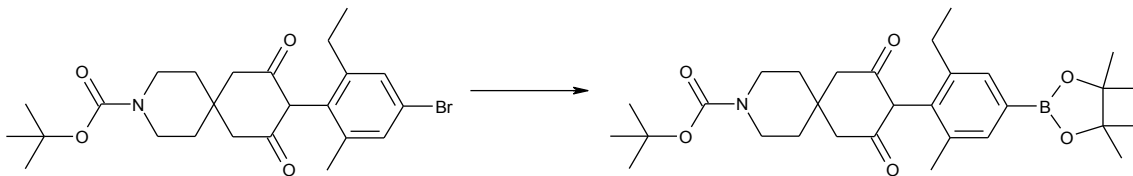
Стадія 2. Синтез трет-бутил-9-(4-бром-2-етил-6-метилфеніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату



Суміш (4-бром-2-етил-6-метилфеніл)боронової кислоти (1,78 г, 5,869 ммоль), трет-бутил-8,10-діоксо-9-(феніл- I^3 -йоданіліден)-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (1,374 г, 2,701 ммоль), ацетату паладію(II) (32 мг, 0,1425 ммоль) та гідроксиду літію (377 мг, 15,7424 ммоль) обробляли за допомогою 1,2-диметоксиетану (18 мл) і води (3 мл). Реакційну посудину випорожняли і знову заповнювали азотом три рази, і суміш перемішували за температури 50 °С протягом ночі. Суміш потім залишали охолоджуватися до к. т. перед концентруванням, поглинали у воді, підкислювали за допомогою водного хлориду амонію та екстрагували за допомогою дихлорметану. Органічні речовини висушували, концентрували і очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії з одержанням трет-бутил-9-(4-бром-2-етил-6-метилфеніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (808 мг, 53 %) у вигляді коричневої смоли.

¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃) δ = 7,30 (s, 2H), 5,42 (s, 1H), 3,57-3,41 (m, 4H), 2,60 (s, 2H), 2,53 (s, 2H), 2,43-2,28 (m, 2H), 2,06 (s, 3H), 1,69-1,61 (m, 4H), 1,47 (s, 9H), 1,08 (t, 3H)

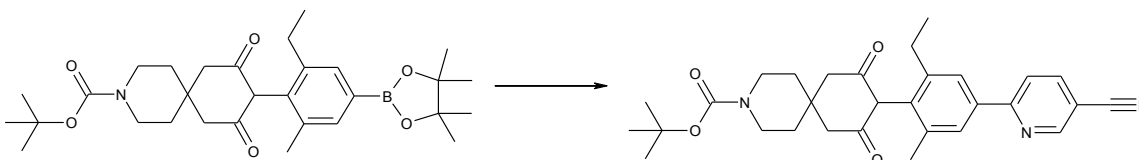
Стадія 3. Синтез трет-бутил-9-[2-етил-6-метил-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксaborолан-2-іл)феніл]-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату



Суміш трет-бутил-9-(4-бром-2-етил-6-метилфеніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (300 мг, 0,533 ммоль), біс(пінаcolato)дибору (172 мг, 0,643 ммоль), комплексу дихлорид 1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероценпаладію(II)-дихлорметан (47 мг, 0,056 ммоль) та ацетату калію (109 мг, 1,09 ммоль) обробляли за допомогою 1,4-діоксану (5,3 мл, 61 ммоль, 99 ваг. %, 120). Посудину випорожняли і знову заповнювали азотом три рази, і суміш перемішували за температури 100 °С протягом 4 годин. Під час охолодження реакційну суміш концентрували і очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії з одержанням трет-бутил-9-[2-етил-6-метил-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)феніл]-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (338 мг, 84 %) у вигляді оранжевої смоли.

¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃) δ = 7,60 (d, 2H), 5,41-5,39 (m, 1H), 3,58-3,39 (m, 4H), 2,63-2,58 (m, 2H), 2,53 (s, 2H), 2,47-2,33 (m, 2H), 2,10 (s, 3H), 1,70-1,62 (m, 4H), 1,49-1,46 (m, 9H), 1,35 (s, 12H), 1,08 (t, 3H)

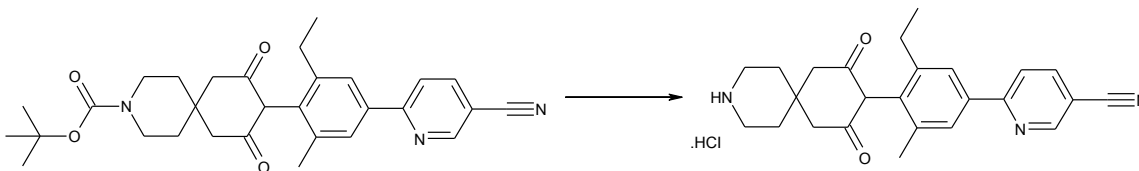
Стадія 4. Синтез трет-бутил-9-[4-(5-ціано-2-піридил)-2-етил-6-метилфеніл]-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату



Суміш трет-бутил-9-[2-етил-6-метил-4-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)феніл]-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (338 мг, 0,450 ммоль), 2-бром-5-ціанопіридину (121 мг, 0,628 ммоль), комплексу дихлорид 1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероценпаладію(II)-дихлорметан (84 мг, 0,100 ммоль) та триосновного фосфату калію (383 мг, 1,804 ммоль) обробляли за допомогою 1,2-диметоксигетану (4,5 мл) і води (2,3 мл). Реакційну посудину випорожняли і знову заповнювали азотом три рази, і суміш перемішували за температури 80 °С протягом години. Під час охолодження суміш розріджували за допомогою 10 % водної лимонної кислоти та екстрагували за допомогою дихлорметану. Органічні речовини висушували, концентрували і очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії з одержанням трет-бутил-9-[4-(5-ціано-2-піридил)-2-етил-6-метилфеніл]-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (213 мг, 85 %) у вигляді блідо-жовтої твердої речовини.

¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃) δ = 8,93 (dd, 1H), 8,01 (dd, 1H), 7,84 (dd, 1H), 7,79 (d, 2H), 5,58-5,52 (m, 1H), 3,57-3,41 (m, 4H), 2,69-2,61 (m, 2H), 2,59-2,54 (m, 2H), 2,53-2,43 (m, 2H), 2,23-2,17 (m, 3H), 1,73-1,64 (m, 4H), 1,48 (s, 9H), 1,15 (t, 3H)

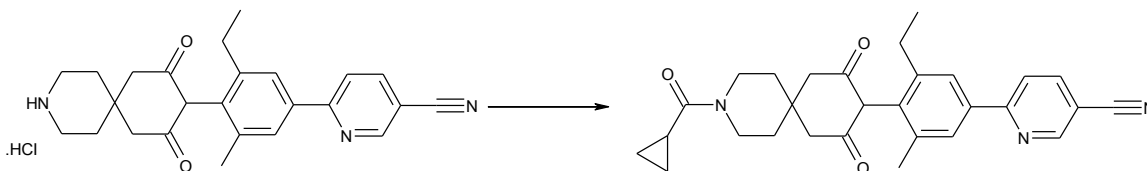
Стадія 5. Синтез гідрохлориду 6-[4-(8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-9-іл)-3-етил-5-метилфеніл]піридин-3-карбонітрилу



Розчин трет-бутил-9-[4-(5-ціано-2-піридил)-2-етил-6-метилфеніл]-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-3-карбоксилату (213 мг, 0,382 ммоль) у дихлорметані (2,0 мл) обробляли за допомогою 4 М хлороводню в діоксані (1,0 мл, 4,0 ммоль) і перемішували за к. т. протягом 2,5 години. Суміш концентрували, і залишки розтирали з діетиловим етером з одержанням гідрохлориду 6-[4-(8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-9-іл)-3-етил-5-метилфеніл]піридин-3-карбонітрилу (260 мг, 100 %) у вигляді блідо-жовтої твердої речовини.

¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 9,00-8,94 (m, 1H), 8,23 (dd, 1H), 8,08 (d, 1H), 7,86-7,76 (m, 2H), 3,38-3,26 (m, 4H), 2,71 (s, 4H), 2,48 (q, 2H), 2,16 (s, 3H), 1,98-1,92 (m, 4H), 1,14 (t, 3H)

Стадія 6. Синтез 6-[4-[3-(циклопропанкарбоніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-9-іл]-3-етил-5-метилфеніл]піридин-3-карбонітрилу (приклад A51)

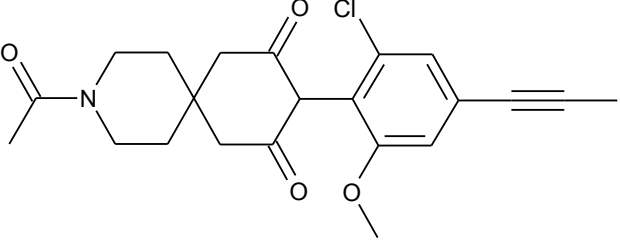
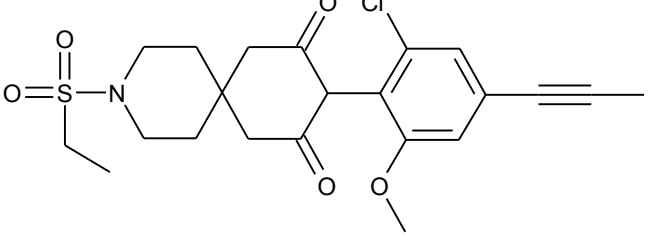
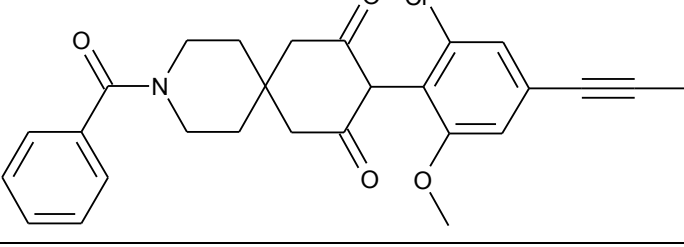
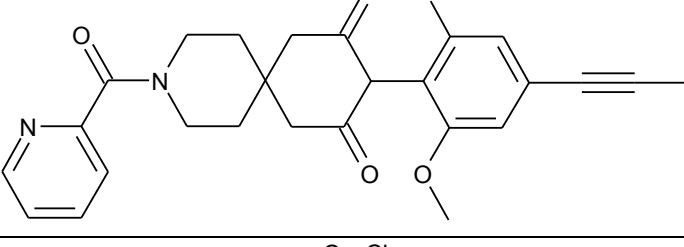
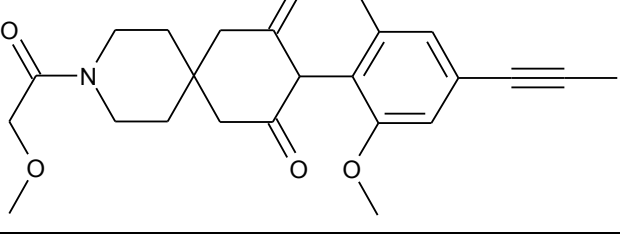


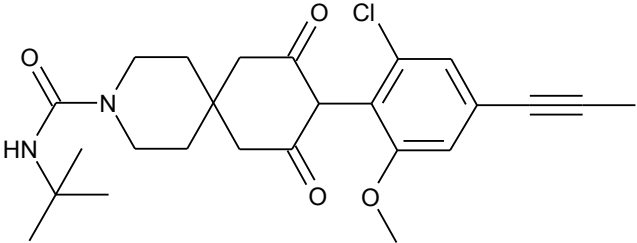
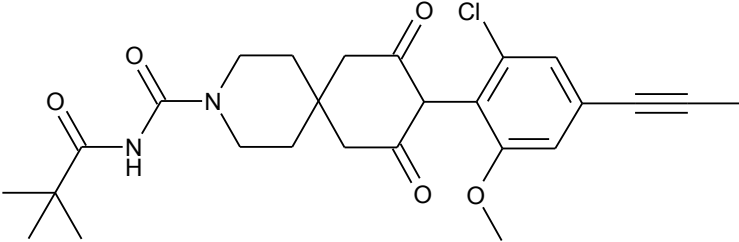
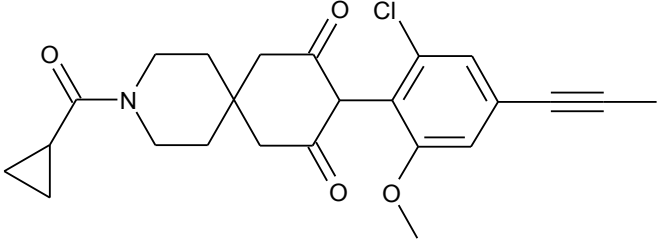
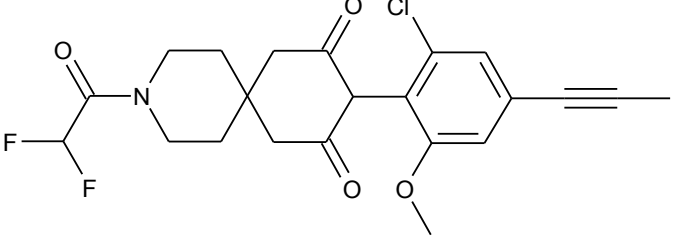
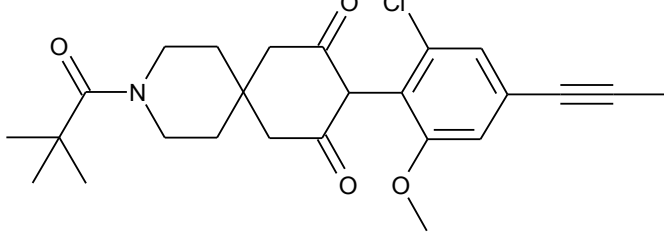
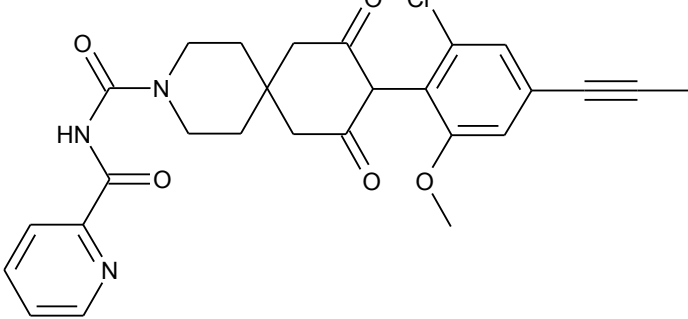
Суспензію дигідрохлориду 6-[4-(8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-9-іл)-3-етил-5-метилфеніл]піридин-3-карбонітрилу (260 мг, 0,382 ммоль) та НАТУ (182 мг, 0,476 ммоль) у дихлорметані (6,0 мл) обробляли за допомогою триетиламіну (260 мкл, 1,93 ммоль) та циклопропанкарбонової кислоти (50 мкл, 0,628 ммоль), і суміш перемішували за к. т. протягом години. Суміш концентрували, розводили за допомогою 0,5 М хлористоводневої кислоти та екстрагували за допомогою дихлорметану. Органічні речовини висушували, концентрували і очищали за допомогою колонкової флеш-хроматографії з одержанням 6-[4-[3-(циклопропанкарбоніл)-8,10-діоксо-3-азаспіро[5.5]ундекан-9-іл]-3-етил-5-метилфеніл]піридин-3-карбонітрилу (156 мг, 82 %) у вигляді кремової забарвленої твердої речовини.

¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 8,93 (d, 1H), 8,17 (dd, 1H), 8,04 (d, 1H), 7,81 (s, 1H), 7,79 (s, 1H), 3,91-3,78 (m, 2H), 3,73-3,61 (m, 2H), 2,66 (s, 4H), 2,54-2,43 (q, 2H), 2,16 (s, 3H), 2,05-1,94 (m, 1H), 1,88-1,77 (m, 2H), 1,75-1,63 (m, 2H), 1,13 (t, 3H), 0,94-0,77 (m, 4H).

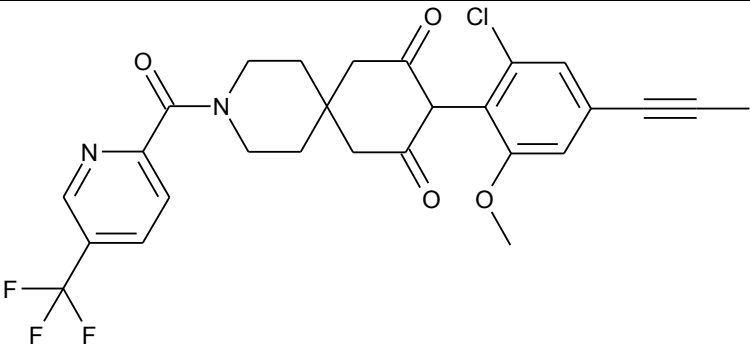
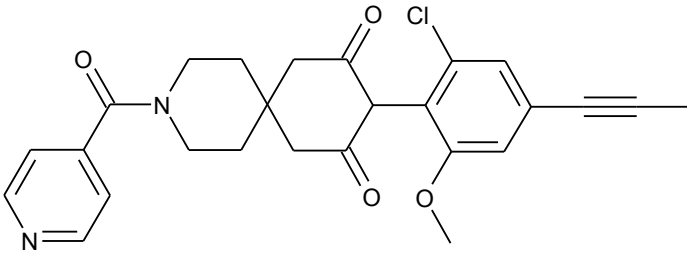
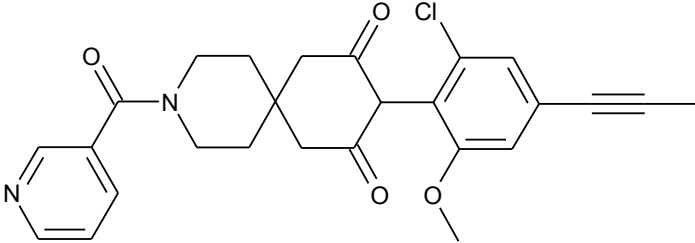
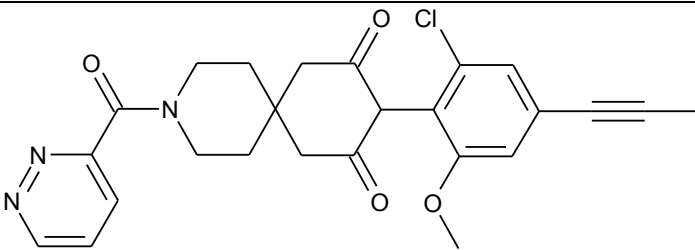
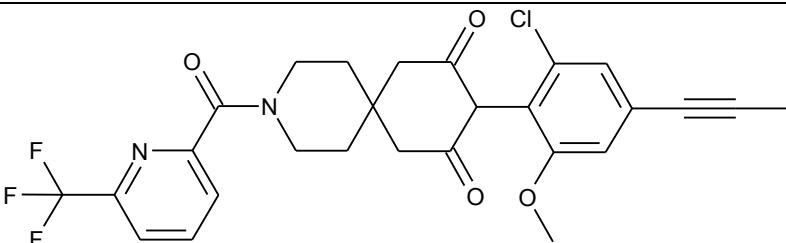
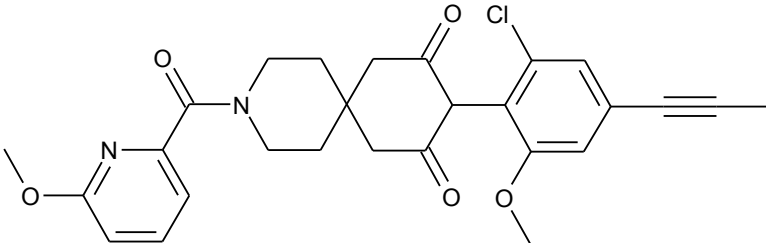
Приклади гербіцидних сполук за даним винаходом.

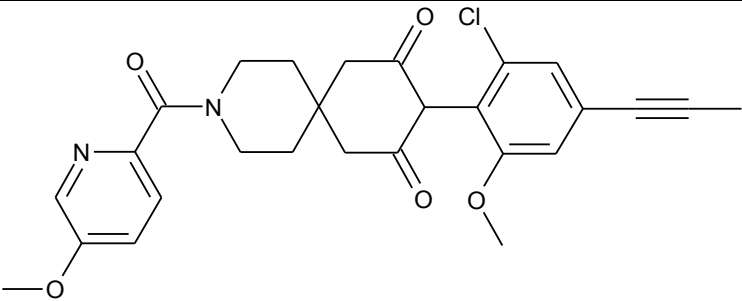
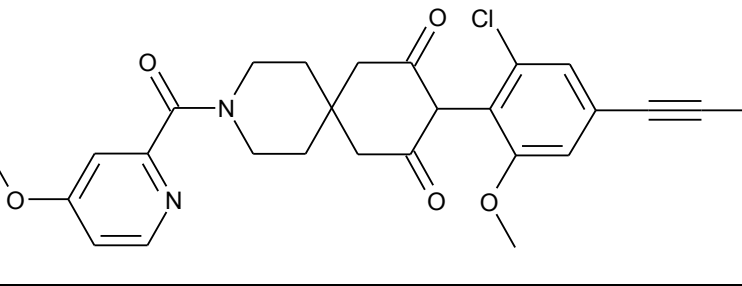
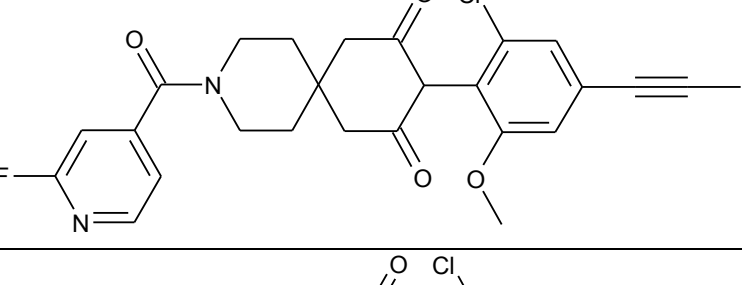
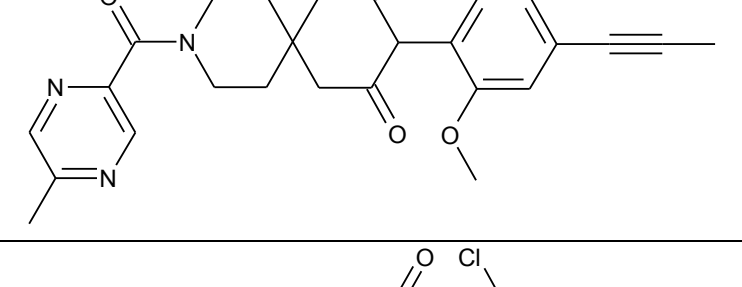
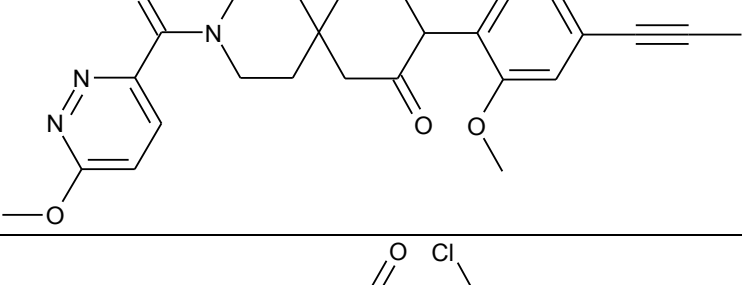
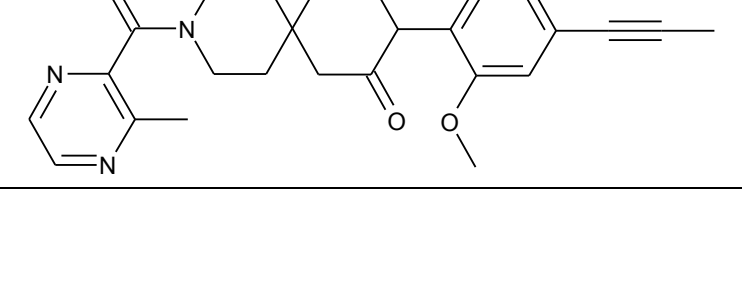
Таблиця 1

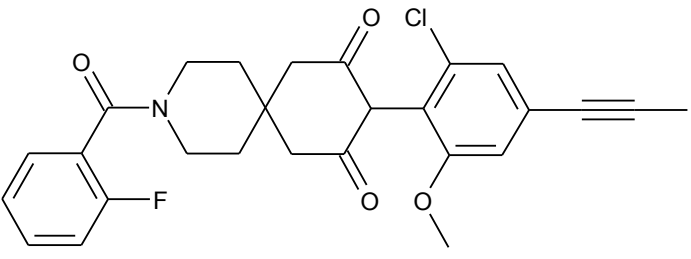
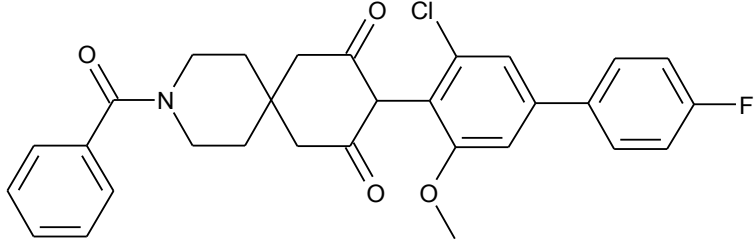
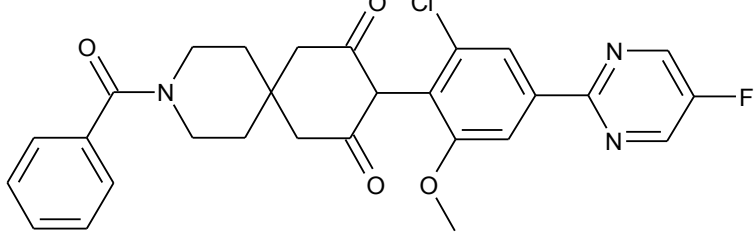
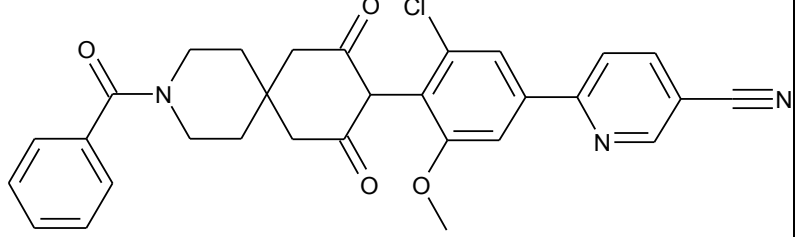
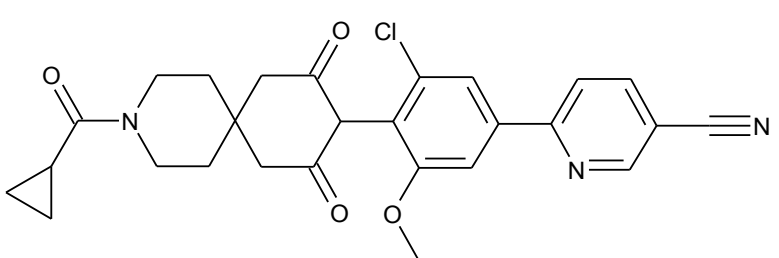
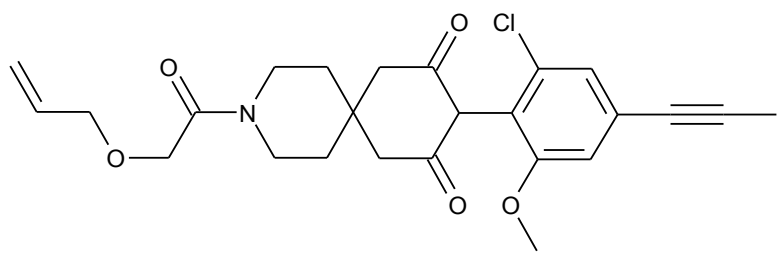
СМР	Структура	ЯМР
A1		¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃) 7,11 (s, 1H), 6,84 (s, 1H), 3,73 (s, 3H), 3,69-3,55 (m, 2H), 3,49 (s, 2H), 2,57 (s, 4H), 2,12 (s, 3H), 2,06 (s, 3H), 1,82-1,62 (m, 4H)
A2		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 6,99 (s, 1H), 6,85 (s, 1H), 3,69 (s, 3H), 3,34-3,30 (4H), 3,07-3,02 (q, 2H), 2,51 (s, 4H), 2,01 (s, 3H), 1,81-1,75 (m, 4H), 1,34-1,28 (m, 3H)
A3		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,50 – 7,38 (m, 5H), 7,00 (br s, 1H), 6,87 (br s, 1H), 3,87 – 3,60 (m, 5H), 3,47 (m, 2H), 2,61 – 2,60 (m, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,85 – 1,65 (m, 4H)
A4		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 8,58-8,57 (d, 1H), 7,89 (t, 1H), 7,55-7,49 (d, 1H), 7,43 (t, 1H), 6,96 (s, 1H), 6,86 (s, 1H), 3,65 (s, 3H), 3,54-3,44 (m, 4H), 2,45 (s, 4H), 2,04 (s, 3H), 1,66 (bs, 4H)
A5		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 6,99 (s, 1H), 6,86 (s, 1H), 4,15 (s, 2H), 3,69 (s, 3H), 3,62-3,60 (m, 2H), 3,49 (m, 2H), 3,39 (s, 3H), 2,55 (s, 4H), 2,01 (s, 3H), 1,78-1,66 (m, 4H)

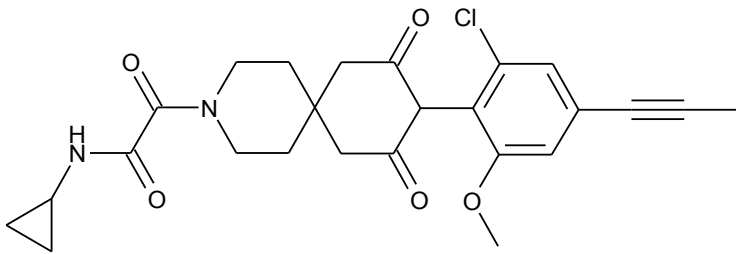
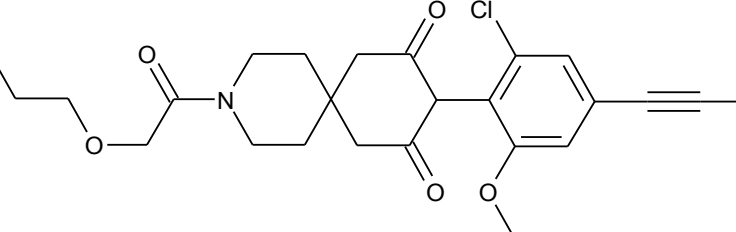
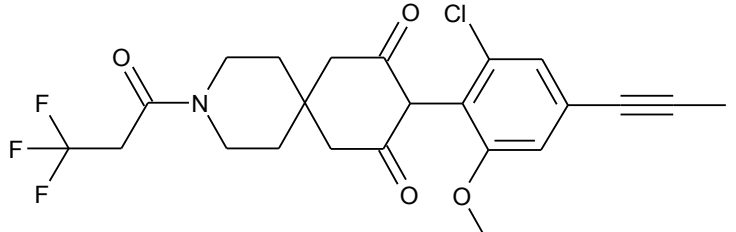
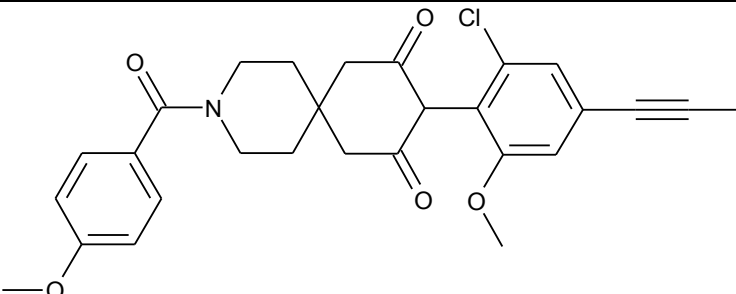
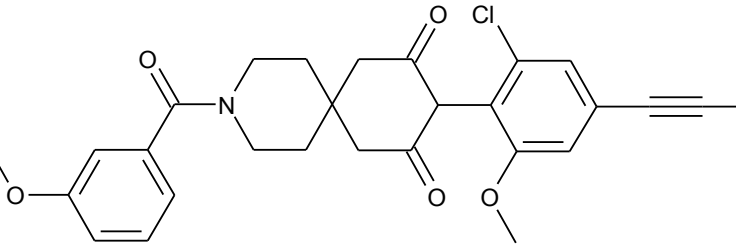
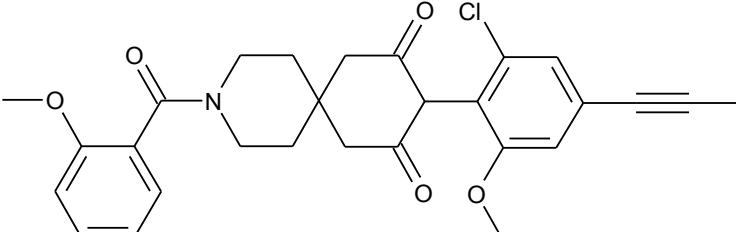
A6		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 6,99 (s, 1H), 6,86 (s, 1H), 3,69 (s, 3H), 3,38 (m, 4H), 2,51 (s, 4H), 2,01 (s, 3H), 1,70-1,63 (m, 4H), 1,32 (s, 9H)
A7		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 6,99 (s, 1H), 6,85 (s, 1H), 3,69 (s, 3H), 3,51 (bs, 4H), 2,54 (s, 4H), 2,01 (s, 3H), 1,78-1,72 (m, 4H), 1,22 (s, 9H)
A8		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,00 (s, 1H), 6,86 (s, 1H), 3,79 (bs, 2H), 3,69 (s, 3H), 3,62 (bs, 2H), 2,56 (s, 4H), 2,01 (s, 3H), 1,97-1,96 (m, 1H), 1,80-1,76 (m, 2H), 1,68-1,65 (m, 2H), 0,86-0,85 (ill.res.d, 2H), 0,81-0,79 (d, 2H)
A9		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,00 (s, 1H), 6,87 (s, 1H), 6,47 (t, 1H), 3,70-3,62 (m, 7H), 2,57 (s, 4H), 2,01 (s, 3H), 1,81-1,71 (m, 4H)
A10		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 6,99 (s, 1H), 6,86 (s, 1H), 3,70-3,66 (m, 7H), 2,54 (s, 4H), 2,01 (s, 3H), 1,73-1,66 (m, 4H), 1,27 (s, 9H)
A11		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,68-8,67 (d, 1H), 8,19-8,17 (d, 1H), 8,03-7,99 (m, 1H), 7,64-7,61 (m, 1H), 6,99 (s, 1H), 6,86 (s, 1H), 3,69 (s, 3H), 3,64 (m, 4H), 2,57 (s, 4H), 2,01 (s, 3H), 1,84-1,77 (m, 4H)

A12		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 6,98 (s, 1H), 6,86 (s, 1H), 3,61 (s, 3H), 3,45 (bs, 2H), 3,31 (bs, 2H), 2,42 (s, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,61 (m, 2H), 1,52 (m, 2H)
A13		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,96-8,95 (ill.res.d, 1H), 8,22-8,19 (dd, 1H), 8,11-8,09 (d, 1H), 7,78 (s, 1H), 7,66 (s, 1H), 3,83(s, 3H), 3,63 (t, 2H), 3,57 (t, 2H), 2,57 (s, 4H), 2,11-2,10 (3H), 1,81-1,77 (m, 2H), 1,70 (t, 2H)
A14		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,34 (s, 2H), 3,62 (t, 2H), 3,56 (t, 2H), 2,60 (s, 4H), 2,09 (s, 3H), 2,03 (s, 3H), 1,78 (t, 2H), 1,68 (t, 2H) (m, 4H)
A15		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,34 (s, 2H), 3,88 (s, 2H), 3,64 (t, 2H), 3,49 (t, 2H), 2,61 (s, 4H), 2,03 (s, 3H), 1,80 (t, 2H), 1,72 (t, 2H)
A16		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,34 (s, 2H), 6,46 (t, 1H), 3,69-3,62 (m, 4H), 2,63 (s, 4H), 2,03 (s, 3H), 1,82-1,74 (m, 4H)
A17		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,67 (d, 1H), 8,18 (d, 1H), 8,02 (t, 1H), 7,64-7,63 (m, 1H), 7,34 (s, 2H), 3,65 (t, 4H), 2,63 (s, 4H), 2,03 (s, 3H), 1,83 (t, 4H)
A18		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,30 (s, 2H), 6,48 (t, 1H), 4,62 (s, 2H), 3,68-3,57 (m, 2H), 3,51-3,43 (m, 2H), 2,49 (s, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,78-1,70 (m, 4H)

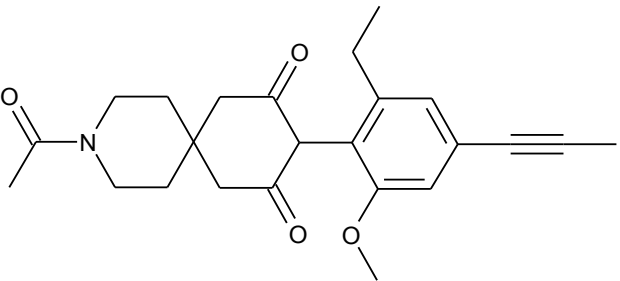
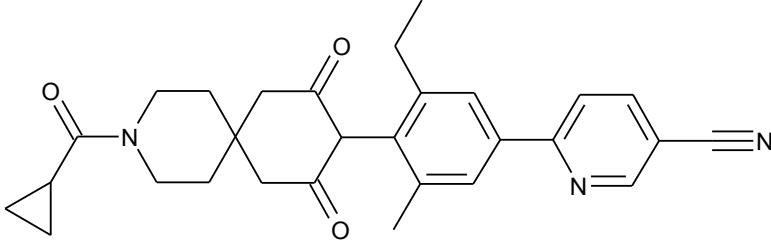
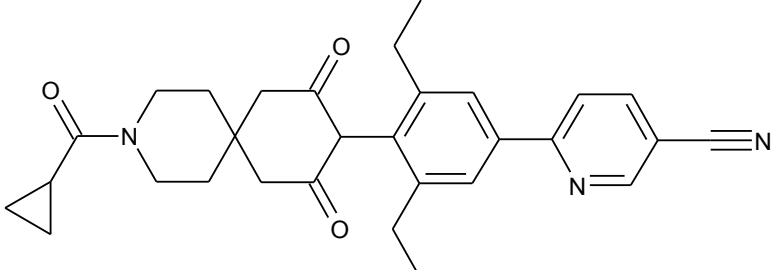
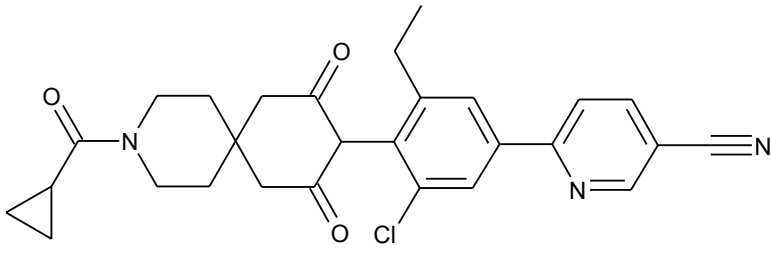
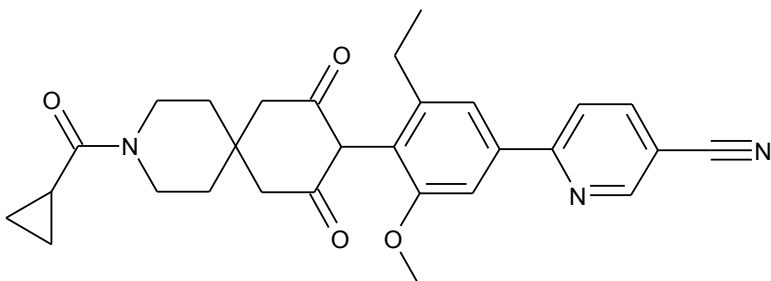
A19		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,93 (s, 1H), 8,26 (d, 1H), 7,78 (d, 1H), 6,99 (d, 1H), 6,86 (d, 1H), 3,83-3,81 (m, 2H), 3,69 (d, 3H), 3,46-3,45 (m, 2H), 2,64-2,60 (m, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,87-1,81 (m, 2H), 1,77-1,72 (m, 2H)
A20		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,65 (br s, 2H), 7,45 (d, 2H), 6,99 (d, 1H), 6,86 (d, 1H), 3,83-3,77 (m, 2H), 3,68 (d, 3H), 3,42-3,33 (m, 2H), 2,67-2,52 (m, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,88-1,78 (m, 2H), 1,72-1,69 (m, 2H)
A21		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,63 (s, 2H), 7,90 (d, 1H), 7,52 (t, 1H), 6,99 (s, 1H), 6,86 (s, 1H), 3,82 (br s, 2H), 3,70-3,66 (br d, 3H), 3,47 (br s, 2H), 2,60 (s, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,82-1,72 (m, 4H)
A22		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 9,27-9,23 (m, 1H), 7,91-7,83 (m, 2H), 6,99 (d, 1H), 6,86 (d, 1H), 3,90-3,82 (m, 2H), 3,69 (d, 3H), 3,56-3,43 (m, 2H), 2,66-2,57 (m, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,86-1,77 (m, 4H)
A23		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,17 (t, 1H), 7,90-7,84 (m, 2H), 6,99 (d, 1H), 6,86 (d, 1H), 3,84-3,82 (m, 2H), 3,69 (d, 3H), 3,54-3,45 (m, 2H), 2,64-2,56 (m, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,88-1,80 (m, 2H), 1,78-1,75 (m, 2H)
A24		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,77 (t, 1H), 7,14 (d, 1H), 7,00 (d, 1H), 6,87 (d, 2H), 3,92 (d, 3H), 3,83-3,78 (m, 2H), 3,69 (d, 3H), 3,60-3,54 (m, 2H), 2,64-2,54 (m, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,82-1,78 (m, 4H)

A25		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,26 (d, 1H), 7,58 (d, 1H), 7,51-7,45 (m, 1H), 6,99 (br s, 1H), 6,86 (br s, 1H), 3,91 (s, 3H), 3,79 (br s, 2H), 3,69 (d, 3H), 3,54 (br s, 2H), 2,98 (s, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,85-1,68 (m, 4H)
A26		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,38 (d, 1H), 7,12 (s, 1H), 7,05 (d, 1H), 6,99 (d, 1H), 6,86 (d, 1H), 3,92 (s, 3H), 3,83-3,76 (m, 2H), 3,69 (d, 3H), 3,45-3,37 (m, 2H), 2,64-2,55 (m, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,86-1,79 (m, 2H), 1,78-1,66 (m, 2H)
A27		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,31 (d, 1H), 7,33 (d, 1H), 7,14 (s, 1H), 7,00 (d, 1H), 6,86 (d, 1H), 3,83-3,77 (m, 2H), 3,69 (d, 3H), 3,42-3,36 (m, 2H), 2,64-2,55 (m, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,88-1,68 (m, 4H)
A28		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,69 (s, 1H), 8,54 (s, 1H), 6,99 (d, 1H), 6,86 (d, 1H), 3,85-3,79 (m, 2H), 3,69 (d, 3H), 3,60-3,53 (m, 2H), 2,64-2,55 (m, 7H), 2,01 (s, 3H), 1,87-1,71 (m, 4H)
A29		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,76 (d, 1H), 7,27 (d, 1H), 7,00 (d, 1H), 6,87 (d, 1H), 4,14 (s, 3H), 3,88-3,80 (m, 2H), 3,69 (d, 3H), 3,62-3,55 (m, 2H), 2,65-2,56 (m, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,89-1,74 (m, 4H)
A30		1H ЯМР (400МГц, DMSO-d6) δ = 8,58 (br s, 1H), 8,47 (br s, 1H), 6,97 (d, 1H), 6,86 (d, 1H), 3,69 (br s, 2H), 3,61 (d, 3H), 3,15 (br s, 2H), 2,50-2,40 (m, 7H), 2,05 (s, 3H), 1,72-1,50 (m, 4H)

A31		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,52-7,45 (m, 1H), 7,42-7,36 (m, 1H), 7,31-7,25 (m, 1H), 7,23-7,16 (m, 1H), 6,99 (d, 1H), 6,85 (d, 1H), 3,89-3,80 (m, 2H), 3,68 (d, 3H), 3,41-3,33 (m, 2H), 2,64-2,52 (m, 4H), 2,03-2,00 (m, 3H), 1,88-1,65 (m, 4H)
A32		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,69-7,61 (m, 2H), 7,50-7,39 (m, 5H), 7,23 (br s, 1H), 7,17 (t, 2H), 7,07 (br s, 1H), 3,88-3,70 (m, 5H), 3,48 (br s, 2H), 2,63 (s, 4H), 1,90-1,66 (m, 4H)
A33		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 8,78 (s, 2H), 8,06 (s, 1H), 7,94 (s, 1H), 7,49-7,40 (m, 5H), 3,89-3,75 (m, 5H), 3,48 (br s, 2H), 2,63 (s, 4H), 1,90-1,67 (m, 4H)
A34		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 8,96 (d, 1H), 8,20 (dd, 1H), 8,10 (d, 1H), 7,78 (s, 1H), 7,66 (s, 1H), 7,48-7,39 (m, 5H), 3,88-3,76 (m, 5H), 3,48 (br s, 2H), 2,70-2,55 (m, 4H), 1,90-1,67 (m, 4H)
A35		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 8,98-8,97 (m, 1H), 8,22 (dd, 1H), 8,12 (dd, 1H), 7,80 (d, 1H), 7,68 (d, 1H), 3,85 (s, 3H), 3,85-3,80 (m, 2H), 3,68-3,61 (m, 2H), 2,63 (s, 4H), 2,03-1,95 (m, 1H), 1,86-1,66 (m, 4H), 0,92-0,74 (m, 4H)
A36		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 6,99 (s, 1H), 6,85 (s, 1H), 5,97-5,89 (m, 1H), 5,30 (d, 1H), 5,19 (d, 1H), 4,20 (s, 2H), 4,04 (d, 2H), 3,69 (s, 3H), 3,66-3,59 (m, 2H), 3,55-3,47 (m, 2H), 2,53 (s, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,79-1,64 (m, 4H)

A37		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,00 (s, 1H), 6,86 (s, 1H), 3,70 (s, 3H), 3,66-3,59 (m, 2H), 3,58-3,52 (m, 2H), 2,79-2,71 (m, 1H), 2,57 (s, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,81-1,69 (m, 4H), 0,81-0,75 (m, 2H), 0,59-0,54 (m, 2H)
A38		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,00 (s, 1H), 6,87 (s, 1H), 4,18 (s, 2H), 3,70 (s, 3H), 3,65-3,59 (m, 2H), 3,58-3,50 (m, 2H), 3,45 (t, 2H), 2,56 (s, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,80-1,59 (m, 6H), 0,94 (t, 3H)
A39		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,00 (s, 1H), 7,87 (s, 1H), 3,70 (s, 3H), 3,66-3,63 (m, 2H), 3,59-3,54 (m, 2H), 3,49 (q, 2H), 2,56 (s, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,82-1,64 (m, 4H)
A40		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,38 (d, 2H), 7,02-6,96 (m, 3H), 6,86 (s, 1H), 3,83 (s, 3H), 3,80-3,48 (m, 7H), 2,58 (s, 4H), 2,01 (s, 3H), 1,75 (br s, 4H)
A41		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,36 (t, 1H), 7,05-6,93 (m, 4H), 6,85 (s, 1H), 3,82 (s, 3H), 3,78 (br s, 2H), 3,72-3,63 (m, 3H), 3,46 (br s, 2H), 2,57 (s, 4H), 2,01 (s, 3H), 1,87-1,78 (m, 2H), 1,76-1,63 (m, 2H)
A42		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,41 (t, 1H), 7,21 (d, 1H), 7,09-6,96 (m, 3H), 6,85 (d, 1H), 3,85 (s, 3H), 3,79 (t, 2H), 3,68 (d, 3H), 3,33 (m, 2H), 2,62-2,48 (m, 4H), 2,01 (s, 3H), 1,82-1,56 (m, 4H)

A43		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,94 (d, 1H), 7,81 (d, 1H), 7,00 (s, 1H), 6,87 (s, 1H), 4,32 (br s, 2H), 3,81 (br s, 2H), 3,70 (s, 3H), 2,60 (s, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,86-1,78 (m, 4H)
A44		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,48 (d, 1H), 7,00 (d, 1H), 6,87 (d, 1H), 6,47 (d, 1H), 3,90 (s, 3H), 3,84-3,56 (m, 7H), 2,60 (s, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,86-1,68 (m, 4H)
A45		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,78 (s, 1H), 7,00 (d, 1H), 6,86 (s, 1H), 6,69 (s, 1H), 3,85-3,79 (m, 2H), 3,74-3,65 (m, 5H), 2,59 (s, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,86-1,63 (m, 4H)
A46		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 6,99 (s, 1H), 6,87 (s, 1H), 3,69 (s, 3H), 3,33-3,24 (m, 4H), 2,83 (s, 6H), 2,54 (s, 4H), 2,02 (s, 3H), 1,75-1,67 (m, 4H)
A47		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,05 (d, 2H), 3,69-3,53 (m, 4H), 2,60 (s, 4H), 2,38-2,29 (q, 2H), 2,11 (s, 3H), 2,03-1,97 (m, 6H), 1,79-1,71 (m, 2H), 1,71-1,62 (m, 2H), 1,04 (t, 3H)
A48		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,07 (s, 2H), 3,66-3,54 (m, 4H), 2,60 (s, 4H), 2,34 (q, 4H), 2,11 (s, 3H), 2,01 (s, 3H), 1,78-1,71 (m, 2H), 1,70-1,62 (m, 2H), 1,04 (t, 6H)
A49		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,23 (s, 1H), 7,16 (s, 1H), 3,68-3,53 (m, 4H), 2,60 (s, 4H), 2,39 (q, 2H), 2,10 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,87-1,79 (m, 1H), 1,77-1,69 (m, 2H), 1,68-1,61 (m, 1H), 1,06 (t, 3H)

A50		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 6,87 (s, 1H), 6,78 (d, 1H), 3,67 (d, 3H), 3,65-3,59 (m, 2H), 3,59-3,53 (m, 2H), 2,58 (s, 4H), 2,33 (q, 2H), 2,11 (s, 3H), 2,01 (s, 3H), 1,82-1,76 (m, 1H), 1,75-1,67 (m, 2H), 1,66-1,59 (m, 1H), 1,04 (t, 3H)
A51		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,93 (d, 1H), 8,17 (dd, 1H), 8,04 (d, 1H), 7,81 (s, 1H), 7,79 (s, 1H), 3,91-3,78 (m, 2H), 3,73-3,61 (m, 2H), 2,66 (s, 4H), 2,54-2,43 (q, 2H), 2,16 (s, 3H), 2,05-1,94 (m, 1H), 1,88-1,77 (m, 2H), 1,75-1,63 (m, 2H), 1,13 (t, 3H), 0,94-0,77 (m, 4H)
A52		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,94 (dd, 1H), 8,18 (dd, 1H), 8,06 (dd, 1H), 7,82 (s, 2H), 3,90-3,79 (m, 2H), 3,73-3,61 (m, 2H), 2,67 (s, 4H), 2,48 (q, 4H), 2,05-1,95 (m, 1H), 1,85-1,76 (m, 2H), 1,74-1,66 (m, 2H), 1,14 (t, 6H), 0,92-0,76 (m, 4H)
A53		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,96 (dd, 1H), 8,21 (dd, 1H), 8,09 (d, 1H), 8,03 (d, 1H), 7,93 (d, 1H), 3,88-3,79 (m, 2H), 3,72-3,61 (m, 2H), 2,66 (s, 4H), 2,53 (q, 2H), 2,05-1,95 (m, 1H), 1,93-1,85 (m, 1H), 1,83-1,73 (m, 2H), 1,72-1,62 (m, 1H), 1,14 (t, 3H), 0,93-0,76 (m, 4H)
A54		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 8,94 (d, 1H), 8,18 (dd, 1H), 8,08 (d, 1H), 7,60 (d, 1H), 7,56 (d, 1H), 3,88-3,74 (m, 5H), 3,72-3,61 (m, 2H), 2,63 (s, 4H), 2,49 (q, 2H), 2,04-1,95 (m, 1H), 1,90-1,82 (m, 1H), 1,81-1,70 (m, 2H), 1,70-1,62 (m, 1H), 1,14 (t, 3H), 0,92-0,77 (m, 4H)

A11	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5
A12	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A13	1	5	2	5	3	5	5	5	2	5
A14	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A15	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A16	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A17	2	5	4	5	2	2	3	5	2	5
A18	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A35	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A47	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A48	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5
A49	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A51	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5
A52	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A53	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	3	5	4	5	3	5
A57	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A58	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Н. Т. = не тестували.