



УКРАЇНА

(19) **UA**(11) **125690**(13) **C2**

(51) МПК

C07D 405/14 (2006.01)**C07D 413/14** (2006.01)**A01N 43/40** (2006.01)**C07D 213/75** (2006.01)**C07D 213/89** (2006.01)**C07D 401/04** (2006.01)**C07D 409/14** (2006.01)**C07D 417/14** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2018 10142	(72) Винахідник(и):	Картер Нейл Брайан (GB), Бріггс Емма (GB), Морріс Джеймс Алан (GB), Морріс Меллоні (GB), Тейт Джозеф Ендрю (GB), Уейлз Джеффри Стівен (GB), Уільямс Джон (GB)
(22) Дата подання заявки:	16.03.2017	(73) Володілець (володільці):	СІНГЕНТА ПАРТІСІПЕИШНС АГ, Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, Switzerland (CH)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	19.05.2022	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	1604979.3, 1606639.1	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	JP 2014208631 A US 2013/005574 A1 WO 2015/052076 A1
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	23.03.2016, 15.04.2016		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	GB, GB		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.12.2018, Бюл.№ 23		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	18.05.2022, Бюл.№ 20		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2017/056286, 16.03.2017		

(54) ГЕРБІЦИДИ**(57) Реферат:**

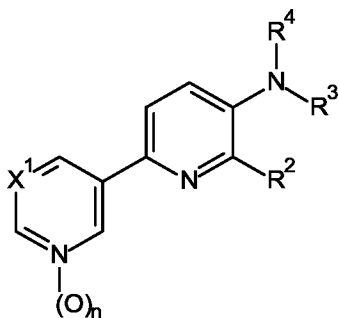
Даний винахід стосується гербіцидно активних піридино-/піримідинопіридинових похідних. У даному винаході додатково передбачаються способи та проміжні сполуки, що застосовуються для одержання таких похідних. Даний винахід додатково поширюється на гербіцидні композиції, які містять такі похідні, а також на застосування таких сполук та композицій у контролі росту небажаних рослин, зокрема, на застосування для контролю бур'янів у сільськогосподарських культурах корисних рослин.

UA 125690 C2

Даний винахід стосується гербіцидно активних піридино-/піримідинопіридинових похідних, а також способів та проміжних сполук, застосовуваних для одержання таких похідних. Даний винахід додатково поширюється на гербіцидні композиції, які містять такі похідні, а також на застосування таких сполук та композицій у контролі росту небажаних рослин, зокрема, на застосування для контролю бур'янів у сільськогосподарських культурах корисних рослин.

Певні піридинопіридинові та піримідинопіридинові похідні відомі з JP 2014-208631, де вказано, що вони характеризуються активністю як інсектицидні засоби та, зокрема, як акарицидні засоби.

Даний винахід базується на відкритті того, що піридинопіридинові та піримідинопіридинові похідні формули (I), визначеної в даному документі, проявляють несподівано високу гербіцидну активність. Таким чином, відповідно до даного винаходу представлена сполука формули (I):



(I),

або її сіль, де

X¹ являє собою N або CR¹;

R¹ вибраний із групи, що складається з водню, галогену, ціано, C₁-C₆алкілу, C₃-C₆циклоалкілу, C₂-C₆алкенілу, C₂-C₆алкінілу, C₁-C₆алкокси, -C(O)OC₁-C₆алкілу, -S(O)ₚC₁-C₆алкілу, NR⁶R⁷, C₁-C₆галогеналкокси та C₁-C₆галогеналкілу;

R² вибраний із групи, що складається з галогену, ціано, нітро, C₁-C₆алкілу, C₁-C₆галогеналкілу, C₂-C₆алкенілу, C₂-C₆алкінілу, C₃-C₆циклоалкілу, -C(O)OC₁-C₆алкілу, -S(O)ₚ(C₁-C₆алкіл), C₁-C₆алкокси, C₁-C₆галогеналкокси та фенолу;

R³ являє собою -C(O)X²R¹²;

X² являє собою O або NR¹⁰;

якщо X² являє собою O, то R¹² вибраний із групи, що складається з C₁-C₆алкілу, C₆алкоксиC₆алкілу, C₁-C₆галогеналкілу, C₆алкоксиC₆галогеналкілу, C₆алкілтіоC₆алкілу, C₂-C₆алкенілу, C₂-C₆алкінілу та - (CRᵃRᵇ)ᵩR¹¹;

якщо X² являє собою NR¹⁰, то R¹² вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, C₁-C₆алкокси, C₁-C₆галогеналкілу, C₁-C₆галогеналкокси, C₆алкілтіоC₆алкілу, C₂-C₆алкенілу, C₂-C₆алкінілу та - (CRᵃRᵇ)ᵩR¹¹;

R¹⁰ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, C₃-C₆циклоалкілу; або R¹⁰ та R¹² разом з атомом азоту, до якого вони приєднані, можуть утворювати 5-, 6- або 7-членне кільце, що необов'язково містить 1-3 додаткові гетероатоми, кожен з яких незалежно вибраний із O, N або S, де, якщо вказане кільце містить сірку в кільці, то вказана сірка в кільці перебуває у формі S(O)ₚ;

R⁴ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, C₁-C₆алкокси, C₁-C₆галогеналкілу, C₁-C₆галогеналкокси, C₃-C₆циклоалкілу, C₃-C₆алкенілу, C₃-C₆алкінілу, -C(O)R⁹ та -(CRᵃRᵇ)ᵩR⁵;

Rᵃ являє собою водень або C₁-C₂алкіл;

Rᵇ являє собою водень або C₁-C₂алкіл;

R⁵ являє собою ціано, -C(O)OC₁-C₆алкіл, -C₃-C₆циклоалкіл, -арил або -гетероарил, де вказані арил та гетероарил необов'язково заміщені 1-3 незалежними R⁸;

R⁶ та R⁷ незалежно вибрані з групи, що складається з водню та C₁-C₆алкілу;

кожен R⁸ незалежно вибраний із групи, що складається з галогену, C₁-C₆алкілу та C₁-C₆алкокси-, C₁-C₆галогеналкілу, C₁-C₆галогеналкокси-, ціано та S(O)ₚ(C₁-C₆алкіл);

R⁹ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, C₁-C₆алкокси, C₁-C₆галогеналкілу, C₁-C₆галогеналкокси, C₂-C₆алкенілу, C₂-C₆алкінілу та -(CRᵃRᵇ)ᵩR¹¹;

або R⁴ та R¹⁰ разом з атомами, до яких вони приєднані, утворюють 5-7-членну кільцеву систему, яка необов'язково містить 1-3 гетероатомів, незалежно вибраних із S, O та N; або R⁴ та R¹² разом з атомами, до яких вони приєднані, утворюють 5-7-членну кільцеву систему, яка необов'язково містить 1-3 гетероатомів, незалежно вибрані з S, O та N;

R¹¹ являє собою ціано, -C₃-C₆циклоалкіл або -арильне, -гетероарильне або -гетероциклільне кільце, де вказане кільце необов'язково заміщене 1-3 незалежними R⁸, і де, якщо вказане кільце містить сірку в кільці, то вказана сірка в кільці перебуває у формі S(O)ₚ;

n дорівнює 0 або 1;

p дорівнює 0, 1 або 2;

q дорівнює 0, 1, 2, 3, 4, 5 або 6;

г дорівнює 1, 2, 3, 4 або 5, s дорівнює 1, 2, 3, 4 або 5, та сума г+s менше або дорівнює 6;

за умови, що сполука формули (I) не являє собою

(i) трет-бутил-N-[2-метил-6-(3-піридил)-3-піридил]карбамат або

(ii) 1-аміно-1-етил-3-[2-метил-6-(3-піридил)-3-піридил]сечовину.

Сполуки формули (I) можуть існувати у вигляді різних геометричних ізомерів або в різних таутомерних формах. Даний винахід охоплює застосування усіх таких ізомерів і таутомерів та їхніх сумішей у всіх співвідношеннях, а також ізотопних форм, таких як дейтеровані сполуки.

Припускається, що сполуки формули (I) можуть містити один або декілька асиметричних центрів, що таким чином може призводити до утворення оптичних ізомерів та діастереомерів. Незважаючи на те, що даний винахід представлено без урахування стереохімії, він охоплює застосування всіх таких оптичних ізомерів та діастереомерів, а також рацемічних та розділених, енантімерно чистих R- та S-стереоізомерів, а також інших сумішей R- та S-стереоізомерів та їхніх агрохімічно прийнятних солей.

Кожен алкільний фрагмент або окремо, або як частина більшої групи (такий як алкокси, алкілтіо, алкоксикарбоніл, алкілкарбоніл, алкіламінокарбоніл або діалкіламінокарбоніл тощо) може бути з прямим ланцюгом або розгалуженим. Як правило, алкіл являє собою, наприклад, метил, етил, н-пропіл, ізопропіл, н-бутил, втор-бутил, ізобутил, трет-бутил, н-пентил, неопентил або н-гексил. Алкільні групи зазвичай являють собою C₁-C₆алкільні групи (за винятком тих випадків, коли вони вже визначені в більш вузькому сенсі), але переважно являють собою C₁-C₄алкільні або C₁-C₃алкільні групи та більш переважно являють собою C₁-C₂алкільні групи (такі як метил).

Алкенільні й алкінільні фрагменти можуть перебувати у формі прямих або розгалужених ланцюгів, та алкенільні фрагменти, якщо це необхідно, можуть перебувати або в (E)-, або в (Z)-конфігурації. Алкенільні й алкінільні фрагменти можуть містити один або декілька подвійних та/або потрійних зв'язків у будь-якій комбінації, але переважно вони містять тільки один подвійний зв'язок (для алкенілу) або тільки один потрійний зв'язок (для алкінілу).

Алкенільні або алкінільні фрагменти, як правило, являють собою C₂-C₄алкеніл або C₂-C₄алкініл, більш конкретно етеніл (вініл), проп-2-еніл, проп-3-еніл (аліл), етиніл, проп-3-ініл (пропаргіл) або проп-1-ініл. Термін циклоалкіл переважно стосується циклопропілу, циклобутилу, циклопентилу або циклогексилу.

У контексті даного опису термін "арил" переважно означає феніл.

Гетероарильні групи та гетероарильні кільця (або окремо, або як частина більшої групи, такі як гетероарил-алкіл-) являють собою кільцеві системи, які містять щонайменше один гетероатом, та можуть перебувати в моно- або біциклічній формі. Як правило, термін "гетероарил", що використовується в контексті даного винаходу, включає фурильні, тієнільні, піролільні, піразолільні, імідазолільні, триазолільні, оксазолільні, ізоксазолільні, тiazолільні, ізотіазолільні, оксазолільні, піридинільні, піримідинільні, піридазинільні, піразинільні й триазинільні кільця, які можуть бути заміщені або можуть не бути заміщені, як описано в даному документі.

Термін "гетероцикліл", що застосовується в даному документі, охоплює кільцеві системи, які містять щонайменше один гетероатом, та які, як правило, перебувають у моноциклічній формі. Гетероциклільні групи переважно будуть містити до двох гетероатомів, які переважно будуть вибрані з азоту, кисню та сірки. Якщо гетероцикл містить сірку як гетероатом, вона може перебувати в окисненій формі, тобто у формі -S(O)_r-, де r являє собою ціле число, яке дорівнює 0, 1 або 2, як визначено в даному документі. Такі гетероциклільні групи переважно являють собою 3-8-членні, та більш переважно 3-6-членні кільця. Приклади гетероциклічних груп включають оксетанільні, тіетанільні та азетидинільні групи. Такі гетероциклільні кільця можуть бути заміщеними або можуть не бути заміщеними, як описано в даному документі.

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

Галогеналкільними групами з довжиною ланцюга від 1 до 6 атомів вуглецю є, 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-н-пропіл та перфтор-н-гексил.

Алкоксигрупи переважно характеризуються довжиною ланцюга від 1 до 6 атомів вуглецю. Алкокси являє собою, наприклад, метокси, етокси, пропокси, ізопропокси, н-бутокси, ізобутокси, втор-бутокси або трет-бутокси, або ізомер пентилокси або гексилокси, переважно метокси й етокси. Також слід розуміти, що два замісники алкокси можуть бути присутніми на одному атомі вуглецю.

Галогеналкокси являє собою, наприклад, фторметокси, дифторметокси, трифторметокси, 2,2,2-трифторетокси, 1,1,2,2-тетрафторетокси, 2-фторетокси, 2-хлоретокси, 2,2-дифторетокси або 2,2,2-трихлоретокси, переважно дифторметокси, 2-хлоретокси або трифторметокси.

C₁-C₆алкіл-S- (алкілтіо) являє собою, наприклад, метилтіо, етилтіо, пропілтіо, ізопропілтіо, н-бутилтіо, ізобутилтіо, втор-бутилтіо або трет-бутилтіо, переважно метилтіо або етилтіо.

C₁-C₆алкіл-S(O)- (алкілсульфініл) являє собою, наприклад, метилсульфініл, етилсульфініл, пропілсульфініл, ізопропілсульфініл, н-бутилсульфініл, ізобутилсульфініл, втор-бутилсульфініл або трет-бутилсульфініл, переважно метилсульфініл або етилсульфініл.

C₁-C₆алкіл-S(O)₂- (алкілсульфоніл) являє собою, наприклад, метилсульфоніл, етилсульфоніл, пропілсульфоніл, ізопропілсульфоніл, н-бутилсульфоніл, ізобутилсульфоніл, втор-бутилсульфоніл або трет-бутилсульфоніл, переважно метилсульфоніл або етилсульфоніл.

Сполуки формули (I) можуть утворювати та/або застосовуватися як прийнятні з погляду сільського господарства солі з амінами (наприклад з аміаком, диметиламіном і триетиламіном), основами лужних металів та лужноземельних металів або четвертинними амонієвими основами. З-поміж гідроксидів, оксидів, алкоксидів та гідрокарбонатів і карбонатів лужних металів та лужноземельних металів, застосовуваних у солеутворенні, особливу увагу слід приділити гідроксидам, алкоксидам, оксидам та

карбонатам літію, натрію, калію, магнію й кальцію, але особливо гідроксидам, алкоксидам, оксидам і карбонатам натрію, магнію та кальцію. Також можна застосовувати відповідну триметилсульфонієву сіль.

Сполуки формули (I) також можуть утворювати (та/або застосовуватися як) прийнятні з погляду сільського господарства солі з різноманітними органічними та/або неорганічними кислотами, наприклад, оцтовою, пропіоновою, молочною, лимонною, винною, бурштиною, фумаровою, малеїною, маліновою, мигдалевою, яблучною, фталевою, соляною, бромистоводневою, фосфорною, азотною, сірчаною, метансульфоною, нафталінсульфоною, бензолсульфоною, толуолсульфоною, камфорсульфоною та подібними відомими прийнятними кислотами, якщо сполука формули (I) містить основну функціональну групу.

За необхідності сполуки формули (I) також можуть перебувати у формі N-оксиду/застосовуватися як N-оксид.

Сполуки формули (I) також можуть перебувати у формі гідратів/застосовуватися як гідрати, які можуть бути утворені під час солеутворення.

Переважні значення X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^a , R^b , n , p , q та s викладені нижче, і сполука формули (I) відповідно до даного винаходу може містити будь-яку комбінацію вказаних значень. Фахівцю в даній галузі буде зрозуміло, що значення для будь-якої вказаної групи варіантів здійснення можна комбінувати зі значеннями для будь-якої іншої групи варіантів здійснення, якщо такі комбінації не є взаємовиключними.

Фахівцю в даній галузі також буде зрозуміло, що значення g та s у визначеннях C_7 алкокси C_8 алкілу та C_7 алкокси C_8 галогеналкілу є такими, що довжина вуглецевого ланцюга замісника не перевищує 6. Переважні значення g становлять 1, 2 або 3. Переважні значення s становлять 1, 2 або 3. У різноманітних варіантах здійснення g дорівнює 1, s дорівнює 1; або g дорівнює 1, s дорівнює 2; або g дорівнює 1, s дорівнює 3; або g дорівнює 2, s дорівнює 1; g дорівнює 2, s дорівнює 2; або g дорівнює 2, s дорівнює 3; або g дорівнює 3, s дорівнює 1; або g дорівнює 3, s дорівнює 2, g дорівнює 3, s дорівнює 3. Таким чином, особливо переважні замісники включають метоксиметил й етоксиметил.

В одному конкретному варіанті здійснення даного винаходу X^1 являє собою N.

В іншому варіанті здійснення даного винаходу X^1 являє собою CR^1 , та R^1 переважно вибраний із групи, що складається з водню, ціано, галогену, C_1 - C_3 алкілу, C_3 - C_4 алкінілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 галогеналкілу, C_1 - C_3 галогеналкокси та C_1 - C_3 тіоалкілу. Більш переважно R^1 вибраний із водню, ціано, хлору, фтору, метилу, пропінілу, метокси, трифторметилу, дифторметокси й тіометилу. Ще більш переважно R^1 вибраний із групи, що складається з водню, ціано, фтору, хлору, метокси-, дифторметилу й трифторметилу. Найбільш переважно R^1 являє собою фтор.

Переважно R^2 вибраний із групи, що складається з галогену, ціано, C_1 - C_6 алкілу, C_1 - C_6 галогеналкілу, $C(O)OC_1$ - C_6 алкілу та фенілу. Більш переважно R^2 являє собою хлор, ціано, метил, трифторметил, метокси, $-C(O)OCH_3$ або феніл.

В одній групі варіантів здійснення R^2 вибраний із групи, що складається з галогену, ціано, нітро, C_1 - C_6 алкілу, C_1 - C_6 галогеналкілу, C_2 - C_6 алкенілу, C_2 - C_6 алкінілу, C_3 - C_6 циклоалкілу, $-C(O)OC_1$ - C_6 алкілу, $-S(O)_p(C_1$ - C_6 алкіл), C_1 - C_6 алкокси та C_1 - C_6 галогеналкокси, і переважно являє собою галоген, C_1 - C_6 алкіл або C_1 - C_6 галогеналкіл, більш переважно хлор, метил або трифторметил.

Якщо X^2 являє собою O (тобто якщо R^3 являє собою $-C(O)OR^{12}$), то R^{12} переважно вибраний із групи, що складається з водню, C_1 - C_6 алкілу, C_7 алкокси C_8 алкілу, C_1 - C_6 галогеналкілу, C_7 алкокси C_8 галогеналкілу, C_7 алкілтіо- C_8 алкілу, C_2 - C_6 алкенілу, C_2 - C_6 алкінілу та $-(CR^aR^b)_qR^{11}$. У таких варіантах здійснення R^{12} переважно являє собою C_1 - C_4 алкіл, C_1 - C_4 галогеналкіл, C_1 - C_3 алкокси- C_1 - C_3 алкіл, C_1 - C_3 алкілтіо- C_1 - C_3 алкіл або $CR^aR^bR^{11}$, де q дорівнює 0, 1 або 2, кожен із R^a та R^b являє собою водень, та R^{11} являє собою ціано, C_3 - C_6 циклоалкіл, 5- або 6-членний гетероцикл, який містить 1 або 2 гетероатоми, незалежно вибрані з O та S, де вказаний S перебуває у формі $S(O)_p$, або феніл, необов'язково заміщений 1-3 R^8 .

В одній групі варіантів здійснення R^3 являє собою $-C(O)OC_1$ - C_6 алкіл, та переважно вибраний із групи, що складається з $-C(O)O$ -етилу, $-C(O)O$ -ізо-пропілу та $-C(O)O$ -трет-бутилу.

Якщо X^2 являє собою NR^{10} (тобто, якщо R^3 являє собою $-C(O)NR^{10}R^{12}$), то є переважним, щоб R^{10} являв собою водень або C_1 - C_6 алкіл (зокрема метил), або щоб він утворював 5-7-членну (переважно 5- або 6-членну) кільцеву систему, яка необов'язково містить 1-3 додаткові гетероатоми, незалежно вибрані з S, O та N, або в поєднанні з R^4 та з атомами, до яких R^{10} та R^4 приєднані, або в поєднанні з R^{12} та з атомом азоту, до якого R^{10} та R^{12} приєднані. У варіантах здійснення, де R^4 та R^{10} зв'язані, фахівцю в даній галузі буде зрозуміло, що кільцева система може являти собою заміщену кільцеву систему, яка містить замісник при атомі азоту групи NR^{10} , що являє собою замісник R^{12} . У таких варіантах здійснення є переважним, щоб R^{12} являв собою водень або C_1 - C_6 алкіл; переважно водень або C_1 - C_3 алкіл; та більш переважно водень або метил.

У варіантах здійснення, в яких R^{10} та R^{12} разом з атомом азоту, до якого вони приєднані, утворюють кільцеву систему, є переважним, щоб вказана кільцева система була 5- або 6-членною. Якщо кільцева система є 5-членною, то вона переважно буде містити 0 або 1 додатковий гетероатом, незалежно вибраний із O, N або S у формі $S(O)_p$. Більш переважно 1 додатковий гетероатом буде являти собою S у формі $S(O)_p$. Якщо кільцева система є 6-членною, то вона переважно буде містити 0 або 1 додатковий гетероатом, незалежно вибраний із O, N або S у формі $S(O)_p$. Більш переважно 1 додатковий гетероатом буде являти собою O або N.

Якщо R^{10} не утворює кільце ні з R^4 , ні з R^{12} , та являє собою водень або C_1 - C_6 алкіл (переважно водень або метил), є переважним, щоб R^{12} являв собою C_1 - C_4 алкіл, C_1 - C_3 алкокси, $-(CH_2)_3SCH_3$, C_1 - C_3 галогеналкіл, C_3 - C_6 алкініл або $(CR^aR^b)_qR^{11}$. У таких варіантах здійснення, в яких R^{12} являє собою $(CR^aR^b)_qR^{11}$, є особливо

переважним, щоб q дорівнювало 0 або 1. Додатково переважно, щоб R^{11} у таких варіантах здійснення являв собою необов'язково заміщену кільцеву систему, вибрану з групи, що складається з C_3 - C_6 циклоалкілу, ізоксазолілу, фенілу, піридилу, піримідинілу, тетрагідропіранілу та морфолінілу, який, якщо є заміщеним, заміщений 1-3 незалежними R_8 .

5 Переважно R^4 вибраний із групи, що складається з водню, метилу, етилу, алілу, бут-2-ін-1-ілу, $C(O)R^9$, де R^9 переважно являє собою C_1 - C_6 алкокси, та $-(CH_2)_qR^5$ де q дорівнює 1, та R^5 вибраний із групи, що складається із циклопропілу, $-CO_2$ метилу та фенілу, необов'язково заміщених 1-2 групами R^8 , де кожен R^8 незалежно являє собою C_1 - C_3 алкіл або галоген (більш переважно в таких варіантах здійснення R^8 являє собою метил або фтор). В одному варіанті здійснення, в якому R^4 являє собою $-(CH_2)_qR^5$, R^4 являє собою групу $-CH_2$ -2,4-дифторфеніл. У додаткових варіантах здійснення, в яких R^4 являє собою $-(CH_2)_qR^5$, R^4 являє собою -етил-циклопропіл або етил-дифтор-бензил.

В особливо переважних варіантах здійснення R^4 вибраний із групи, що складається з водню, метилу та бутоксикарбонілу.

15 В альтернативному варіанті здійснення даного винаходу R^4 та R^{10} разом з атомами, до яких вони приєднані, утворюють 5-7-членну кільцеву систему, яка необов'язково містить 1-3 гетероатоми, незалежно вибрані з S, O та N, як описано вище.

В одному конкретному варіанті здійснення обидва R^6 і R^7 являють собою водень. В іншому варіанті здійснення R^6 являє собою водень, та R^7 являє собою C_1 - C_6 алкіл (наприклад, метил або етил). В іншому варіанті здійснення обидва R^6 і R^7 являють собою C_1 - C_6 алкіл.

20 Переважно R^9 являє собою C_1 - C_6 алкіл, переважно етил, пропіл (зокрема ізо-пропіл) або бутил (зокрема трет-бутил).

25 Переважно R^{11} вибраний із групи, що складається з C_3 - C_6 циклоалкілу, фенілу, необов'язково заміщеного 1-3 R^8 , 5- або 6-членного незаміщеного гетероарильного або 5- або 6-членного незаміщеного гетероциклільного кільця, та 5- або 6-членного гетероарильного або 5- або 6-членного гетероциклільного кільця, кожне з яких заміщене 1-3 R^8 . Якщо вказане фенільне, гетероциклільне або гетероарильне кільце заміщене, то воно переважно заміщене 1 або 2 R^8 .

Переважно кожен R^8 незалежно вибраний із галогену, C_1 - C_3 алкілу або C_1 - C_3 галогеналкілу. Більш переважно кожен R^8 незалежно вибраний із метилу, етилу, хлору або фтору, ще більш переважно з метилу або хлору.

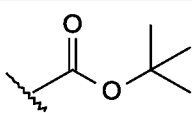
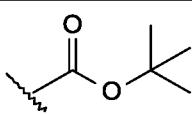
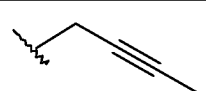
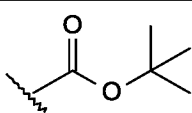
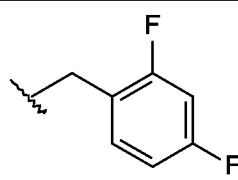
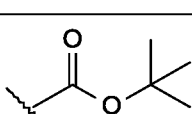
30 В одній групі варіантів здійснення R^{11} являє собою циклопропіл, циклобутил, цикlopентил, циклогексил, феніл або феніл, заміщений 1-3 R^8 .

У наведеній нижче таблиці 1 представлено 113 конкретних прикладів гербіцидних сполук формули (I) для застосування відповідно до даного винаходу.

Таблиця 1

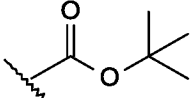
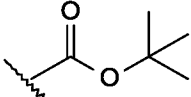
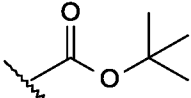
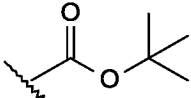
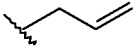
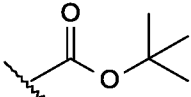
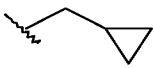
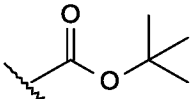
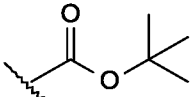
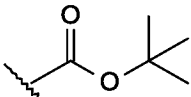
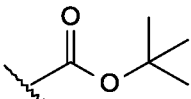
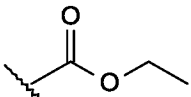
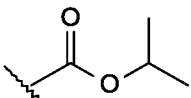
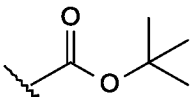
Конкретні приклади сполук формули (I).

* поряд з елементом списку вказує на те, що сполуку виділяли у формі TFA-солі

№ елемента списку	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B1	1	C-F	CF ₃		CH ₃
B2	0	C-F	CF ₃		
B3	0	C-F	CF ₃		
B4	0	C-CN	CF ₃		CH ₃

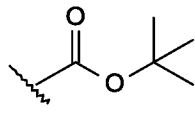
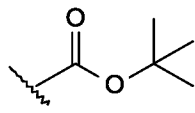
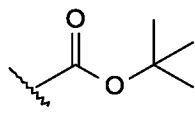
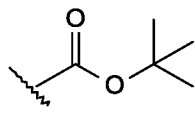
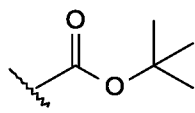
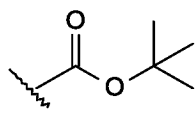
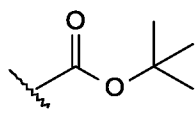
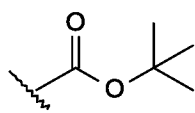
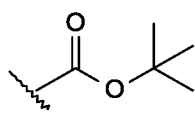
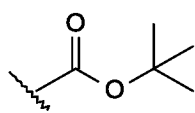
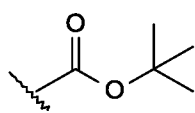
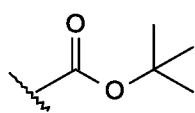
Таблиця 1

Конкретні приклади сполук формули (I).
 * поряд з елементом списку вказує на те, що сполуку виділяли у формі TFA-солі

№ елемента списку	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B5	0	C-CF ₂ H	CF ₃		H
B6	0	C-Cl	CF ₃		H
B7	0	C-CN	CF ₃		H
B9	0	C-F	CF ₃		
B10	0	C-F	CF ₃		
B11	0	C-F	CF ₃		CH ₂ CO ₂ CH ₃
B12	0	C-SCH ₃	CH ₃		H
B13 [#]	0	C-OCF ₂ H	CH ₃		H
B14	0	C-F	CF ₃		CH ₂ CH ₃
B15	0	C-F	CF ₃		H
B16	0	C-F	CF ₃		H
B17	0	C-CF ₃	CF ₃		CH ₃

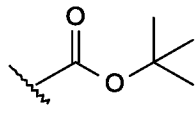
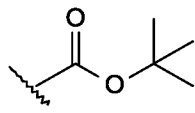
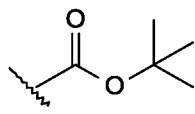
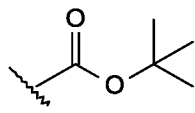
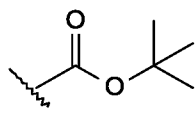
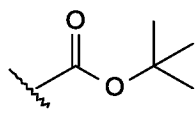
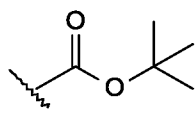
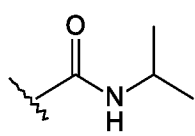
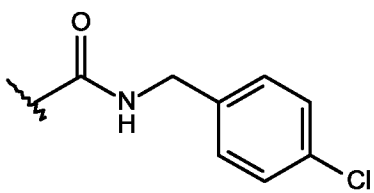
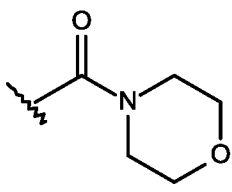
Таблиця 1

Конкретні приклади сполук формули (I).
 * поряд з елементом списку вказує на те, що сполуку виділяли у формі TFA-солі

№ елемента списку	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B18	0	C-CH ₃	CF ₃		CH ₃
B19	0	C-F	CH ₃		H
B20	0	C-CN	CH ₃		H
B21	0	C-OCH ₃	CF ₃		CH ₃
B22	0	C-H	CF ₃		CH ₃
B23	0	C-OCH ₃	CH ₃		H
B24	0	C-CF ₃	CH ₃		H
B25	0	C-H	CH ₃		H
B26	0	N	CH ₃		CH ₃
B27	0	N	Cl		H
B28	0	N	CH ₃		H
B29	0	C-F	CF ₃		CH ₃

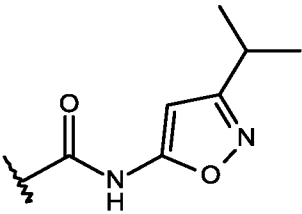
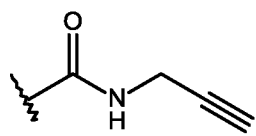
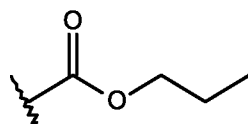
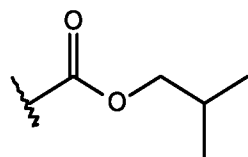
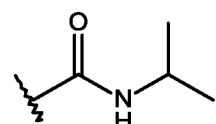
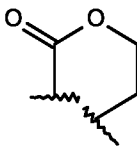
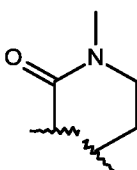
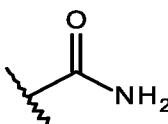
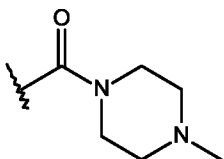
Таблиця 1

Конкретні приклади сполук формули (I).
 * поряд з елементом списку вказує на те, що сполуку виділяли у формі TFA-солі

№ елемента списку	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B30	0	C-F	CF ₃		H
B31	0	N	CF ₃		CH ₃
B32	0	N	CF ₃		H
B33	0	C-C≡C-CH ₃	CH ₃		H
B34	0	C-F	CN		H
B35	0	N	CF ₃		CH ₂ CH=CH ₂
B36	0	C-OCF ₃	CF ₃		H
B37	0	C-F	CF ₃		H
B38	0	C-F	CF ₃		H
B39	0	C-F	CF ₃		H

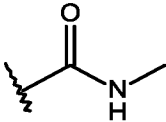
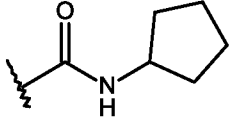
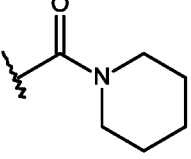
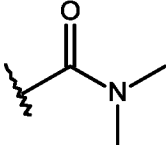
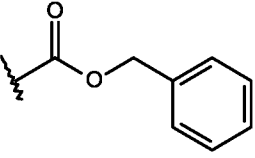
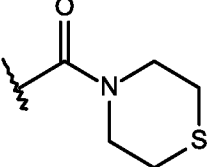
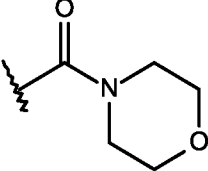
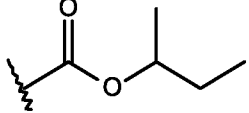
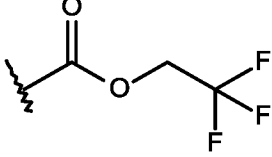
Таблиця 1

Конкретні приклади сполук формули (I).
 * поряд з елементом списку вказує на те, що сполуку виділяли у формі TFA-солі

№ елемента списку	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B40	0	C-F	CF ₃		H
B41	0	C-F	CF ₃		H
B42	0	C-F	CF ₃		H
B43	0	C-F	CF ₃		H
B44	0	N	CF ₃		H
B45	0	C-F	CF ₃		
B46	0	C-F	CF ₃		
B47	0	C-F	CF ₃		H
B48	0	C-F	CF ₃		H

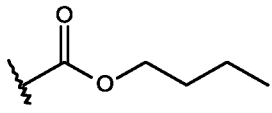
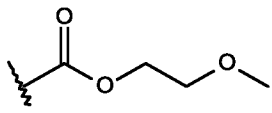
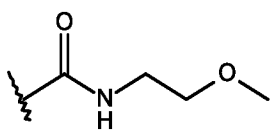
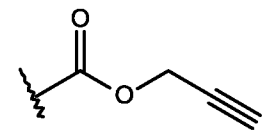
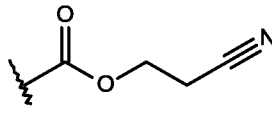
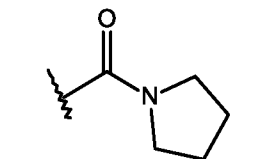
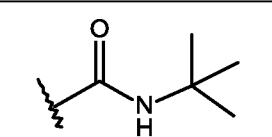
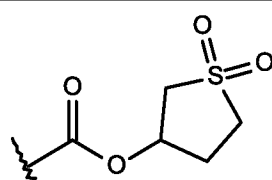
Таблиця 1

Конкретні приклади сполук формули (I).
 * поряд з елементом списку вказує на те, що сполуку виділяли у формі TFA-солі

№ елемента списку	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B49	0	C-F	CF ₃		H
B50	0	C-F	CF ₃		H
B51	0	C-F	CF ₃		H
B52	0	C-F	CF ₃		H
B53	0	C-F	CF ₃		H
B54	0	C-F	CF ₃		H
B55	0	N	CF ₃		H
B56	0	C-F	CF ₃		H
B57	0	C-F	CF ₃		H

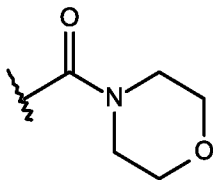
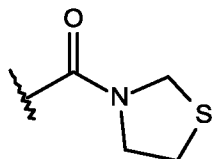
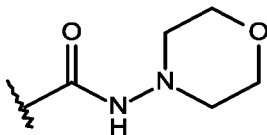
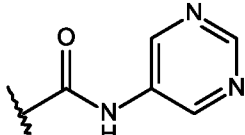
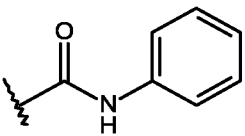
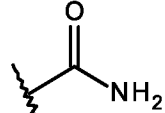
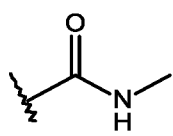
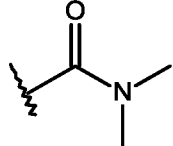
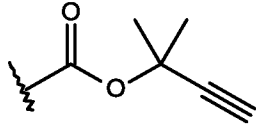
Таблиця 1

Конкретні приклади сполук формули (I).
 * поряд з елементом списку вказує на те, що сполуку виділяли у формі TFA-солі

№ елемента списку	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B58	0	C-F	CF ₃		H
B59	0	C-F	CF ₃		H
B60	0	C-F	CF ₃		H
B61	0	C-F	CF ₃		H
B62	0	C-F	CF ₃		H
B63	0	C-F	CF ₃		H
B64	0	C-F	CF ₃		H
B65	0	C-F	CF ₃		H
B66	0	C-F	CF ₃		H

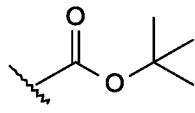
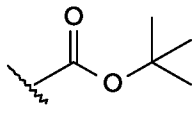
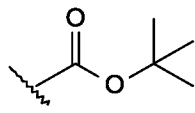
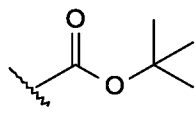
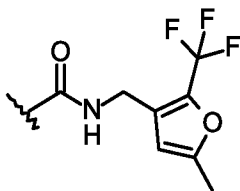
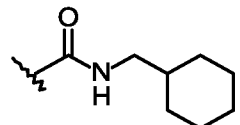
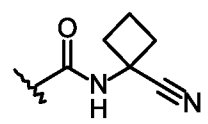
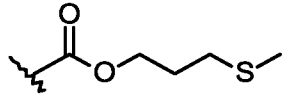
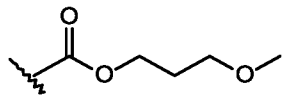
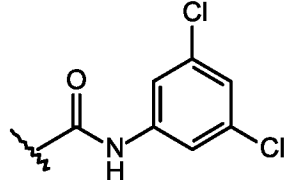
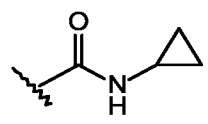
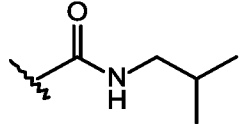
Таблиця 1

Конкретні приклади сполук формули (I).
 * поряд з елементом списку вказує на те, що сполуку виділяли у формі TFA-солі

№ елемента списку	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B67	0	C-F	CF ₃		CH ₃
B68	0	C-F	CF ₃		H
B69	0	C-F	CF ₃		H
B70	0	C-F	CF ₃		H
B71	0	C-F	CF ₃		H
B72	0	C-F	CF ₃		CH ₃
B73	0	C-F	CF ₃		CH ₃
B74	0	C-F	CF ₃		CH ₃
B75	0	C-F	CF ₃		H

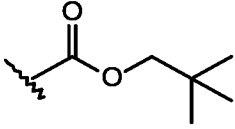
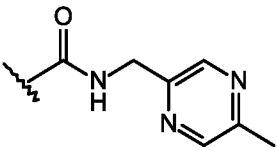
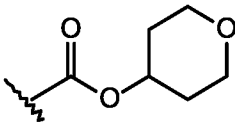
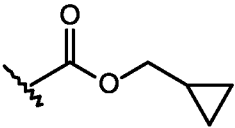
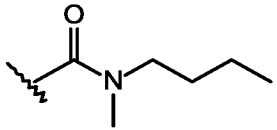
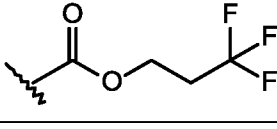
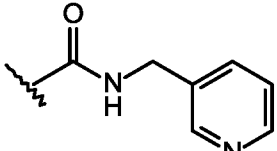
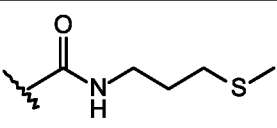
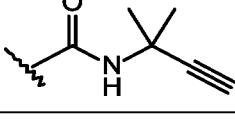
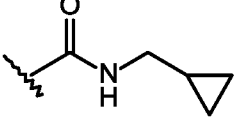
Таблиця 1

Конкретні приклади сполук формули (I).
 * поряд з елементом списку вказує на те, що сполуку виділяли у формі TFA-солі

№ елемента списку	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B76	0	C-F	CO ₂ CH ₃		
B77	0	C-F	CO ₂ CH ₃		H
B78	0	C-F	OCH ₃		H
B79	0	C-F	CF ₃		H
B80	0	C-F	CF ₃		H
B81	0	C-F	CF ₃		H
B83	0	C-F	CF ₃		H
B85	0	C-F	CF ₃		H
B88	0	C-F	CF ₃		H
B89	0	C-F	CF ₃		H
B90	0	C-F	CF ₃		H

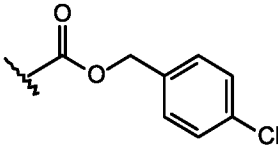
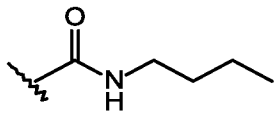
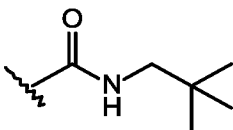
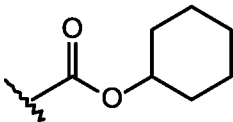
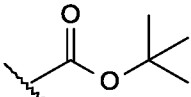
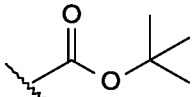
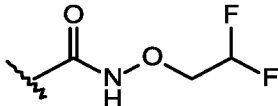
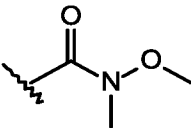
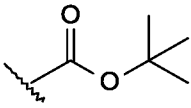
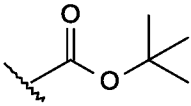
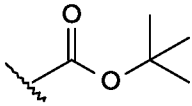
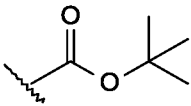
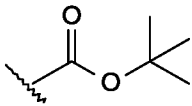
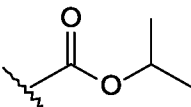
Таблиця 1

Конкретні приклади сполук формули (I).
 * поряд з елементом списку вказує на те, що сполуку виділяли у формі TFA-солі

№ елемента списку	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B91	0	C-F	CF ₃		H
B92	0	C-F	CF ₃		H
B93	0	C-F	CF ₃		H
B94	0	C-F	CF ₃		H
B95	0	C-F	CF ₃		H
B96	0	C-F	CF ₃		H
B97	0	C-F	CF ₃		H
B98	0	C-F	CF ₃		H
B102	0	C-F	CF ₃		H
B104	0	C-F	CF ₃		H

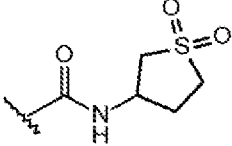
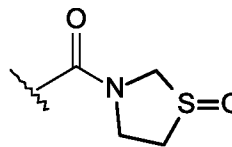
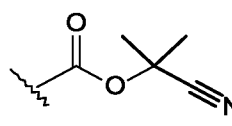
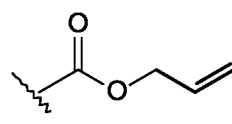
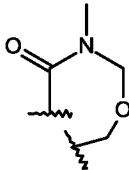
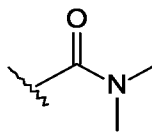
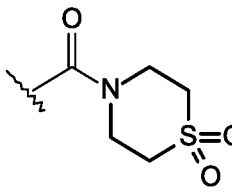
Таблиця 1

Конкретні приклади сполук формули (I).
 * поряд з елементом списку вказує на те, що сполуку виділяли у формі TFA-солі

№ елемента списку	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B105	0	C-F	CF ₃		H
B106	0	C-F	CF ₃		H
B107	0	C-F	CF ₃		H
B108	0	C-F	CF ₃		H
B109	0	C-F	OCH ₃		
B110	0	C-F	CF ₃		H
B111	0	C-F	CF ₃		H
B112	0	C-F	Ph		H
B113	0	C-F	CF ₃		
B114	0	C-F	CN		
B115	0	C-F	CN		H

Таблиця 1

Конкретні приклади сполук формули (I).
 * поряд з елементом списку вказує на те, що сполуку виділяли у формі TFA-солі

№ елемента списку	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B116	0	C-F	CF ₃		H
B117	0	C-F	CF ₃		H
B118	0	C-F	CF ₃		H
B119	0	C-F	CF ₃		H
B121	0	C-F	CF ₃		
B123	0	C-F	CF ₃		CH ₂ CH=CH ₂
B125	0	CF	CF ₃		H

Сполуки формули (I) можуть бути одержані відповідно до наступних схем, на яких замісники X¹, X², R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R^a, R^b, n, p, q, r та s мають (якщо чітко не вказано інше) визначення, описані вище в даному документі, із застосуванням методик, відомих фахівцю в галузі органічної хімії. Загальні способи одержання сполук формули (I) описані нижче. Вихідні матеріали, що застосовуються для одержання сполук за даним винаходом, можна придбати у звичайних комерційних постачальників або можна одержати за допомогою відомих способів. Вихідні матеріали, а також проміжні продукти, можна очищувати перед використанням на наступній стадії за допомогою відомих із рівня техніки методик, таких як хроматографія, кристалізація, перегонка та фільтрація.

У всьому тексті застосовуються наступні типові скорочення:

Ac = ацетил

Уяв. = уявний

BINAP=2,2'-біс(дифенілфосфіно)-1,1'-бінафтил

br. = широкий

^tBu = трет-бутил

^t-BuOH = трет-бутанол

d = дуплет

dd = подвійний дуплет

DBa = дибензиліденацетон

DCM = дихлорметан

DMF=N, N-диметилформамід

DMSO = диметилсульфоксид

5 DPPA = дифенілфосфорилазид

Et₃N = триетиламін

Et₂O = діетиловий етер

EtOAc = етилацетат

EtOH = етанол

10 m = мультиплет

mCPBA = мета-хлорпербензойна кислота

Me = метил

MeOH = метанол

Ms = мезилат

15 Ph = феніл

q = кватет

RT або rt = кімнатна температура

s = синглет

t = триплет

20 Tf = трифлат

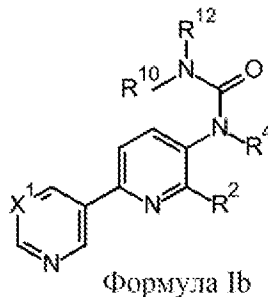
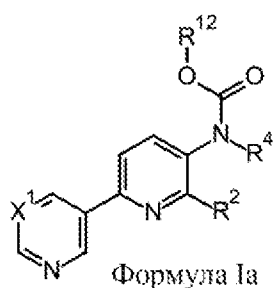
TFA = трифтороцтова кислота

THF = тетрагідрофуран

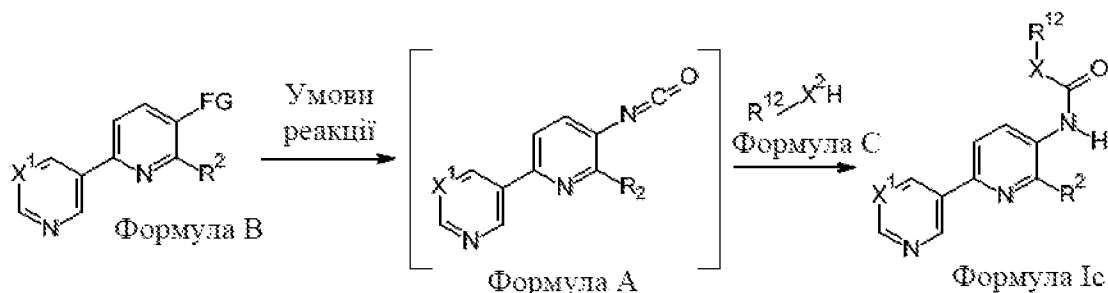
TMS = тетраметилсилан

tr = час утримання

25 Способи одержання сполук, наприклад сполуки формули (I) (що необов'язково може являти собою її агрохімічно прийнятну сіль), описуються далі та являють собою додаткові аспекти даного винаходу.

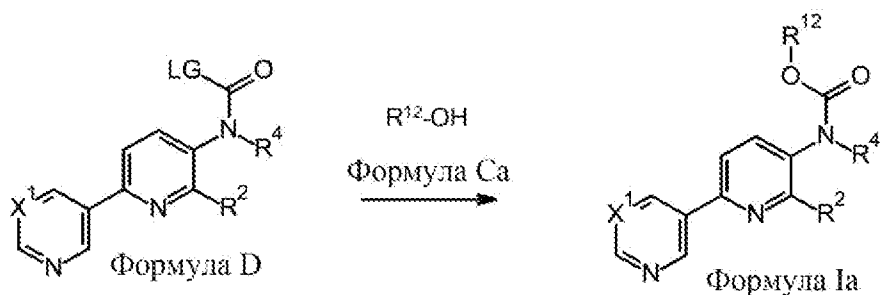


30 Сполуки формули Ia являють собою сполуки формули I, де X²=O, сполуки формули Ib являють собою сполуки формули I, де X²=NR¹⁰.

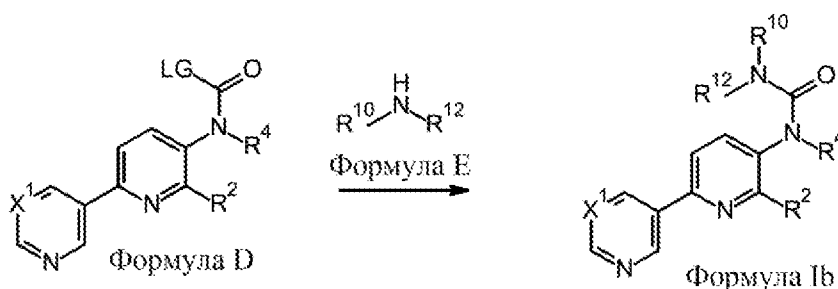


35 Сполука формули Ic (сполука формули I, де R³ являє собою водень) може бути одержана зі сполуки формули A шляхом здійснення реакції зі сполукою формули C необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Сполука формули A (ізоціанат) може бути одержана in situ із придатної сполуки формули B (де FG являє собою, наприклад, групу карбонової кислоти) шляхом здійснення реакції перегрупування Курціуса з придатним реагентом, таким як дифенілфосфорилазид (див., наприклад, Nissan Chemical Industries Ltd JP 2014/208631). Інші способи утворення ізоціанату in situ

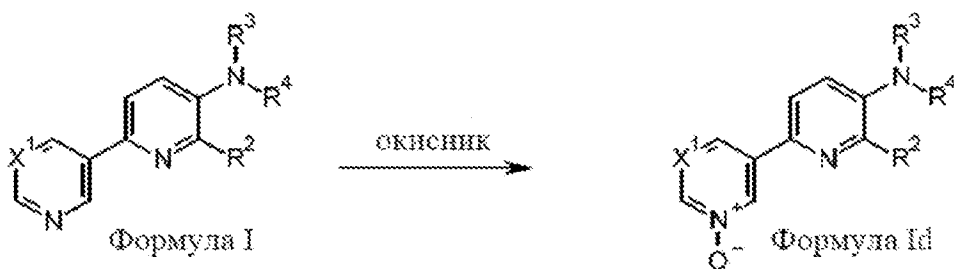
40 відомі в літературі. Як альтернатива ізоціанат може бути отриманий та виділений до здійснення реакції зі сполукою формули C, знову ж таки, способи для цієї процедури відомі в літературі. Сполуки формули C є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.



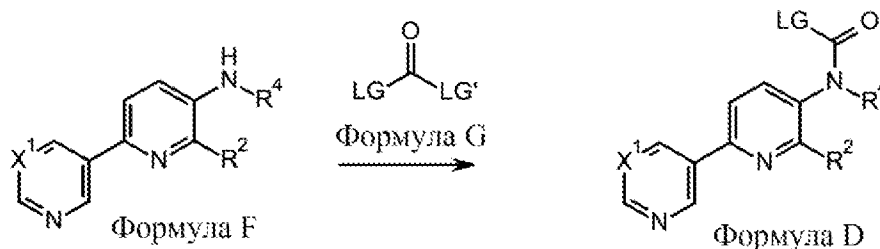
Сполука формули Ia може бути одержана зі сполуки формули D (де LG являє собою придатну групу, що відходить, таку як Cl (див., наприклад, M. C. Fernandez et al, Bioorg. Med. Chem. Lett. (2012) 3056) або p-NO₂-фенол (див., наприклад, Johnson&Johnson US 2006/281768)), шляхом здійснення реакції зі сполукою формули Ca (сполукою формули C, де X=O), необов'язково за наявності придатної основи в придатному розчиннику. Придатні основи включають гідрид натрію, N-етил-N, N-діізопропіламін, піридин, 4-диметиламінопіридин або триетиламін. Придатні розчинники можуть включати CH₃CN, THF, DMSO або CH₂Cl₂.



Сполука формули Ib може бути одержана зі сполуки формули D (де LG являє собою придатну групу, що відходить, таку як Cl (див., наприклад, Smithkline Beecham Corporation WO 2009/058921) або p-NO₂-фенол (див., наприклад, Johnson&Johnson US 2006/281772)), шляхом здійснення реакції зі сполукою формули E, необов'язково за наявності придатної основи в придатному розчиннику. Придатні основи включають гідрид натрію, N-етил-N, N-діізопропіламін, піридин, 4-диметиламінопіридин або триетиламін. Придатні розчинники можуть включати CH₃CN, THF, DMSO або CH₂Cl₂.

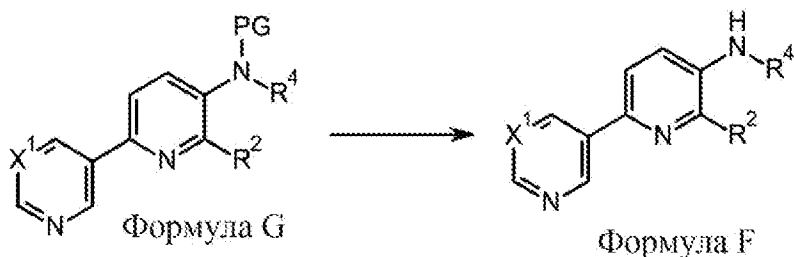


Сполука формули Id (сполука формули I, де n=1) може бути одержана зі сполуки формули I (де n=0) шляхом здійснення реакції з придатним окисником у придатному розчиннику. Придатні окисники можуть включати 3-хлорпербензойну кислоту (див., наприклад, UCB Pharma WO 2012032334). Придатні розчинники можуть включати DCM.



Сполука формули D може бути одержана зі сполуки формули F шляхом здійснення реакції зі сполукою формули G (де LG" являє собою придатну групу, що відходить, таку як Cl (див., наприклад, Smithkline

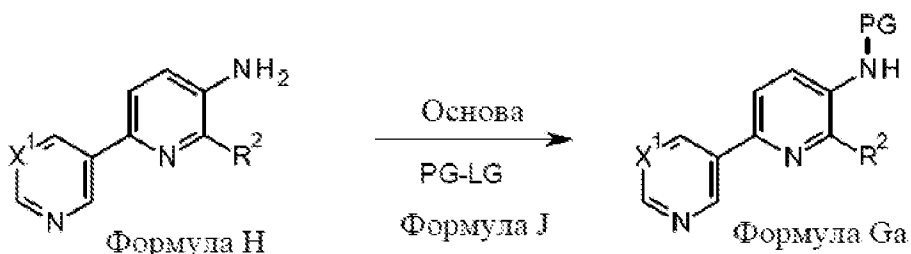
Beecham Corporation WO 2009/058921)) необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні основи можуть включати піридин. Придатні розчинники можуть включати CH₂Cl₂.



5

Сполука формули F може бути одержана зі сполуки формули G (де PG являє собою придатну захисну групу, таку як трет-бутоксикарбоніл) шляхом здійснення реакції видалення захисної групи із застосуванням придатного реагенту в придатному розчиннику. Придатні реагенти для видалення трет-бутоксикарбонільної групи включають трифтороцтову кислоту (див., наприклад, Hoffmann La Roche US 2006/183754) або хлористоводневу кислоту (див., наприклад, Fujisawa Pharmaceutical Co. Ltd. WO 2004/022540). Придатні розчинники можуть включати CH₂Cl₂ або EtOAc.

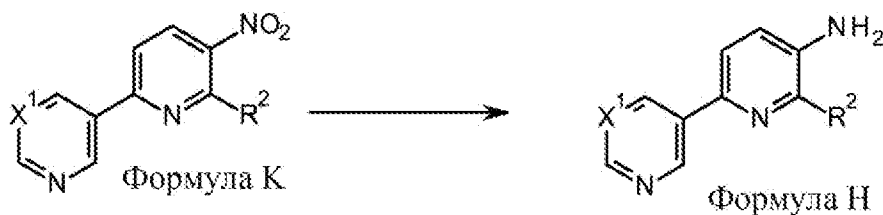
10



15

Сполука формули Ga (сполука формули G, де R⁴ являє собою H, і де PG являє собою придатну захисну групу, таку як трет-бутоксикарбоніл), може бути одержана зі сполуки формули H, шляхом здійснення реакції зі сполукою формули J (де LG являє собою придатну групу, що відходить, таку як O^tBu) необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатна сполука формули J може включати ди-трет-бутилдикарбонат (див., наприклад, Incyte Corporation US 2015/175604). Придатні основи можуть включати гексаметилдисилазид літію. Придатні розчинники можуть включати THF. Сполуки формули J є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.

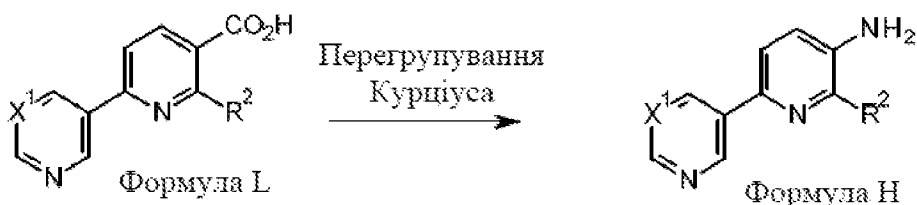
20



25

Сполука формули H може бути одержана зі сполуки формули K шляхом здійснення реакції відновлення необов'язково за наявності придатного каталізатора та/або із застосуванням придатного відновника в придатному розчиннику. Придатні каталізатори включають паладій на вугіллі (див., наприклад, Z. Gao et al, Bioorg. Med. Chem. Lett. (2013) 6269), нікель Ренея (див., наприклад, Millenium Pharmaceuticals Ltd WO 2010/065134). Придатні відновники включають газоподібний водень, Fe/HCl (див., наприклад, A. Gangee et al, J. Med. Chem. (1998) 4533), SnCl₂ (див., наприклад, Pharmacia and Upjohn Company WO 2004/099201). Придатні розчинники включають етанол, метанол, етилацетат або воду.

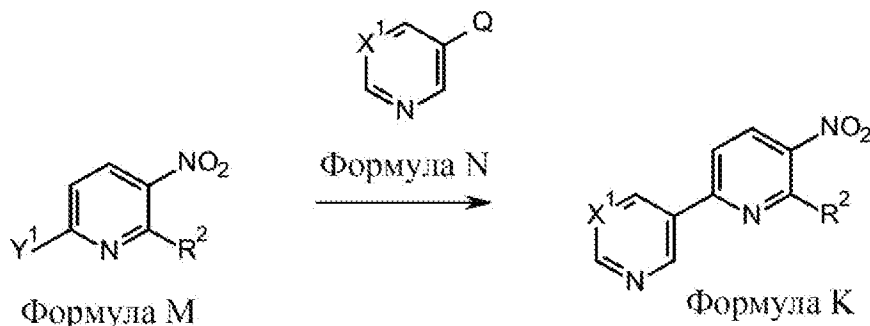
30



35

В альтернативному підході сполука формули Н може бути одержана зі сполуки формули L шляхом здійснення реакції перегрупування Курціуса із застосуванням придатного реагенту в придатному розчиннику. Придатні реагенти включають DPPA (див., наприклад, Takeda Pharmaceutical Company Ltd WO 2008/156757) і придатні розчинники включають DMF або толуол.

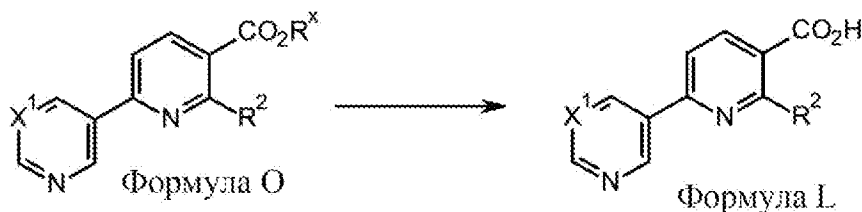
5



Сполука формули К може бути одержана зі сполуки формули М (де Y¹ являє собою придатний галоген, такий як Cl, Br або I, або придатний псевдогалоген, такий як OTf) шляхом здійснення реакції крос-сполучення зі сполукою формули N (де Q являє собою придатну групу для сполучення, таку як -B(OH)₂, або -B(OR)₂, або -SnR₃) за наявності придатного каталізатора, необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні каталізатори можуть включати Pd(PPh₃)₄ (див., наприклад, A. P. Johnson et al, ACS Med. Chem. Lett. (2011) 729) або [1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен]дихлорпаладій(II) (див., наприклад, Laboratorios Almirall, WO 2009/021696). Придатні основи можуть включати K₂CO₃, Na₂CO₃, Cs₂CO₃, K₃PO₄ або CsF. Придатні розчинники можуть включати диметилловий етер етиленгліколю, ацетонітрил, DMF, етанол, 1,4-діоксан, тетрагідрофуран та/або воду. Сполуки формули М та формули N є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.

10

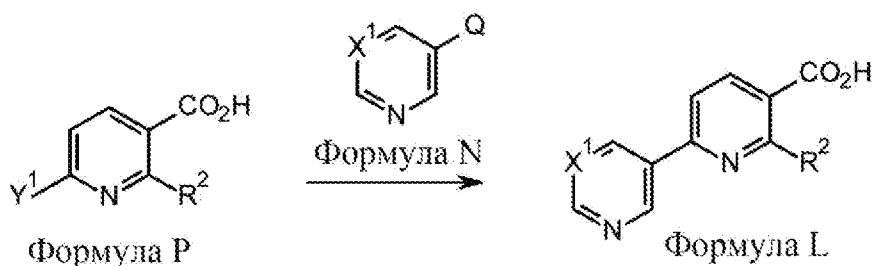
15



20

Сполука формули L може бути одержана зі сполуки формули О (де R^x являє собою C₁₋₆алкіл) шляхом здійснення реакції гідролізу за наявності придатного реагенту в придатному розчиннику. Придатні реагенти включають NaOH (див., наприклад, F. Giordanetto et al, Bioorg. Med. Chem. Lett (2014), 2963), LiOH (див., наприклад, AstraZeneca AB, WO 2006/073361) або KOH (див., наприклад, Kowa Co. Ltd EP 1627875). Придатні розчинники включають H₂O, THF, MeOH або EtOH або їх суміші.

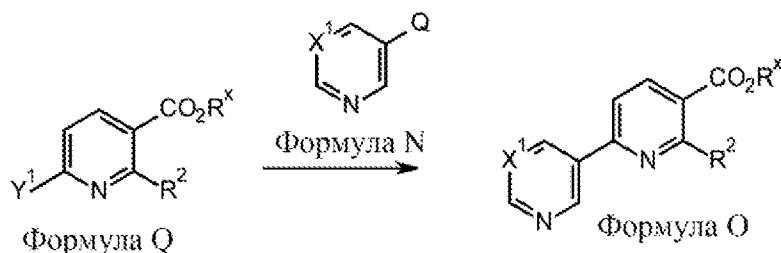
25



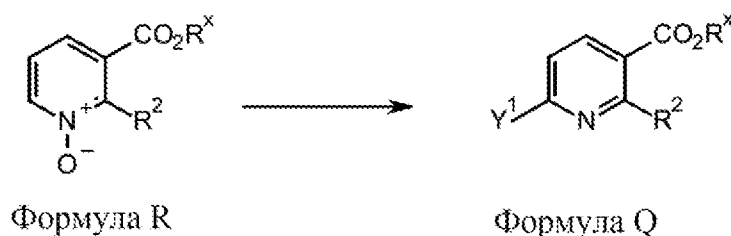
30

35

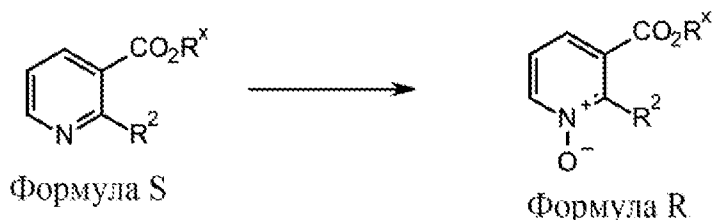
В альтернативному підході сполука формули L може бути одержана зі сполуки формули Р (де Y¹ являє собою придатний галоген, такий як Cl або Br) шляхом здійснення реакції крос-сполучення зі сполукою формули N (де Q являє собою придатну групу для сполучення, таку як -B(OH)₂, або -B(OR)₂, або -SnR₃) за наявності придатного каталізатора, необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні каталізатори можуть включати Pd(PPh₃)₄ (див., наприклад, Pfizer Limited WO 2009/153720) або [1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен]дихлорпаладій(II) (див., наприклад, AstraZeneca AB, WO 2009/075160). Придатні основи можуть включати K₂CO₃, Na₂CO₃, Cs₂CO₃, K₃PO₄ або CsF. Придатні розчинники можуть включати диметилловий етер етиленгліколю, ацетонітрил, DMF, етанол, 1,4-діоксан, тетрагідрофуран та/або воду. Сполуки формули Е є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.



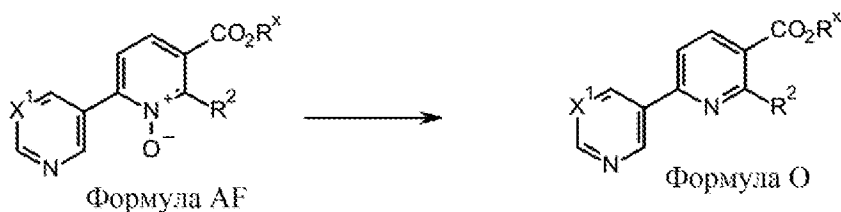
Сполука формули O може бути одержана зі сполуки формули Q (де Y¹ являє собою придатний галоген, такий як Cl або Br) шляхом здійснення реакції крос-сполучення зі сполукою формули N (де Q являє собою придатну групу для сполучення, таку як -B(OH)₂, або -B(OR)₂, або -SnR₃) за наявності придатного каталізатора, необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні каталізатори можуть включати Pd(PPh₃)₄ (див., наприклад, Pfizer Limited WO 2009/153720) або [1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен]дихлорпаладій(II) (див., наприклад, Cytokinetics Incorporated WO 2008/016643). Придатні основи можуть включати K₂CO₃, Na₂CO₃, Cs₂CO₃, K₃PO₄ або CsF. Придатні розчинники можуть включати диметилловий етер етиленгліколю, ацетонітрил, DMF, етанол, 1,4-діоксан, тетрагідрофуран та/або воду. Сполуки формули E є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.



Сполука формули Q (де Y¹ являє собою придатний галоген, такий як Br або Cl) може бути одержана зі сполуки формули R шляхом здійснення реакції галогенування із застосуванням придатного реагенту, необов'язково в придатному розчиннику. Придатні реагенти можуть включати POCl₃ (див., наприклад, Takeda Pharmaceutical Co. Ltd. US 2011/152273). Придатні розчинники можуть включати DCM або DCE.

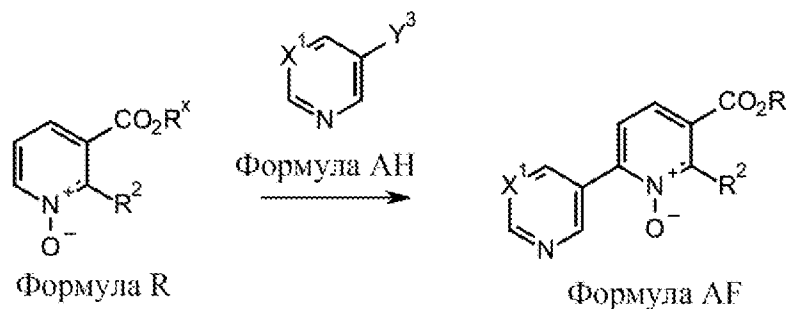


Сполука формули R може бути одержана зі сполуки формули S шляхом здійснення реакції окиснення із застосуванням придатного окисного реагенту в придатному розчиннику. Придатні окисники можуть включати 3-хлорпербензойну кислоту (див., наприклад, Trius Therapeutics Inc. US 2012/023875) або комплекс пероксигдрату сечовини/трифтороцтового ангідриду (див. Takeda Pharmaceutical Co. Ltd. US 2011/152273). Придатні розчинники включають DCM або ацетонітрил. Сполуки формули Q є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.



У ще одному додатковому альтернативному підході сполука формули O може бути одержана зі сполуки формули AF шляхом здійснення реакції відновлення із застосуванням придатного відновника, необов'язково в придатному розчиннику. Придатні відновники включають хлорид індію/амонію (див.,

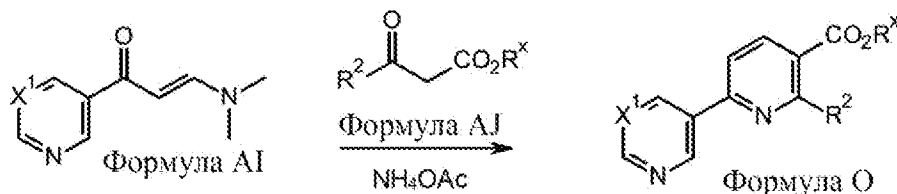
наприклад, J. S. Yadav et al, Tet. Lett (2000), 2663) або хлорид цинку/амонію. Придатні розчинники можуть включати MeOH, THF або воду, або їх комбінації.



5

Сполука формули AF може бути одержана зі сполуки формули R шляхом здійснення реакції крос-сполучення зі сполукою формули AH (де Y³ являє собою придатний галоген, такий як Cl, Br або I, або придатний псевдогалоген, такий як OTf) за наявності придатного каталізатора, необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні каталізатори включають Pd(OAc)₂/тетрафторборонат три(трет-бутил)фосфонію (див., наприклад, F. Glorius et al, JACS (2013) 12204). Придатна основа являє собою K₂CO₃. Придатний розчинник являє собою толуол. Сполуки формули AH є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.

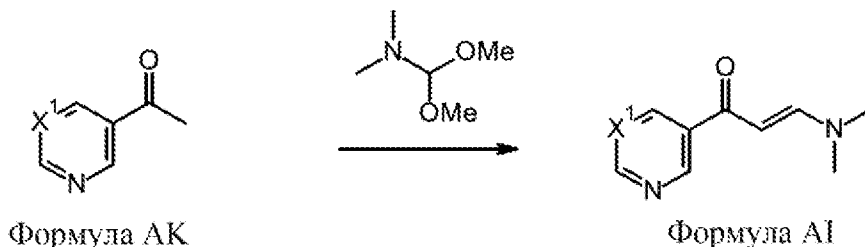
10



15

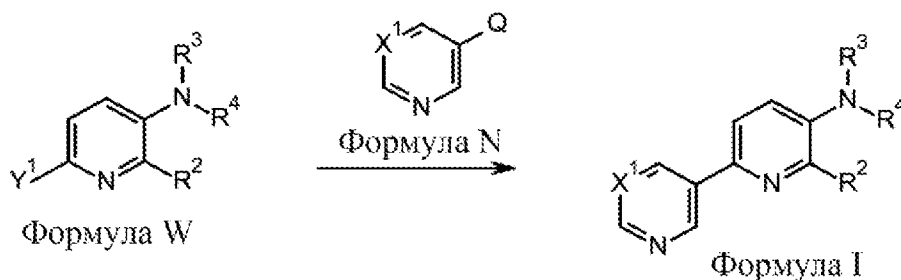
У ще одному додатковому альтернативному підході сполуки формули O можуть бути одержані із сполук формули AI шляхом здійснення реакції зі сполуками формули AJ за наявності ацетату амонію (див., наприклад, F. Hoffmann-La Roche WO 2008/034579). Сполуки формули AJ є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.

20



25

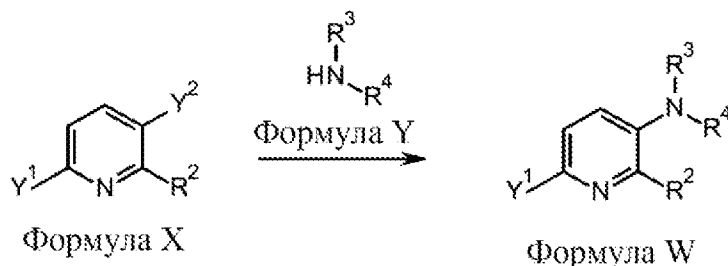
Сполуки формули AI можуть бути одержані зі сполук формули AK шляхом здійснення реакції з диметилформаміддиметилацеталем (див., наприклад, F. Hoffmann-La Roche WO 2008/034579). Сполуки формули AK є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.



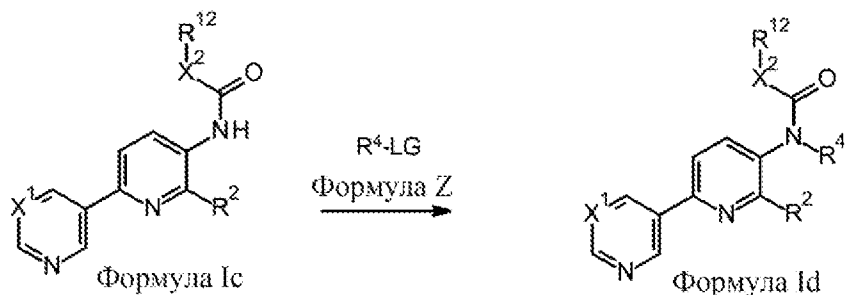
30

У додатковому альтернативному підході сполука формули I може бути одержана зі сполуки формули W (де Y¹ являє собою придатний галоген, такий як Cl, Br або I, або придатний псевдогалоген, такий як OTf)

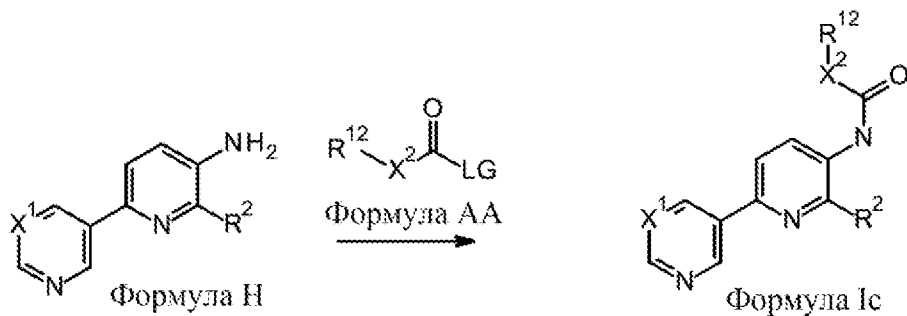
шляхом здійснення реакції крос-сполучення зі сполукою формули N (де Q являє собою придатну групу для сполучення, таку як $-B(OH)_2$, або $-B(OR)_2$, або $-SnR_3$) за наявності придатного каталізатора, необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні каталізатори можуть включати $Pd(PPh_3)_4$ (див., наприклад, Vertex Pharmaceuticals Ltd. WO 2011087776 або S. M. Bromidge et al, J. Med. Chem. (2000) 1123), $Pd_2Cl_2(PPh_3)_2$ (див., наприклад, Abbott Laboratories US 2012245124), [1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен]дихлорпаладій(II) (див., наприклад, Dow Agro Sciences US 2013005574). Придатні основи можуть включати K_2CO_3 або CsF . Придатні розчинники можуть включати диметилловий етер етиленгліколю, ацетонітрил, DMF, етанол, 1,4-діоксан та/або воду. Сполуки формули N є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.



Сполука формули W може бути одержана зі сполуки формули X (де Y^2 являє собою придатний галоген, такий як Br або I) шляхом здійснення реакції зі сполукою формули Y необов'язково за наявності придатного каталізатора і необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні системи каталізатор/ліганд включають $Pd_2dba_3/BINAP$ (див., наприклад, Y-Q. Long et al, Org. and Biomol. Chem. (2012) 1239). Придатні основи включають NaO^tBu . Придатні розчинники включають сполуки формули Y та формули X на основі толуолу або тетрагідрофурану, котрі є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.

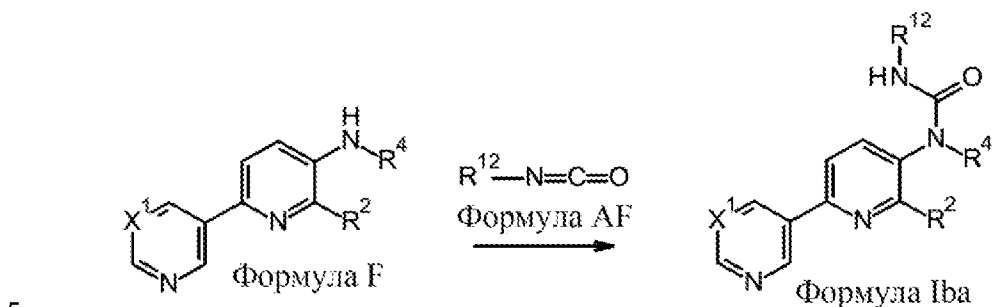


У додатковому альтернативному підході сполука формули Id (сполука формули I, де R^4 не є воднем) може бути одержана зі сполуки формули Ic (сполука формули I, де R^4 являє собою водень) шляхом здійснення реакції алкілювання зі сполукою формули Z за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні основи можуть включати гідрид натрію (див., наприклад, Smithkline Beecham Corporation WO 2007/019098) або гексаметилдисілазид натрію (див., наприклад, Gilead Sciences Inc. US 2010/022508). Придатні розчинники можуть включати THF та/або DMF. Сполуки формули Z є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.

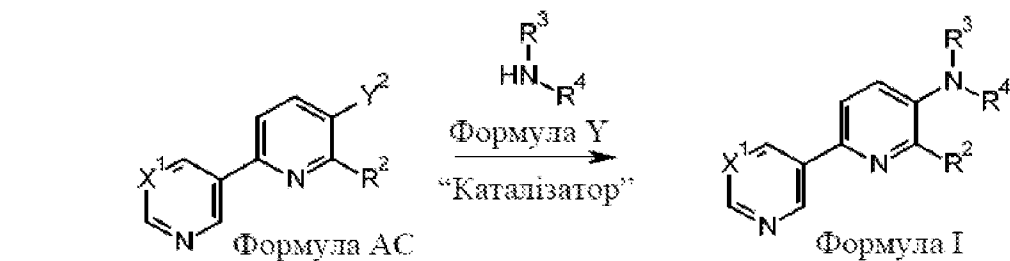


Сполука формули Ic може бути одержана зі сполуки формули H шляхом здійснення реакції ацилювання зі сполукою формули AA (де LG = придатна група, що відходить, така як Cl) необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні основи можуть включати NaOH (див., наприклад, Array Biopharma Inc. WO 2014/078408) або піридин (див., наприклад, Incyte Corporation US

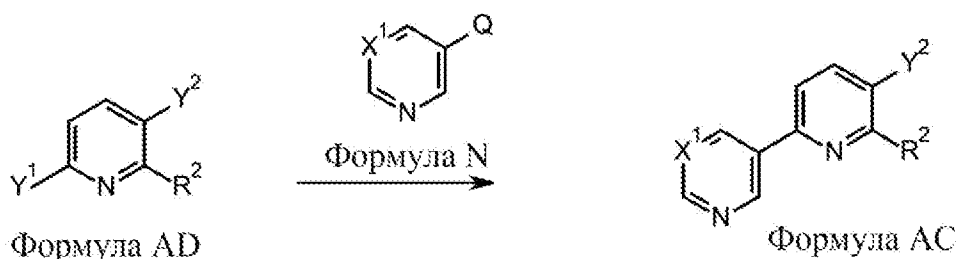
2014/200216). Придатні розчинники можуть включати ацетон, THF, EtOAc та/або воду. Сполуки формули AA є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.



В альтернативному підході сполука формули Iba (сполука формули Ib, де R⁹ являє собою водень) може бути одержана зі сполуки формули F шляхом здійснення реакції зі сполукою формули AF необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні основи можуть включати триетиламін або піридин. Придатні розчинники можуть включати дихлорметан, толуол або тетрагідрофуран. Сполуки формули AF є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.

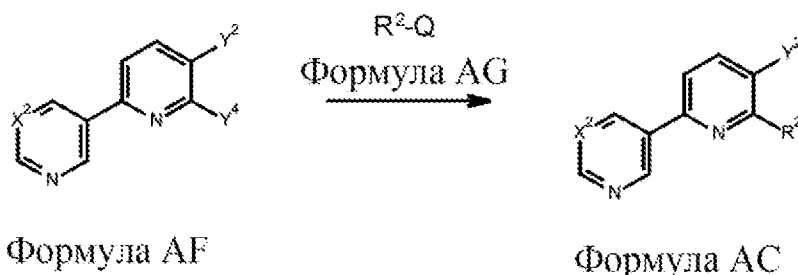


У ще одному додатковому альтернативному підході сполука формули I може бути одержана зі сполуки формули AC (де Y² являє собою придатний галоген, такий як Cl, Br або I, або придатний псевдогалоген, такий як OTf) шляхом здійснення реакції крос-сполучення зі сполукою формули Y за наявності придатного каталізатора/ліганду, необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні комбінації каталізатор/ліганд можуть включати трис-(добензиліденацетон)дипаладій/9,9-диметил-4,5-біс(дифенілфосфіно)ксантен (XantPhos) (див., наприклад, F. Hoffmann-La Roche WO 2011/154327), Pd(OAc)₂/2-(дициклогексилфосфіно)-2",4",6"-триізопропіл-1,1'-біфеніл (див., наприклад, D. Zou et al, Tet. Lett. (2010) 4445) або йодид міді(II)/1,2-діаміноциклогексан (див., наприклад, Novartis AG WO 2015/059668). Придатні основи включають Cs₂CO₃ або K₃PO₄. Придатні розчинники включають 1,4-діоксан. Сполуки формули Y та формули AC є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.



Сполука формули AC може бути одержана зі сполуки формули AD (де Y¹ являє собою придатний галоген, такий як Cl або Br) шляхом здійснення реакції крос-сполучення зі сполукою формули N (де Q являє собою придатну групу для сполучення, таку як -B(OH)₂, або -B(OR)₂, або -SnR₃) за наявності придатного каталізатора, необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні каталізатори можуть включати Pd(PPh₃)₄ (див., наприклад, Vertex Pharmaceuticals Ltd. WO 2011087776), Pd₂Cl₂(PPh₃)₂ (див., наприклад, Abbott Laboratories US 2012245124) або [1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен]дихлорпаладій(II) (див., наприклад, Dow Agro Sciences US 2013005574). Придатні основи можуть включати K₂CO₃ або CsF. Придатні розчинники можуть включати диметилловий

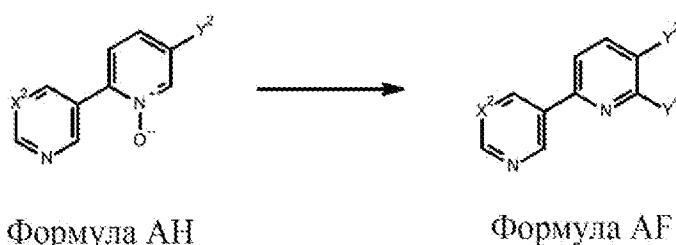
етер етиленгліколю, ацетонітрил, DMF, етанол, 1,4-діоксан та/або воду. Сполуки формули AD та формули N є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.



5

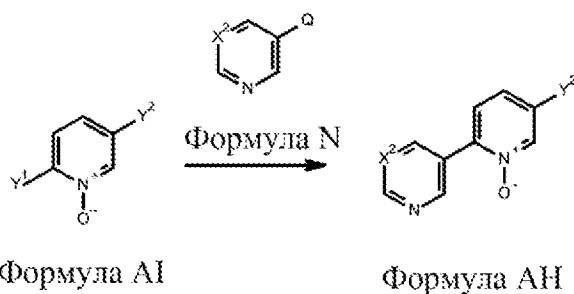
В альтернативному підході сполука формули AC може бути одержана зі сполуки формули AF (де Y⁴ являє собою придатний галоген, такий як Cl) шляхом здійснення реакції крос-сполучення зі сполукою формули AG (де Q являє собою придатну групу для сполучення, таку як –B(OH)₂ або –B(OR)₂ за наявності придатного каталізатора (наприклад, паладациклу XantPhos 4-го покоління), необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні основи можуть включати K₂CO₃. Придатні розчинники можуть включати комбінації етанолу, толуолу та/або води. Сполуки формули AG є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.

10



15

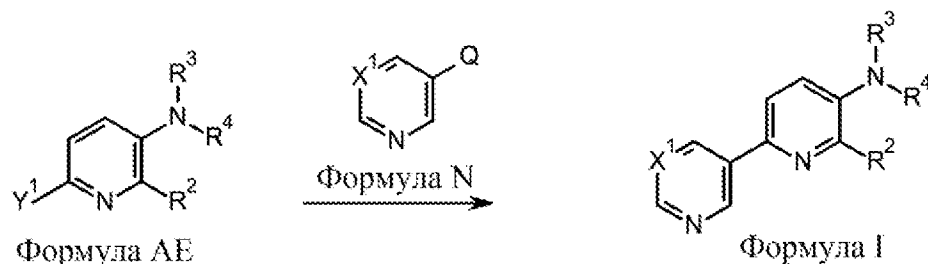
Сполука формули AF (де Y⁴ являє собою придатний галоген, такий як Cl) може бути одержана зі сполуки формули AN шляхом здійснення реакції галогенування із застосуванням придатного реагенту, необов'язково в придатному розчиннику. Придатні реагенти можуть включати POCl₃.



20

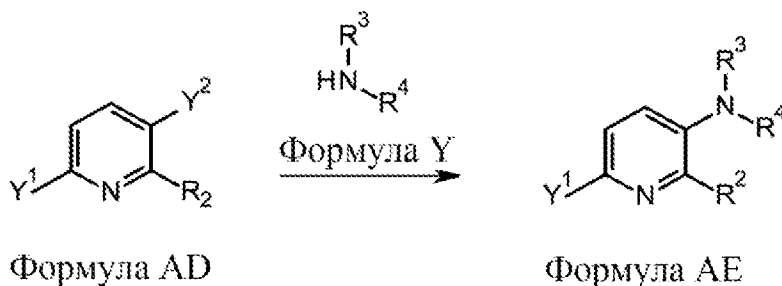
Сполука формули AN може бути одержана зі сполуки формули AI (де Y¹ та Y² являють собою придатні галогени, такі як, наприклад, Cl) шляхом здійснення реакції крос-сполучення зі сполукою формули N (де Q являє собою придатну групу для сполучення, таку як –B(OH)₂ або –B(OR)₂ за наявності придатного каталізатора (наприклад, паладациклу XantPhos 4-го покоління) необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні основи можуть включати K₂CO₃. Придатні розчинники можуть включати комбінації етанолу, толуолу та/або води. Сполуки формули AI та формули N є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.

25

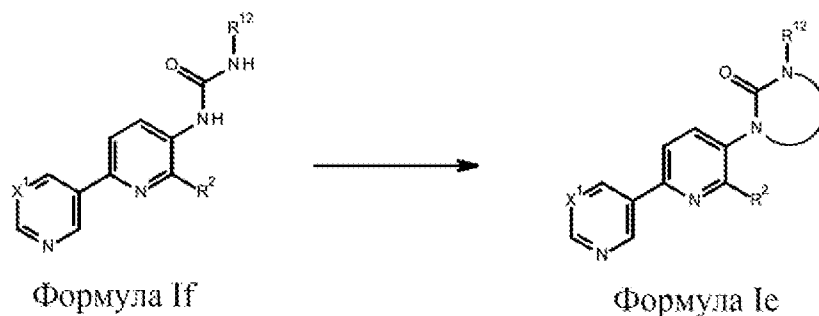


30

У додатковому альтернативному підході сполука формули I може бути одержана зі сполуки формули AE (де Y¹ являє собою придатний галоген, такий як Cl, Br або I, або придатний псевдогалоген, такий як OTf) шляхом здійснення реакції крос-сполучення зі сполукою формули N (де Q являє собою придатну групу для сполучення, таку як -B(OH)₂, або -B(OR)₂, або -SnR₃) за наявності придатного каталізатора, необов'язково за наявності придатної основи та в придатному розчиннику. Придатні каталізатори можуть включати Pd(PPh₃)₄ (див., наприклад, Vertex Pharmaceuticals Ltd. WO 2011087776 або S. M. Bromidge et al, J. Med. Chem. (2000) 1123), Pd₂Cl₂(PPh₃)₂ (див., наприклад, Abbott Laboratories US 2012245124), [1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцен]дихлорпаладій(II) (див., наприклад, Dow Agro Sciences US 2013005574). Придатні основи можуть включати K₂CO₃ або CsF. Придатні розчинники можуть включати диметилловий етер етиленгліколю, ацетонітрил, DMF, етанол, 1,4-діоксан та/або воду. Сполуки формули N є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.



Сполука формули AE може бути одержана зі сполуки формули AD (де Y² являє собою придатний галоген, такий як Br або I) шляхом здійснення реакції зі сполукою формули Y необов'язково за наявності придатного каталізатора/ліганду та необов'язково за наявності придатної основи і в придатному розчиннику. Придатні комбінації каталізатор/ліганд можуть включати трис-(дифенілденацетон)дипаладій/9,9-диметил-4,5-біс(дифенілфосфіно)ксантен (XantPhos) (див., наприклад, F. Hoffmann-La Roche WO 2011/154327), Pd(OAc)₂/2-(дициклогексилфосфіно)-2'',4'',6''-триізопропіл-1,1'-біфеніл (див., наприклад, D. Zou et al, Tet. Lett. (2010) 4445) або йодид міді(I)/1,2-діаміноциклогексан (див., наприклад, Novartis AG WO 2015/059668). Придатні основи включають Cs₂CO₃ або K₃PO₄. Придатні розчинники включають 1,4-діоксан. Сполуки формули Y та формули AD є комерційно доступними або можуть бути одержані за допомогою способів, добре відомих із літератури.



Сполука формули Ie (сполука формули I, де R⁴ та R¹⁰ разом з атомами азоту, до яких вони приєднані, утворюють 5-, 6- або 7-членне кільце, що необов'язково містить 1-3 додаткових гетероатома, кожен з яких незалежно вибраний із O, N або S) може бути одержана зі сполуки формули If (сполука формули I, де R⁴ та R¹⁰=H) шляхом здійснення реакції циклізації із застосуванням придатного реагенту, наприклад, формальдегіду (див., наприклад, Nissan Chemical Industries US 2012/029187).

Сполуки формули (I), описанні в даному документі, можна окремо застосовувати як гербіциди, але зазвичай їх складають у гербіцидні композиції із застосуванням допоміжних засобів для складання, як наприклад носії, розчинники та поверхнево-активні засоби (SFA). Таким чином, у даному винаході додатково представлена гербіцидна композиція, яка містить гербіцидну сполуку, описану в даному документі, та прийнятний у галузі сільського господарства допоміжний засіб для складання. Композиція може бути у формі концентратів, які розбавляють перед застосуванням, хоча також можна одержувати готові для застосування композиції. Кінцеве розведення зазвичай здійснюють за допомогою води, але його також можна виконувати із застосуванням замість води або додатково до води, наприклад, рідких добрив, поживних мікроелементів, біологічних організмів, масла або розчинників.

Такі гербіцидні композиції здебільшого містять від 0,1 до 99 ваг. %, зокрема від 0,1 до 95 ваг. % сполук формули (I) та від 1 до 99,9 ваг. % допоміжного засобу для складання, який переважно включає від 0 до 25 ваг. % поверхнево-активної речовини.

Композиції можуть бути вибрані з багатьох 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), 5-го видання, 1999 р. Вони включають здатні до розпорошування порошки (DP), розчинні порошки (SP), розчинні у воді гранули (SG), гранули, що диспергуються у воді (WG), порошки, що змочуються (WP), гранули (GR) (із повільним або швидким вивільненням), розчинні концентрати (SL), рідини, що змішуються з маслом (OL), рідини, застосовувані в надмалому об'ємі (UL), концентрати, що емульгуються (EC), концентрати, що диспергуються (DC), емульсії (як "масло у воді" (EW), так і "вода в маслі" (EO)), мікроемульсії (ME), суспензійні концентрати (SC), аерозолі, капсульні суспензії (CS) та сполуки для обробки насіння. Вибраний тип складу в будь-якому разі залежатиме від конкретного призначення, що передбачається, та фізичних, хімічних і біологічних властивостей сполуки формули (I).

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

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

Порошки, що змочуються (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 у тонкодисперсний порошок. Подібні композиції також можна піддавати гранулюванню з утворенням гранул, що диспергуються у воді (WG).

Гранули (GR) можуть бути утворені або гранулюванням суміші сполуки формули (I) та одного або декількох порошкових твердих розріджувачів або носіїв, або з попередньо утворених порожніх гранул шляхом абсорбування сполуки формули (I) (або її розчину в придатному засобі) пористим гранульованим матеріалом (як наприклад пемза, атапульгітові глини, фулерова земля, кізельгур, діатомові землі або подрібнені кукурудзяні качани) або шляхом адсорбування сполуки формули (I) (або її розчину в придатному засобі) на твердо зернистий матеріал (як наприклад піски, силікати, мінеральні карбонати, сульфати або фосфати) та сушіння, якщо це необхідно. Засоби, котрі зазвичай застосовують для полегшення абсорбції або адсорбції, включають розчинники (як наприклад аліфатичні та ароматичні петролейні розчинники, спирти, етери, кетони й естери) і засоби, що сприяють прилипанню (такі як полівінілацетати, полівінілові спирти, декстрини, цукри та рослинні масла). 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, як наприклад у кетоні, спирті або гліколевому етері. Ці розчини можуть містити поверхнево-активний засіб (наприклад, для поліпшення розведення водою або запобігання кристалізації в резервуарі обприскувача).

Концентрати, що емульгуються (EC), або емульсії "масло-у-воді" (EW) можна одержувати шляхом розчиненням сполуки формули (I) в органічному розчиннику (що необов'язково містить один або декілька змочувальних засобів, один або декілька емульгувальних засобів або суміш вказаних засобів). Придатні органічні розчинники для застосування в ЕС включають ароматичні вуглеводні (як наприклад алкілбензоли або алкілнафталіни, прикладами яких є SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 і SOLVESSO 200; SOLVESSO являє собою зареєстровану торговельну марку), кетони (як наприклад циклогексанон або метилциклогексанон) та спирти (як, наприклад, бензиловий спирт, фурфуріловий спирт або бутанол), N-алкілпіролідони (як, наприклад, N-метилпіролідон або N-октилпіролідон), диметиламід жирних кислот (як наприклад диметиламід C₈-C₁₀ жирної кислоти) та хлоровані вуглеводні. ЕС-продукт може спонтанно емульгуватися під час додавання у воду з утворенням емульсії з достатньою стабільністю, що дає змогу здійснювати нанесення 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 прийнятної температури, як правило, нижче за 70 °C), або в розчині (шляхом його розчинення у відповідному розчиннику), а потім емульгування одержаної рідини або розчину у воді, що містить один або декілька SFA, при високому зсувному зусиллі з одержанням емульсії. Придатні розчинники для застосування в EW включають рослинні масла, 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 зі спонтанним утворенням термодинамічно стабільного ізотропного рідкого складу. Сполука формули (I) наявна спочатку або у воді, або у суміші розчинник/SFA.

Придатні розчинники для застосування в МЕ включають такі розчинники, що описані в даному документі вище, для застосування в ЕС або в EW. МЕ може бути системою або "масло-у-воді", або "вода-у-маслі" (тобто, яка система присутня, можна визначити вимірюванням питомої електричної провідності) та може бути придатною для змішування водорозчинних і маслорозчинних пестицидів в одному й тому ж складі.

МЕ є придатною для розведення у воді, при цьому вона або залишається у вигляді мікроемульсії, або утворює звичайну емульсію "масло-у-воді".

Суспензійні концентрати (SC) можуть містити водні або неводні суспензії тонкоподрібнених нерозчинних твердих частинок сполуки формули (I). SC можна одержувати шляхом подрібнення на кульовому або бісерному млині твердої сполуки формули (I) у придатному середовищі необов'язково з одним або декількома диспергувальними засобами з одержанням суспензії тонкодисперсних частинок 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 подрібнювати сухою та додавати у воду, що містить засоби, описані вище в даному документі, 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 одержати подібно до одержання складів EW, але з додатковою стадією полімеризації з одержанням водної дисперсії краплин масла, в якій кожна краплина масла інкапсулюється полімерною оболонкою та містить сполуку формули (I) і необов'язково її носій або розріджувач. Полімерну оболонку можна одержати або шляхом реакції міжфазної поліконденсації, або шляхом процедури коацервації. Композиції можуть забезпечувати контрольоване вивільнення сполуки формули (I) та їх можна застосовувати для обробки насіння. Сполуку формули (I) також можна складати у вигляді полімерної матриці, що біорозкладається, для забезпечення повільного контрольованого вивільнення сполуки.

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

Змочувальні засоби, диспергувальні засоби й 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 жирних кислот, солі аліфатичних моноестерів сірчаної кислоти (наприклад, лаурилсульфат натрію), солі сульфонованих ароматичних сполук (наприклад, додецилбензолсульфонат натрію, додецилбензолсульфонат кальцію, бутилнафталін сульфонат і 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, при реакції між лауриловим спиртом та тетрафосфорною кислотою; додатково ці продукти можуть бути етоксильовані), сульфосукцинамат, парафін- або олефісульфонати, таурати та лігносульфонати.

Придатні SFA амфотерного типу включають бетаїни, пропіонати й гліцинати.

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

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

Гербіцидні композиції, описані в даному документі, можуть додатково містити щонайменше один додатковий пестицид. Наприклад, сполуки формули (I) також можна застосовувати в комбінації з іншими гербіцидами або регуляторами росту рослин. У переважному варіанті здійснення додатковим пестицидом є гербіцид та/або антидот гербіциду. Прикладами таких сумішей, в яких "I" являє собою сполуку формули (I), є: I + ацетохлор, I + ацифлуорфен, I + ацифлуорфен-натрій, I + аклоніфен, I + акролеїн, I + алахлор, I + алоксидим, I + аметрин, I + амікарбазон, I + амідосульфурон, I + амінопіралід, I + амітрол, I + анілофос, I + асулам, I + атразин, I + азафенідин, I + азимсульфурон, I + BCPC, I + бекфлутамід, I + беназолін, I + бенкарбазон, I + бенфлуралін, I + бенфуресат, I + бенсульфурон, I + бенсульфурон-метил, I + бенсулід, I + бентазон, I + бензфендизон, I + бензобіциклон, I + бензофенап, I + біциклопірон, I + біфенокс, I +

біланафос, I + біспірибак, I + біспірибак-натрій, I + бура, I + бромацил, I + бромобутид, I + бромоксиніл, I + бутахлор, I + бутаміфос, I + бутралін, I + бутроксидим, I + бутилат, I + какодилова кислота, I + хлорат кальцію, I + кафенстрол, I + карбетамід, I + карфентразон, I + карфентразон-етил, I + хлорфлуренол, I + хлорфлуренол-метил, I + хлоридазон, I + хлоримурон, I + хлоримурон-етил, I + хлороцтова кислота, I + хлоротолурон, I + хлорпрофам, I + хлорсульфурон, I + хлортал, I + хлортал-диметил, I + цинідон-етил, I + цинметилін, I + циносульфурон, I + цисанілід, I + клетодим, I + клодинафоп, I + клодинафоп-пропаргіл, I + кломазон, I + кломепроп, I + клопіралід, I + клорансулам, I + клорансулам-метил, I + ціаназин, I + циклоат, I + циклосульфамурон, I + циклоксидим, I + цигалофоп, I + цигалофоп-бутил, I+2,4-D, I + даймурон, I + далапон, I + дазомет, I+2,4-DB, I+I + десмедифам, I + дикамба, I + дихлобеніл, I + дихлорпроп, I + дихлорпроп-P, I + диклофоп, I + диклофоп-метил, I + диклосулам, I + дифензокват, I + дифензокват метилсульфат, I + дифлуфенікан, I + дифлуфензоліп, I + димефурон, I + димепіперат, I + диметахлор, I + диметаметрин, I + диметенамід, I + диметенамід-P, I + диметипін, I + диметиларсинова кислота, I + динітрамін, I + динотерб, I + дифенамід, I + дипропетрин, I + дикват, I + дикват дибромід, I + дитіопір, I + діурон, I + ендотал, I+ЕРТС, I + еспрокарб, I + еталфлуралін, I + етаметсульфурон, I + етаметсульфурон-метил, I + етефон, I + етофумезат, I + етоксифен, I + етоксисульфурон, I + етобензанид, I + феноксапроп-P, I + феноксапроп-P-етил, I + фентразамід, I + сульфат заліза, I + флампроп-M, I + флазасульфурон, I + флорасулам, I + флуазифоп, I + флуазифоп-бутил, I + флуазифоп-P, I + флуазифоп-P-бутил, I + флуазолат, I + флукарбазон, I + флукарбазон-натрій, I + флуцетосульфурон, I + флухлоралін, I + флуфенацет, I + флуфенпір, I + флуфенпір-етил, I + флуметралін, I + флуметсулам, I + флуміклолак, I + флуміклолак-пентил, I + флуміоксазин, I + флуміпролін, I + флуометурон, I + флуороглікофен, I + флуороглікофен-етил, I + флуоксапроп, I + флупоксам, I + флупропацил, I + флупропанат, I + флупірсульфурон, I + флупірсульфурон-метил-натрій, I + флуренол, I + флуридон, I + флуорохлоридон, I + флуороксіпір, I + флуртамон, I + флутіацет, I + флутіацет-метил, I + фомесафен, I + форамсульфурон, I + фосамін, I + глюфосинат, I + глюфосинат-амоній, I + гліфосат, I + галоксифен, I + галосульфурон, I + галосульфурон-метил, I + галоксифоп, I + галоксифоп-P, I + гексазинон, I + імазаметабенз, I + імазаметабенз-метил, I + імазамокс, I + імазапік, I + імазапір, I + імазаквін, I + імазетапір, I + імазосульфурон, I + інданофан, I + індазифлам, I + йодметан, I + йодосульфурон, I + йодосульфурон-метил-натрій, I + іоксиніл, I + ізопротурон, I + ізоурон, I + ізоксабен, I + ізоксахлортал, I + ізоксафлутал, I + ізоксапірифоп, I + карбутилат, I + лактофен, I + ленацил, I + лінурон, I + мекопроп, I + мекопроп-P, I + мефенацет, I + мефлуїдид, I + мезосульфурон, I + мезосульфурон-метил, I + мезотрион, I + метам, I + метаміфоп, I + метамітрон, I + метазахлор, I + метабензтіазурон, I + метазол, I + метиларсинова кислота, I + метилдимрон, I + метилізотіоціанат, I + метолахлор, I+S-метолахлор, I + метосулам, I + метоксурон, I + метрибузин, I + метсульфурон, I + метсульфурон-метил, I + молінат, I + монолінурон, I + напроанілід, I + напроламід, I + напалам, I + небурон, I + нікосульфурон, I + н-метилгліфосат, I + нонанова кислота, I + норфлуразон, I + олеїнова кислота (жирні кислоти), I + орбенкарб, I + ортосульфамурон, I + оризалін, I + оксадіаргіл, I + оксадіазон, I + оксасульфурон, I + оксазикломефоп, I + оксифлуорфен, I + паракват, I + паракват дихлорид, I + пебулат, I + пендиметалін, I + пеносулам, I + пентахлорфенол, I + пентанохлор, I + пентоксазон, I + петоксамід, I + фенмедифам, I + піклорам, I + піколінафен, I + піноксаден, I + піперофос, I + претілахлор, I + примісульфурон, I + примісульфурон-метил, I + продіамін, I + профоксидим, I + прогексадіон-кальцій, I + прометон, I + прометрин, I + пропахлор, I + пропаніл, I + пропаквізафоп, I + пропазин, I + профам, I + пропізохлор, I + пропоксикарбазон, I + пропоксикарбазон-натрій, I + пропізамід, I + просульфоккарб, I + просульфурон, I + піраклоніл, I + пірафлуфен, I + пірафлуфен-етил, I + пірасульфотол, I + піразолінат, I + піразосульфурон, I + піразосульфурон-етил, I + піразоксифен, I + пірибензоксим, I + пірибутикарб, I + піридафол, I + піридат, I + пірифталід, I + піримінобак, I + піримінобак-метил, I + піримісульфан, I + піритіобак, I + піритіобак-натрій, I + піроксасульфоп, I + піроксулам, I + квінклолак, I + квінмерак, I + квіннокламін, I + квізалофоп, I + квізалофоп-P, I + римсульфурон, I + сафлуфенацет, I + сетоксидим, I + сидурон, I + симазин, I + симетрин, I + хлорат натрію, I + сулькотрион, I + сульфентразон, I + сульфометурон, I + сульфометурон-метил, I + сульфосат, I + сульфосульфурон, I + сірчана кислота, I + тебутіурон, I + тефурилтрион, I + темботрион, I + тепралоксидим, I + тербацил, I + тербуметон, I + тербутилазин, I + тербутрин, I + тенілхлор, I + тіазопір, I + тифенсульфурон, I + тіенкарбазон, I + тифенсульфурон-метил, I + тіобенкарб, I + топрамезон, I + тралоксидим, I + триалат, I + триасульфурон, I + триазифлам, I + трибенурон, I + трибенурон-метил, I + триклопір, I + триетазин, I + трифлорисульфурон, I + трифлорисульфурон-натрій, I + трифлуралін, I + трифлусульфурон, I + трифлусульфурон-метил, I + тригідрокситриазин, I + тринексапак-етил, I + тритосульфурон, I + етиловий естер [3-[2-хлор-4-фтор-5-(1-метил-6-трифторометил-2,4-діоксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-3-іл)фенокси]-2-піридилокси]оцтової кислоти (CAS RN 353292-31-6). Сполуки формули (I) та/або композиції за даним винаходом також можна комбінувати з гербіцидними сполуками, розкритими в WO06/024820 та/або WO07/096576.

Компоненти, змішувані зі сполукою формули (I), також можуть перебувати 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, нематодациди або інсектициди, приклади яких наведені в The Pesticide Manual (вище).

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

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

Сполуки формули (I), описані в даному документі, можна також застосовувати в комбінації з одним або декількома антидотами. Аналогічно суміші сполуки формули (I), описані у даному документі, з одним або декількома додатковими гербіцидами також можна застосовувати в комбінації з одним або декількома антидотами. Антидотами можуть бути AD 67 (MON 4660), беноксакор, клоквінтосет-мексил, ципросульфамід (CAS RN 221667-31-8), дихлормід, фенхлоразол-етил, фенклорим, флуксофенім, фуриказол і відповідний R-ізомер, ізоксадифен-етил, мефенпір-діетил, оксабетриніл, N-ізопропіл-4-(2-метоксибензоїлсульфаміоїл)бензамід (CAS RN 221668-34-4). Інші можливі варіанти включають сполуки-антидоти, розкриті, наприклад, у EP0365484, наприклад, N-(2-метоксибензоїл)-4-[(метиламінокарбоніл)аміно]бензолсульфонамід. Особливо переважними є суміші сполуки формули I із ципросульфамідом, ізоксадифен-етилом, клоквінтосет-мексилом та/або N-(2-метоксибензоїл)-4-[(метиламінокарбоніл)аміно]бензолсульфонамідом.

Антидоти сполуки формули (I) можуть також перебувати у формі естерів або солей, як згадується, наприклад, у The Pesticide Manual (вище за текстом). Посилання на клоквінтосет-мексил також стосується його солі літію, натрію, калію, кальцію, магнію, алюмінію, заліза, амонію, четвертинного амонію, сульфонію або фосфонію, як розкрито в WO 02/34048, а посилання на фенхлоразол-етил також стосується фенхлоразолу тощо.

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

Суміші переважно можна застосовувати у вищевказаних складах (у цьому випадку вираз "активний інгредієнт" стосується відповідної суміші сполуки формули (I) з антидотом).

Як описано вище, сполуки формули (I) та/або композиції, які містять такі сполуки, можна застосовувати у способах контролю росту небажаних рослин та, зокрема, у контролі росту небажаних рослин у сільськогосподарських культурах корисних рослин. Таким чином, даний винахід додатково передбачає спосіб селективного контролю бур'янів у місці зростання культурних рослин та бур'янів, при цьому спосіб включає застосування щодо місця зростання достатньої діля контролю бур'янів кількості сполуки формули (I) або композиції, описаної в даному документі. "Контроль" означає знищення, зменшення або уповільнення росту або попередження або зменшення 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 варіювати в широких межах і залежать від властивостей 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, згідно з якими регулюють спосіб застосування, час застосування та цільову сільськогосподарську культуру. Сполуки формули I за даним винаходом зазвичай застосовують за норми від 10 до 2000 г/га, зокрема від 50 до 1000 г/га.

Застосування зазвичай здійснюють шляхом розпилення композиції, як правило, за допомогою встановленого на тракторі розпилювача для великих ділянок, але також можна застосовувати інші способи, такі як обпилювання (для порошоків), краплинний полив або зрошення.

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

Культурні рослини можуть також включати дерева, як, наприклад, плодові дерева, пальми, кокосові пальми або інші горіхи. Також включені виткі рослини, як, наприклад, виноград, плодові чагарники, фруктові рослини й овочі.

Слід розуміти, що сільськогосподарські культури також включають ті сільськогосподарські культури, яким надали витривалості до гербіцидів або класів гербіцидів (наприклад, ALS-, GS-, EPSPS-, PPO-, ACCase- і HPPD-інгібітори) за допомогою традиційних способів селекції або за допомогою генної інженерії. Прикладом сільськогосподарської культури, якій була надана витривалість до імідазолінонів, наприклад, до імазамоксу, за допомогою загальноприйнятих способів селекції, є капуста польова Clearfield® (канола). Приклади культур, яким надали витривалість до гербіцидів за допомогою методів генної інженерії, включають, наприклад, стійкі до гліфосату та глюфосинату сорти маїсу, комерційно доступні під торговими марками RoundupReady® та LibertyLink®, а також культурну рослину, яка створена для надекспресії гомогентизатсоланезилтрансферази, як викладено, наприклад, у WO 2010/029311.

Під сільськогосподарськими культурами також слід розуміти такі, яким була надана стійкість до шкідливих комах за допомогою способів генної інженерії, наприклад, маїс Bt (стійкий до метелика кукурудзяного), бавовник Bt (стійкий до довгоносики бавовняного), а також різновиди картоплі Bt (стійкі до колорадського жука). Прикладами маїсу Bt є гібриди маїсу Bt 176 NK® (Syngenta Seeds). Токсин Bt являє собою білок, який у природі продукується ґрунтовою бактерією *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 і EP-A-427529. Прикладами трансгенних рослин, що містять один або декілька генів, які кодують стійкість до комах, та експресують один або декілька токсинів, є KnockOut® (маїс), Yield Gard® (маїс), NuCOTIN33B® (бавовник), Bollgard® (бавовник), NewLeaf® (різновиди картоплі), NatureGard® та Protexcta®. Як рослинні культури, так і їхній насіннєвий матеріал можуть бути стійкими до гербіцидів і водночас стійкими до поїдання комахами (трансгенні об'єкти з "пакетованими" генами). Наприклад, насіння може мати здатність експресувати інсектицидний білок Cry3 та водночас бути витривалим до гліфосату.

Слід розуміти, що сільськогосподарські культури включають ті, які одержані традиційними способами селекції або генної інженерії та мають так звані привнесені ознаки (наприклад, покращену стабільність під час зберігання, більш високу поживну цінність та покращений смак).

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

Композиції можна застосовувати для контролю небажаних рослин (узагальнено "бур'янів"). Бур'яни, які необхідно контролювати, включають як однодольні (наприклад, трав'янисті) види, наприклад, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Lolium*, *Monochoria*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria* та *Sorghum*; так і дводольні види, наприклад, *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Conyza*, *Galium*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Nasturtium*, *Polygonum*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* та *Xanthium*. Бур'яни також можуть включати рослини, які можна вважати сільськогосподарськими культурними рослинами, але які виростають за межами посівної площі ("втікачі") або які виростають з насіння, що залишилося від попереднього посіву іншої сільськогосподарської культури ("рослини-самосіви"). Такі рослини-самосіви або втікачі можуть бути витривалими щодо певних інших гербіцидів.

Переважно бур'яни, які необхідно контролювати та/або ріст яких необхідно інгібувати, включають однодольні бур'яни, більш переважно трав'янисті однодольні бур'яни, зокрема, бур'яни наступних родів: *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus* (під осок), *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Fimbristylis* (під осок), *Juncus* (під очеретів), *Leptochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus* (під осок), *Setaria* та/або *Sorghum*, та/або бур'яни, які являють собою самосівну кукурудзу (самосівний маїс); зокрема: *Alopecurus myosuroides* (ALOMY, українська назва "китник мишоховостий"), *Apera spica-venti*, *Avena fatua* (AVEFA, українська назва "дики види вівса"), *Avena ludoviciana*, *Avena sterilis*, *Avena sativa* (українська назва "види вівса" (самосівні)), *Brachiaria decumbens*, *Brachiaria plantaginea*, *Brachiaria platyphylla* (BRAPP), *Bromus tectorum*, *Digitaria horizontalis*, *Digitaria insularis*, *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (українська назва "плоскуха звичайна", ECHCG), *Echinochloa oryzoides*, *Echinochloa colona* або *colonum*, *Eleusine indica*, *Eriochloa villosa* (українська назва "шерстяк волохатий"), *Leptochloa chinensis*, *Leptochloa panicoides*, *Lolium perenne* (LOLPE, українська назва "райграс пасовищний"), *Lolium multiflorum* (LOLMU, українська назва "райграс італійський"), *Lolium persicum* (українська назва "райграс перський"), *Lolium rigidum*, *Panicum dichotomiflorum* (PANDI), *Panicum miliaceum* (українська назва "дике просо звичайне"), *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Poa annua* (POAAN, українська назва "тонконіг однорічний"), *Scirpus maritimus*, *Scirpus juncoides*, *Setaria viridis* (SETVI, українська назва "мишії зелений"), *Setaria faberi* (SETFA, українська назва "мишії великий"), *Setaria glauca*, *Setaria lutescens* (українська назва "мишії сизий"), *Sorghum bicolor*, та/або *Sorghum halepense* (українська назва "сорго алепське"), та/або *Sorghum vulgare*; та/або бур'яни, які являють собою самосівну кукурудзу (самосівний маїс).

В одному варіанті здійснення трав'янисті однодольні бур'яни, які необхідно контролювати, включають бур'яни роду *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Setaria* та/або *Sorghum*, та/або бур'яни, які являють собою самосівну кукурудзу (самосівний маїс); зокрема, бур'яни роду *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Panicum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Setaria*, та/або *Sorghum*, та/або бур'яни, які являють собою самосівну кукурудзу (самосівний маїс).

У додатковому варіанті здійснення трав'янисті однодольні бур'яни є трав'янистими бур'янами бур'янами, "що вегетують у теплий сезон" (що вегетують у теплому кліматі); у цьому випадку вони переважно включають (наприклад, являють собою) бур'яни роду *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Rottboellia*, *Setaria* та/або *Sorghum*, та/або бур'яни, які являють собою самосівну кукурудзу (самосівний маїс). Більш переважно трав'янисті однодольні бур'яни, наприклад, які піддають контролю та/або ріст яких пригнічують, є трав'янистими бур'янами, "що вегетують у теплий сезон" (що вегетують у теплому кліматі), що включають (наприклад, являють собою) бур'яни роду *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Panicum*, *Setaria* та/або *Sorghum*; та/або бур'яни, які являють собою самосівну кукурудзу (самосівний маїс).

У другому конкретному варіанті здійснення трав'янисті однодольні бур'яни є трав'янистими бур'янами, "що вегетують у холодний сезон" (що вегетують у холодному кліматі); у цьому випадку вони, як правило, включають бур'яни роду *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Bromus*, *Lolium* та/або *Poa*.

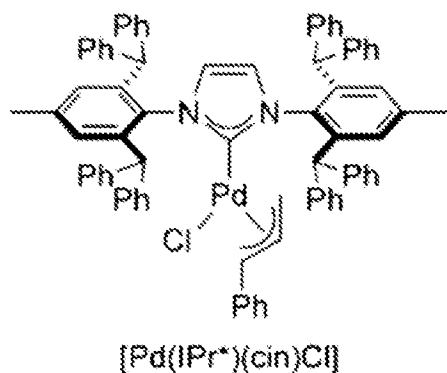
Різні аспекти та варіанти здійснення даного винаходу буде проілюстровано більш детально за допомогою прикладів. Слід мати на увазі, що детальну модифікацію можна здійснювати без відхилення від обсягу даного винаходу.

ПРИКЛАДИ ОДЕРЖАННЯ

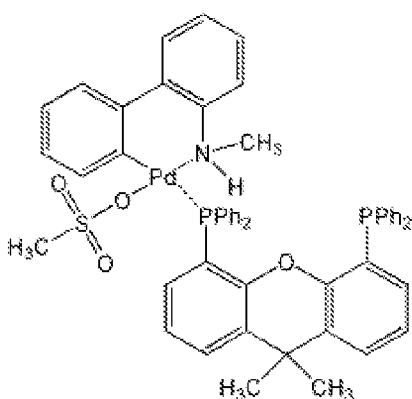
Фахівцям у даній галузі буде зрозуміло, що в залежності від природи замісників X^1 , X^2 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^a , R^b , n , p та q , сполуки формули I можуть існувати у різних взаємоперетворюваних ротамерних формах, описаних, наприклад, у S. A. Richards and J. C. Hollerton, *Essential Practical NMR for Organic Chemistry*, John Wiley and sons (2010). З метою внесення ясності згадуються тільки дані спектрального аналізу основної ротамерної форми.

Загальні способи

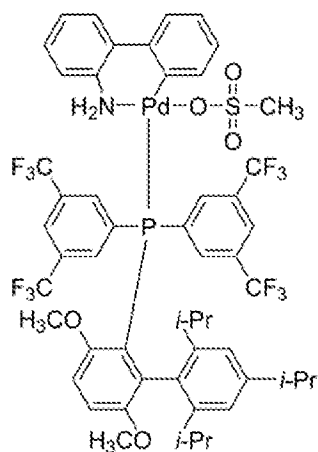
[Pd(IPr*)(cin)Cl] означає каталізатор, наведений нижче – див. Chem. Eur. J. 2012, 18, 4517.



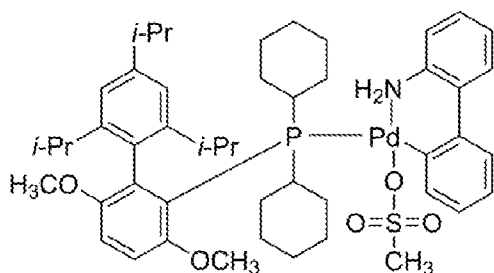
Паладацикл Хантфос 4-го покоління означає каталізатор, наведений нижче – див. Org. Lett. 2014, 16, 4296 та WO 13184198.



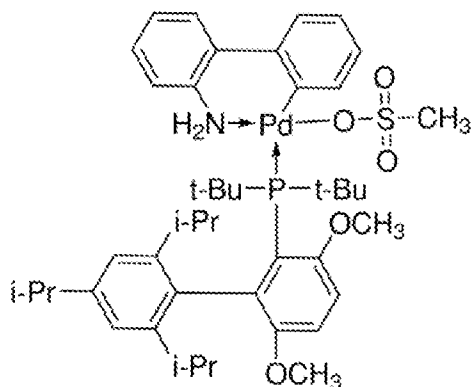
JackiePhos Pd G3 означає каталізатор, наведений нижче – див. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 16720.



BrettPhos Pd G3 означає каталізатор, наведений нижче – див. Org. Lett., 2014, 16, 3844.

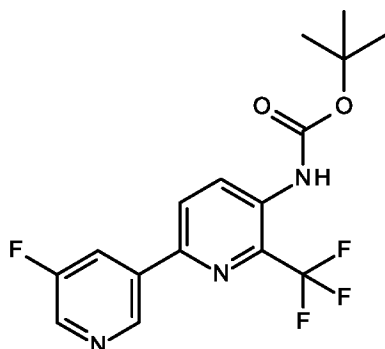


tBuBrettPhos Pd G3 означає каталізатор, наведений нижче – див. Org. Lett., 2013, 15, 1394.



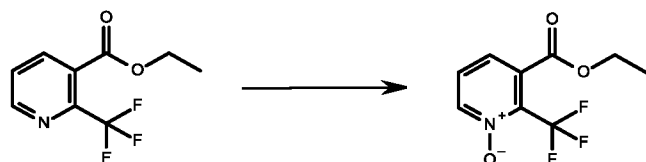
5

ПРИКЛАД P1: синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату (сполука В30)



10

Стадія 1: синтез етил-1-оксидо-2-(трифторметил)піридин-1-ій-3-карбоксилату



15

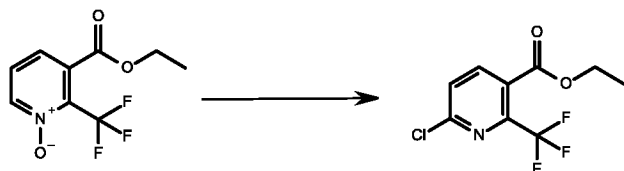
До перемішуваної суспензії свіжоподрібненої адитивної сполуки пероксигідрату сечовини (0,099 г, 1,05 ммоль) у DCM (10 мл) при 0 °С додавали етил-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксилат (0,1 г, 0,46 ммоль) з наступним повільним додаванням (близько 5 хвилини) розчину трифтороцтового ангідриду (0,13 мл, 0,91 ммоль) у DCM (5 мл). Забезпечували нагрівання реакційної суміші до температури навколишнього середовища й перемішували протягом ночі. Реакційну суміш промивали 2 М водн. розчином карбонату натрію (5 мл) та 2 М водн. розчином метабісульфату натрію (2 × 10 мл) і розчинник видаляли in vacuo. Неочищений продукт очищували за допомогою колонкової флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан як елюенту з одержанням необхідного продукту (76 мг, 73 %) у вигляді густого безбарвного масла.

20

¹H ЯМР (400Mhz, CDCl₃) δ 8,28 (1H, d), 7,44 (1H, dd), 7,21 (1H, d), 4,43 (2H, q), 1,44 (3H, t)

25

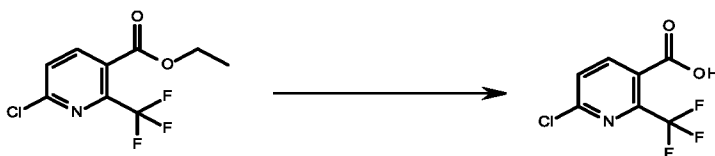
Стадія 2: синтез етил-6-хлор-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксилату



Суміш етил-1-оксидо-2-(трифторметил)піридин-1-й-3-карбоксилату (0,2 г, 0,85 ммоль) та POCl_3 (2 мл, 21,24 ммоль) нагрівали до 80°C протягом 6 годин і потім охолоджували до температури навколишнього середовища. Реакцію гасили з використанням 2 М водн. розчину Na_2CO_3 і потім екстрагували за допомогою Et_2O (3×15 мл). Об'єднані органічні екстракти висушували над Na_2SO_4 і попередньо абсорбували на силікагелі для очищення за допомогою колонкової флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc /ізогексан як елюенту з одержанням необхідного продукту (0,14 г, 61 %) у вигляді безбарвного масла.

^1H ЯМР (400MHz, CDCl_3) δ 8,09 (d, 1H), 7,60 (d, 1H), 4,43 (q, 2H), 1,43 (t, 3H)

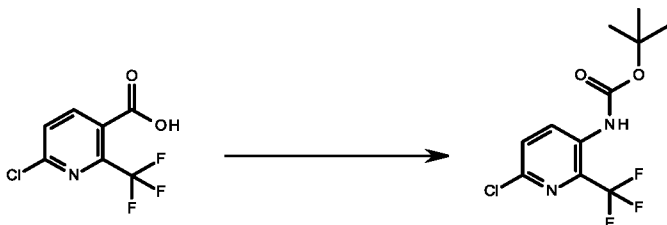
Стадія 3: синтез 6-хлор-2-(трифторметил)піридин-3-карбонової кислоти



До розчину етил-6-хлор-2-(трифторметил)піридин-3-карбоксилату (190 мг, 0,75 ммоль) у THF (4 мл) та H_2O (2 мл) додавали $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (72 мг, 1,72 ммоль) і реакційну суміш перемішували за к. т. протягом 3 год. Реакційну суміш концентрували за зниженого тиску та повільно додавали 2 н. HCl для досягнення показника pH 3-4, потім екстрагували за допомогою EtOAc (2×10 мл). Об'єднані органічні екстракти висушували над MgSO_4 та концентрували до сухого стану за зниженого тиску з одержанням необхідного продукту (170 мг, кількісн.) у вигляді білої твердої речовини.

^1H ЯМР (400MHz, CDCl_3) δ 8,12 (1H, d), 7,62 (1H, d)

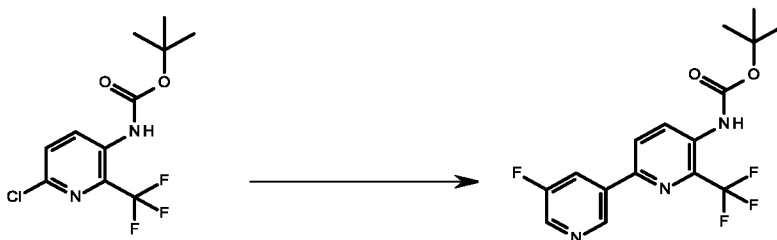
Стадія 4: синтез трет-бутил-N-[6-хлор-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату



До перемішаного розчину 6-хлор-2-(трифторметил)піридин-3-карбонової кислоти (3,0 г, 13,3 ммоль) у трет-бутанолі (25 мл) додавали триетиламін (2,41 мл, 17,29 ммоль) і дифенілфосфорилазид (DPPA) (3,73 мл, 17,29 ммоль). Реакційну суміш нагрівали при 90°C протягом 2 год., а потім забезпечували її охолодження до к. т. протягом ночі. Реакційну суміш розбавляли за допомогою EtOAc та промивали водою ($\times 2$), потім сольовим розчином ($\times 1$), висушували над MgSO_4 і випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Неочищений продукт адсорбували на силікагелі й очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта 5-50 % EtOAc в ізогексані як елюенту з одержанням необхідного продукту (3,24 г, 82 %) у вигляді безбарвного масла.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8,64 (d, 1H), 7,48 (d, 1H), 6,89 (br.s, 1H), 1,52 (s, 9H)

Стадія 5: синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату

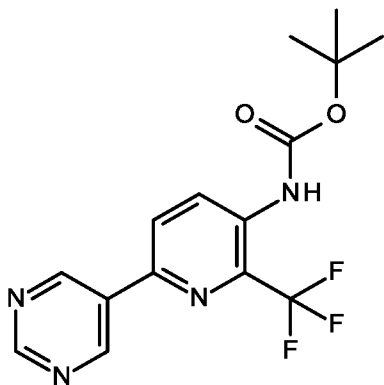


До перемішаної суспензії (5-фтор-3-піридил)боронової кислоти (1,70 г, 12 ммоль), паладациклу Хантфос 4-го покоління (0,2 г, 0,21 ммоль) та трет-бутил-N-[6-хлор-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату

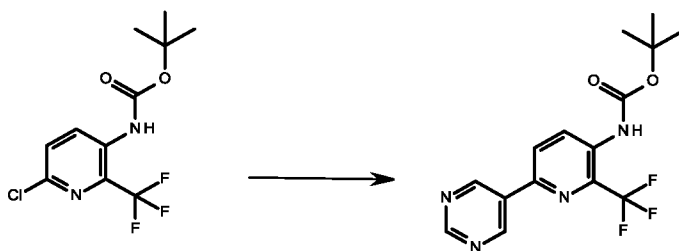
(2,50 г, 8,4 ммоль) у суміші етанолу (6,8 мл) і толуолу (25 мл) додавали K_2CO_3 (8,4 мл 2 М розчину у воді, 17 ммоль). Реакційну суміш нагрівали зі зворотним холодильником протягом 3 год. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури та концентрували до сухого стану. Залишок адсорбували на силікагелі й очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан 5-100 % як елюенту з одержанням необхідної сполуки (2,57 г, 85 %).

1H ЯМР (400Mhz, $CDCl_3$) δ 9,02 (dd, 1H), 8,79 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,12 (m, 1H), 7,94 (d, 1H), 7,01 (br.s, 1H), 1,56 (s, 9H)

ПРИКЛАД Р2: синтез трет-бутил-N-[6-піримідин-5-іл-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату (сполука B32)



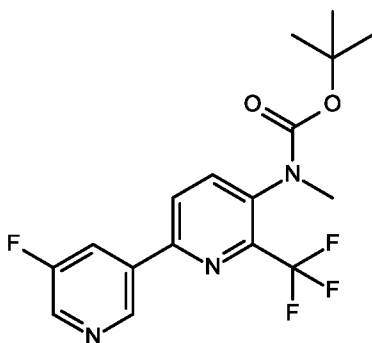
Стадія 1: синтез трет-бутил-N-[6-піримідин-5-іл-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату



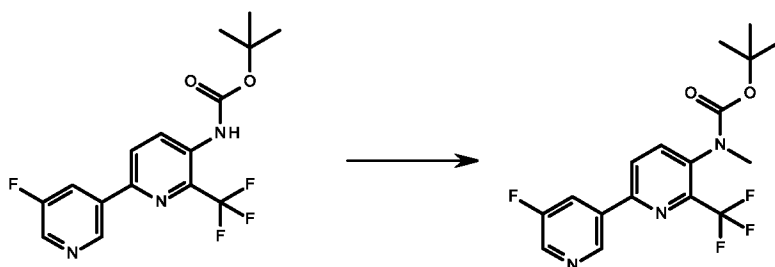
До перемішуваної суспензії трет-бутил-N-[6-хлор-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату (2,0 г, 6,74 ммоль), піримідин-5-ілборонової кислоти (1,25 г, 10,1 ммоль) та $[Pd(IPr^*)(cin)Cl]$ (0,395 г, 0,34 ммоль) в етанолі (50 мл) додавали K_2CO_3 (2,07 г, 14,8 ммоль). Потім дану суміш нагрівали зі зворотним холодильником протягом 2 год. Реакційну суміш адсорбували безпосередньо на силікагелі й очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан 5-100 % як елюенту з одержанням необхідного продукту (1,98 г, 86 %) у вигляді блідо-жовтої твердої речовини.

1H ЯМР (400Mhz, $CDCl_3$) δ 9,33 (s, 2H), 9,27 (s, 1H), 8,81 (d, 1H), 7,92 (d, 1H), 7,02 (br.s, 1H), 1,54 (s, 9H)

ПРИКЛАД Р3: синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]-N-метилкарбамату (сполука B29)



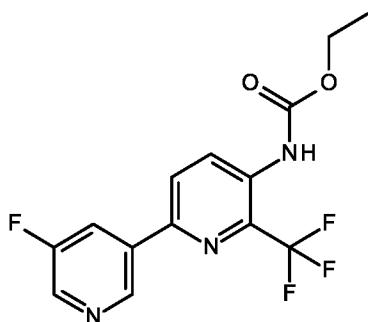
Стадія 1: синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]-N-метилкарбамату



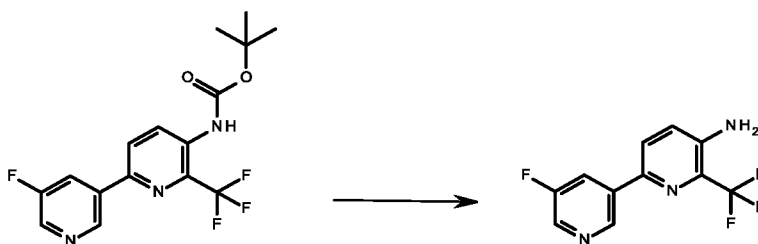
Розчин трет-бутил-N-[6-піримідин-5-іл-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату (422 мг, 1,24 ммоль) у N, N-диметилформаміді (4,2 мл) охолоджували до 5 °С (льодяна баня) в атмосфері азоту. Додавали однією порцією гідрид натрію (60 % дисперсія в мінеральному маслі) (1,49 ммоль, 0,060 г). Забезпечували нагрівання даної суміші до кімнатної температури та перемішування протягом 1 год., потім додавали йодметан (1,860 ммоль) і реакційну суміш перемішували протягом додаткових 2 годин. Реакційну суміш обережно розбавляли водою й екстрагували за допомогою EtOAc (x3). Органічні речовини об'єднували, промивали сольовим розчином, висушували над MgSO₄ та концентрували з одержанням жовтої смоли. Неочищений продукт адсорбували безпосередньо на силікагелі й очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта 5-100 % EtOAc в ізогексані як елюенту з одержанням необхідного продукту (354 мг, 81 %) у вигляді смоли.

¹H ЯМР (400Mhz, CDCl₃, основний ротамер) δ 9,07 (s, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,20 (br.d, 1H), 8,01 (d, 1H), 7,76 (d, 1H), 3,22 (s, 3H), 1,33 (s, 9H)

ПРИКЛАД Р4: синтез етил-N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату (сполука B15)



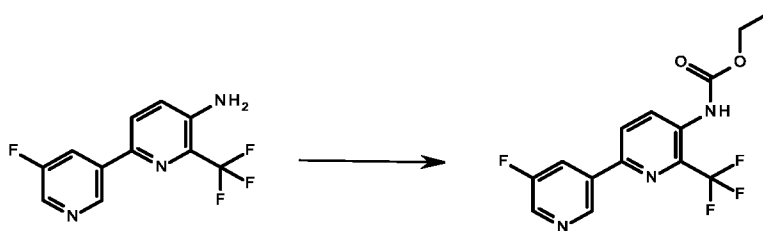
Стадія 1: синтез 6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)піридин-3-аміну



Трифтороцтову кислоту (1,4 мл, 18 ммоль) додавали до трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату (685 мг, 1,92 ммоль) в DCM (7 мл) та реакційну суміш нагрівали зі зворотним холодильником протягом 3 год., після чого забезпечували її охолодження до кімнатної температури. Реакційну суміш розділяли між 2 M NaOH (таким чином, що показник pH водного розчину становив вище за 12) і DCM. Водний шар двічі екстрагували за допомогою DCM та об'єднані органічні екстракти висушували над MgSO₄ і в сухому вигляді його переносили на целіт. Очищенням за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта від 0 до 30 % EtOAc в ізогексані як елюенту одержували необхідну сполуку (472 мг, 96 %) у вигляді білої твердої речовини.

¹H ЯМР (400Mhz, CDCl₃) δ 8,93 (m, 1H), 8,45 (d, 1H), 8,12-8,00 (m, 1H), 7,75 (d 1H), 7,21 (d, 1H), 4,38 (br.s, 2H)

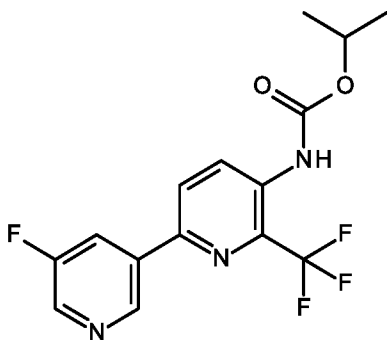
Стадія 2: синтез етил-N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату



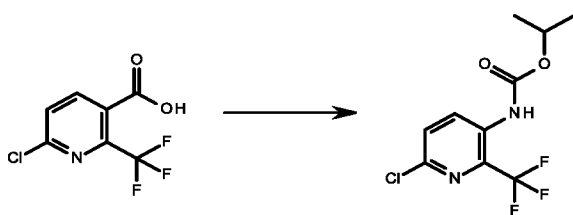
До перемішаного розчину 6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)піридин-3-аміну (100 мг, 0,39 ммоль) та триетиламіну (0,065 мл, 0,47 ммоль) у DCM (2 мл) за кімнатної температури додавали етилхлорформіат (0,045 мл, 0,47 ммоль). Реакційну суміш перемішували за к. т. протягом ночі. Додаткові 0,05 мл етилхлорформіату та 0,07 мл триетиламіну разом із 5 мг DMAP додавали в реакційну суміш і одержане нагрівали до 40 °С протягом 8 годин і потім залишали за кімнатної температури протягом ночі. Додаткові 0,20 мл етилхлорформіату додавали в реакційну суміш та реакційну суміш нагрівали при 40 °С протягом 7 годин, а потім витримували за кімнатної температури протягом ночі. Реакційну суміш повільно гасили водою та потім три рази екстрагували за допомогою DCM. Об'єднані органічні шари промивали сольовим розчином та потім висушували над MgSO_4 і в сухому його переносили на целіт. Шляхом очищення за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта від 0 до 30 % EtOAc в ізогексані елюенту одержували необхідний продукт (48 мг, 38 %) у вигляді білої твердої речовини.

^1H ЯМР (400Mhz, CDCl_3) δ 9,03 (d, 1H), 8,79 (d, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,12 (m, 1H), 7,97 (d, 1H), 7,14 (br.s, 1H), 4,30 (q, 2H), 1,37 (t, 3H)

ПРИКЛАД P5: синтез ізопропіл-N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату (сполука B16)



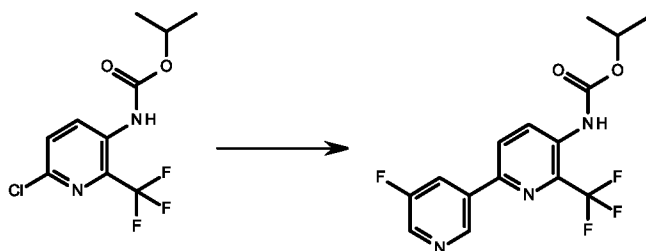
Стадія 1: синтез ізопропіл-N-[6-хлор-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату



До розчину 6-хлор-2-(трифторметил)піридин-3-карбонової кислоти (300 мг, 1,33 ммоль) у пропан-2-олі (5 мл) додавали DPPA (0,42 г, 1,73 ммоль) і триетиламін (0,24 мл, 1,73 ммоль). Реакційну суміш нагрівали при 70 °С протягом 2,5 години, після чого забезпечували її охолодження до кімнатної температури й залишали на ніч. Реакційну суміш у сухому вигляді наносили на целіт й очищували за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта 0-20 % EtOAc в ізогексані як елюенту з одержанням необхідного продукту (278 мг, 74 %) у вигляді безбарвного масла.

^1H ЯМР (400Mhz, CDCl_3) δ 8,66 (d, 1H), 7,50 (d, 1H), 6,98 (br.s, 1H), 5,04 (m, 1H), 1,34 (d, 6H).

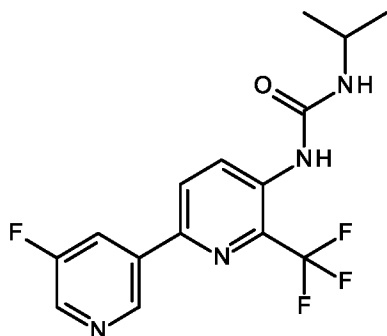
Стадія 2: синтез ізопропіл-N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату



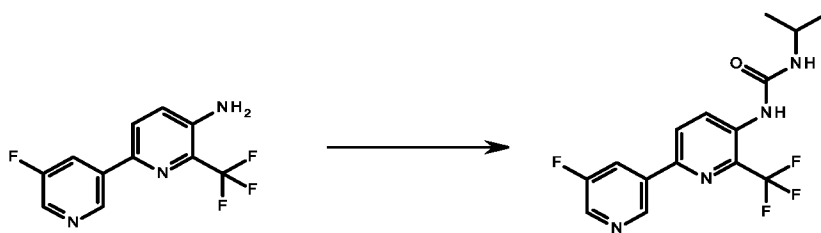
У суспензію ізопропіл-N-[6-хлор-2-(трифторметил)-3-піридил]карбамату (100 мг, 0,35 ммоль), (5-фтор-3-піридил)боронової кислоти (75 мг, 0,53 ммоль) та $[Pd(IPr^*)(cin)Cl]$ (20 мг, 0,018 ммоль) в етанолі (3 мл) додавали карбонат калію (109 мг, 0,78 ммоль). Потім суміш нагрівали до 80 °C протягом 2 год. Суміш фільтрували та потім концентрували in vacuo на целіті. Шляхом очищення за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта 20 % EtOAc в ізогексані як елюенту з наступною другою стадією очищення за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта 0-15 % EtOAc в ізогексані як елюенту одержували необхідну сполуку (45 мг, 37 %) у вигляді білої твердої речовини.

1H ЯМР (400MHz, $CDCl_3$) δ 9,02 (d, 1H), 8,80 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,12 (m, 1H), 7,97 (d, 1H), 7,09 (br.s, 1H), 5,07 (m, 1H), 1,36 (d, 6H)

ПРИКЛАД Р6: синтез 1-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]-3-ізопропілсечовини (сполука В37)



Стадія 1: синтез 1-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]-3-ізопропілсечовини

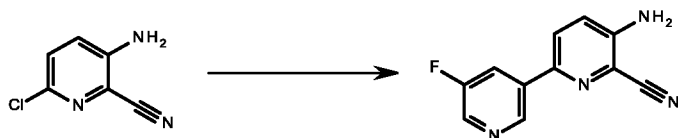


До перемішаного розчину 6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)піридин-3-аміну (200 мг, 0,78 ммоль) у DCM (10 мл) додавали піридин (0,252 мл, 3,11 ммоль), DMAP (0,010 г, 0,07 ммоль) та 4-нітрофенілхлорформіат (0,313 г, 1,56 ммоль). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом ночі, а потім додавали ізопропіламін (0,334 мл, 3,89 ммоль). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом додаткових 72 год., випаровували до сухого стану за зниженого тиску й очищували за допомогою флеш-хроматографії на SiO_2 із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан як елюенту з одержанням необхідної сполуки (117 мг, 44 %) у вигляді блідо-жовтої твердої речовини.

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 9,01 (m, 1H), 8,81 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,13-8,08 (m, 1H), 7,92 (d, 1H), 6,68 (br.s, 1H), 4,69 (br.s, 1H), 4,05-3,94 (m, 1H), 1,25 (m, 6H)

ПРИКЛАД Р7: синтез трет-бутил-N-[2-ціано-6-(5-фтор-3-піридил)-3-піридил]карбамату (сполука В34)

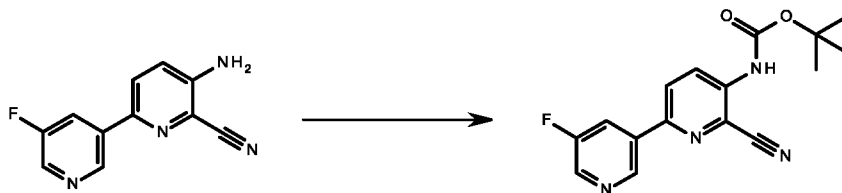
Стадія 1: синтез 3-аміно-6-(5-фтор-3-піридил)піридин-2-карбонітрилу



В ємність для мікрохвильового реактора вносили 3-аміно-6-хлорпіридин-2-карбонітрил (210 мг, 1,37 ммоль), (5-фтор-3-піридил)боронову кислоту (301 мг, 2,05 ммоль), карбонат калію (756 мг, 5,47 ммоль), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (158 мг, 0,137 ммоль) і толуол (5 мл). Реакційну суміш нагрівали за допомогою мікрохвильового випромінювання при 150 °C протягом 15 хвилин. Реакційну суміш фільтрували через целіт, випаровували до сухого стану за зниженого тиску й очищували за допомогою флеш-хроматографії на SiO_2 із застосуванням градієнта EtOAc /ізогексан як елюенту з одержанням необхідного сполуки (101 мг, 34 %) у вигляді блідо-жовтої твердої речовини.

^1H ЯМР (400MHz, CDCl_3) δ 9,31 (s, 1H), 8,83 (s, 1H), 8,58 (s, 1H), 7,77 (d, 1H), 7,23 (d, 1H), 4,47 (s, 2H)

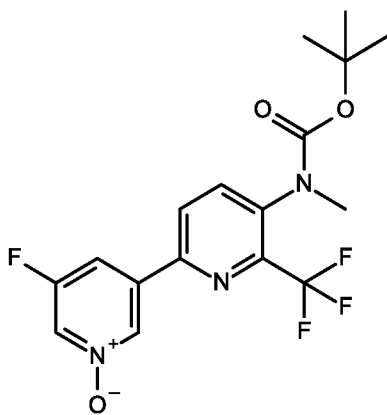
Стадія 2: синтез N-[2-ціано-6-(5-фтор-3-піридил)-3-піридил]карбамату



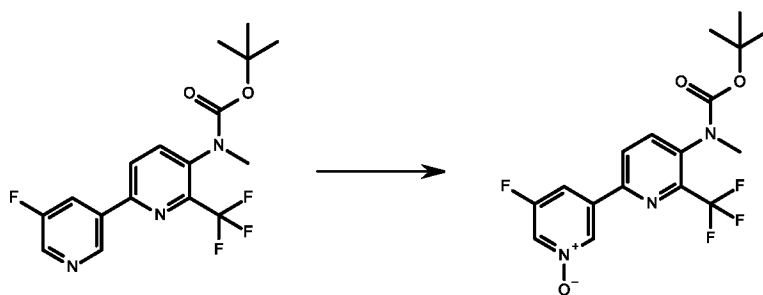
До перемішаного розчину 3-аміно-6-(5-фтор-3-піридил)піридин-2-карбонітрилу (87 мг, 0,41 ммоль) у THF (10 мл) додавали NaHMDS (0,81 мл 1 М розчину в THF, 0,81 ммоль). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 30 хвилин і потім додавали однією порцією розчин трет-бутоксикарбоніл-трет-бутилкарбонату (90 мг, 0,41 ммоль) у THF (2 мл). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 3 годин, потім додавали H_2O (20 мл) та реакційну суміш екстрагували за допомогою EtOAc (2 × 20 мл). Об'єднані органічні екстракти висушували над MgSO_4 та випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Неочищений продукт очищували за допомогою флеш-хроматографії на SiO_2 із застосуванням градієнта EtOAc /ізогексан як елюенту з одержанням необхідної сполуки (13 мг, 10 %) у вигляді білої твердої речовини.

^1H ЯМР (400MHz, CDCl_3) δ 9,06-8,90 (m, 1H), 8,78 (d, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,15-8,00 (m, 1H), 7,95 (d, 1H), 7,18 (br.s, 1H), 1,58 (s, 9H)

ПРИКЛАД P8: синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-1-оксидопіридин-1-ій-3-іл)-2-(трифторметил)-3-піридил]-N-метилкарбамату (сполука B1)



Стадія 1: синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-1-оксидопіридин-1-ій-3-іл)-2-(трифторметил)-3-піридил]-N-метилкарбамату

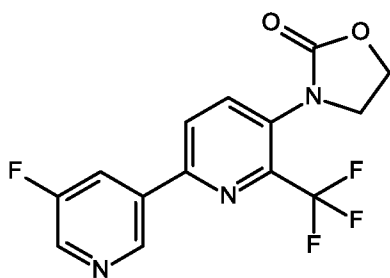


До перемішаного розчину трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]-N-

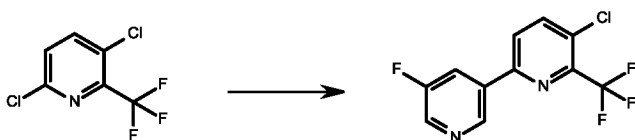
метилкарбамату (234 мг, 0,631 ммоль) CHCl_3 (5 мл) додавали однією порцією mCPBA (233 мг, 0,95 ммоль). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 72 год., гасили насиченим водн. розчином NaHCO_3 (10 мл) та екстрагували за допомогою DCM (2×10 мл). Об'єднані органічні екстракти промивали 10 % водн. розчином метабісульфату натрію (10 мл), сольовим розчином (10 мл), висушували над MgSO_4 та випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Залишок очищували за допомогою флеш-хроматографії на SiO_2 із застосуванням градієнта від 0 до 10 % MeOH у DCM як елюенту. Неочищений продукт розчиняли в DCM (10 мл) та промивали насиченим водним розчином NaHCO_3 (3×10 мл), водою (10 мл) і сольовим розчином (10 мл). Органічну фазу висушували над MgSO_4 та випаровували до сухого стану за зниженого тиску з одержанням необхідного продукту (64 мг, 26 %) у вигляді білої твердої речовини.

^1H ЯМР (400Mhz, CD_3OD , основний ротамер) δ 8,97 (s, 1H), 8,53 (dd, 1H), 8,36 (d, 1H), 8,19 (d, 1H), 8,09 (d, 1H), 3,12 (s, 3H), 1,32 (s, 9H)

ПРИКЛАД Р9: синтез 3-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]оксазолідин-2-ону (сполука B45)



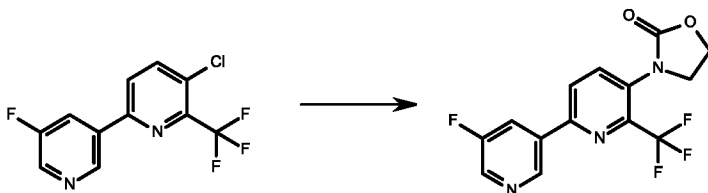
Стадія 1: синтез 3-хлор-6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)піридину



Суспензію 3,6-дихлор-2-(трифторметил)піридину (2,0 г, 9,26 ммоль) та (5-фтор-3-піридил)боронової кислоти (1,44 г, 10,19 ммоль) у суміші EtOH (5,4 мл), толуолу (20 мл) та води (9,25 мл) барботували за допомогою N_2 протягом 30 хвилин за к. т. Додавали K_2CO_3 (2,56 г, 18,52 ммоль) та паладацикл Хантphos 4-го покоління (222 мг, 0,232 ммоль) і реакційну суміш нагрівали до 80°C протягом 2,5 години. Забезпечували охолодження реакційної суміші до к. т., розбавляли за допомогою EtOAc (100 мл) та промивали водою (100 мл). Водну фазу екстрагували за допомогою додаткової кількості EtOAc (2×100 мл). Об'єднані органічні екстракти висушували над MgSO_4 та випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Неочищений матеріал очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан як елюенту з одержанням необхідного продукту (2,16 г, 84 %) у вигляді блідо-оранжевого масла, яке тверднуло при відстоюванні.

^1H ЯМР (400Mhz, CDCl_3) δ 9,03 (s, 1H), 8,58 (s, 1H), 8,15 (d, 1H), 7,98 (d, 1H), 7,92 (d, 1H).

Стадія 2: синтез 3-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]оксазолідин-2-ону

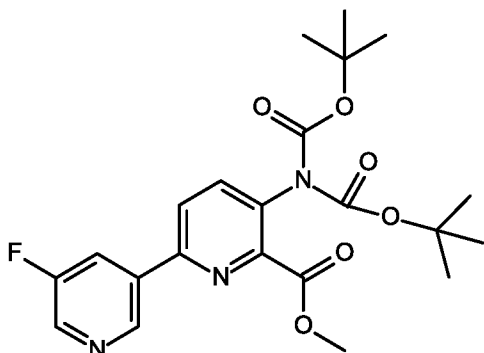


В ємність для мікрохвильового реактора вносили 3-хлор-6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)піридин (100 мг, 0,362 ммоль), JackiePhos Pd G3 (16,9 мг, 0,0145 ммоль), Cs_2CO_3 (236 мг, 0,723 ммоль), оксазолідин-2-он (79 мг, 0,904 ммоль) і толуол (1 мл), закривали та нагрівали до 150°C протягом 1 години за допомогою мікрохвильового випромінювання. Реакційну суміш охолоджували до к. т., розбавляли за допомогою EtOAc (25 мл), фільтрували через шар целіту й випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Неочищений матеріал очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан як елюенту. Отриману в результаті безбарвну тверду речовину розтирали з водою, решту речовини, що залишалася, збирали шляхом фільтрації, промивали додатковою кількістю води та потім розчиняли в DCM. Розчин висушували над MgSO_4 та випаровували до сухого стану за зниженого тиску з одержанням необхідного продукту (24 мг, 20 %) у вигляді безбарвної твердої

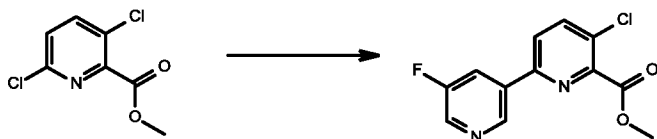
речовини.

^1H ЯМР (400MHz, CDCl_3) δ 9,07 (s, 1H), 8,61 (d, 1H), 8,19 (m, 1H), 8,10 (d, 1H), 8,00 (d, 1H), 4,63 (dd, 2H), 4,05 (dd, 2H)

ПРИКЛАД Р10: синтез метил-3-[біс(трет-бутоксикарбоніл)аміно]-6-(5-фтор-3-піридил)піридин-2-карбоксилату (сполука В76)



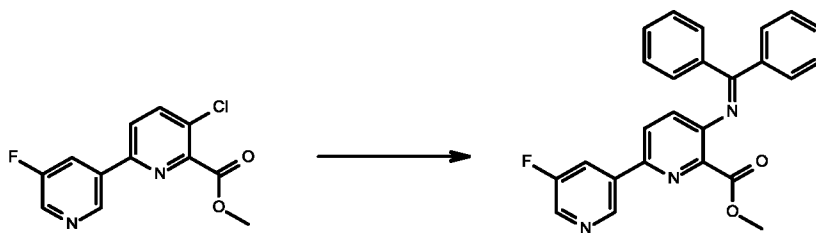
Стадія 1: синтез метил-3-хлор-6-(5-фтор-3-піридил)піридин-2-карбоксилату



Суміш метил-3,6-дихлорпіридин-2-карбоксилату (1,00 г, 4,85 ммоль) та (5-фтор-3-піридил)боронової кислоти (0,752 г, 5,34 ммоль) в етанолі (2,7 мл), толуолі (10,0 мл) і воді (4,6 мл) барботували за допомогою N_2 протягом 30 хв при к. т. Потім додавали K_2CO_3 (1,342 г, 9,71 ммоль) та палладацикл Xantphos G4 (0,117 г, 0,121 ммоль) і розчин жовтого кольору нагрівали до 85°C в атмосфері N_2 протягом 2 годин. Забезпечували охолодження реакційної суміші до к. т., розбавляли за допомогою EtOAc (50 мл) та промивали водою (50 мл). Водну фазу додатково екстрагували за допомогою EtOAc (2×50 мл). Об'єднані органічні екстракти висушували над MgSO_4 та випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Неочищений матеріал очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан як елюенту з одержанням необхідного продукту (0,94 г, 73 %) у вигляді безбарвної твердої речовини.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9,00 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,14-8,10 (m, 1H), 7,92 (d, 1H), 7,83 (d, 1H), 4,05 (s, 3H).

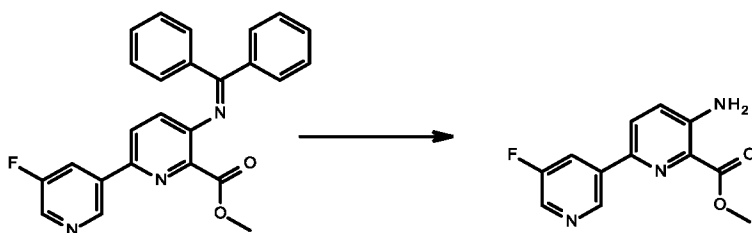
Стадія 2: синтез метил-3-(бензгідриліденаміно)-6-(5-фтор-3-піридил)піридин-2-карбоксилату



В ємність для мікрохвильового реактора завантажували метил-3-хлор-6-(5-фтор-3-піридил)піридин-2-карбоксилат (50 мг, 0,19 ммоль), палладацикл BrettPhos G3 (8,5 мг, 0,0094 ммоль), BrettPhos (5,1 мг, 0,0094 ммоль), K_2CO_3 (36 мг, 0,26 ммоль), бензофенонімін (41 мг, 0,23 ммоль) та безводний tBuOH (1 мл) і нагрівали протягом 1 години при 160°C за допомогою мікрохвильового випромінювання. Реакційну суміш охолоджували до к. т., розбавляли за допомогою DCM (20 мл) та промивали водою (20 мл). Водний шар екстрагували за допомогою додаткових порцій DCM (2×20 мл) і потім об'єднані органічні екстракти висушували над MgSO_4 та випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Неочищений продукт очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан як елюента з одержанням необхідного продукту (29 г, 38 %) у вигляді жовтої смоли.

^1H ЯМР (400MHz, CDCl_3) δ 8,93 (s, 1H), 8,47 (d, 1H), 8,12-8,06 (m, 1H), 7,78 (br. s, 2H), 7,69 (d, 1H), 7,36 (br m, 8H), 7,11 (d, 1H), 3,92 (s, 3H).

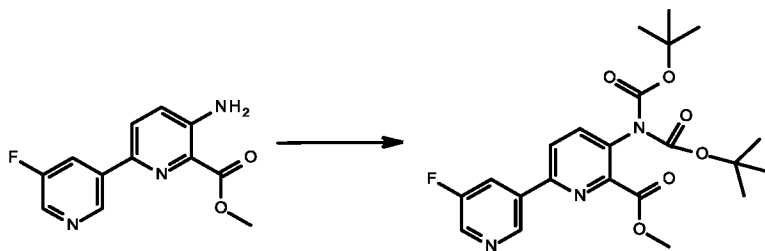
Стадія 3: синтез метил-3-аміно-6-(5-фтор-3-піридил)піридин-2-карбоксилату



До перемішаного розчину метил-3-(бензгідриліденаміно)-6-(5-фтор-3-піридил)піридин-2-карбоксилату (121 мг, 0,294 ммоль) у MeOH (3 мл) додавали тригідрат ацетату натрію (96 мг, 0,706 ммоль) та гідроксиламін гідрохлорид (37 мг, 0,529 ммоль) і реакційну суміш перемішували за к. т. протягом 2 годин. Додавали додаткову кількість тригідрат ацетату натрію (40 мг) та гідроксиламін гідрохлориду (15 мг) і реакційну суміш перемішували за к. т. протягом 16 годин. Реакційну суміш розбавляли за допомогою DCM (20 мл) та промивали водним розчином NaOH (0,1 М, 20 мл). Водний шар екстрагували за допомогою додаткової кількості DCM (2 × 20 мл), а потім об'єднані органічні речовини висушували над MgSO₄ та випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Неочищений продукт очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан як елюенту з одержанням необхідного продукту (57 мг, 78 %) у вигляді брудно-білої твердої речовини.

¹H ЯМР (400 МГц, 2:1 d4-MeOH:d6-DMSO) δ 9,08 (s, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,26-8,23 (m, 1H), 8,00 (d, 1H), 7,41 (d, 1H), 4,30 (s, 3H).

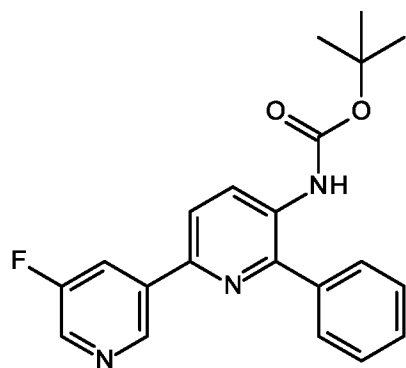
Стадія 4: синтез метил-3-[біс(трет-бутоксикарбоніл)аміно]-6-(5-фтор-3-піридил)піридин-2-карбоксилату (B76)



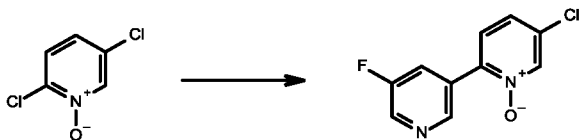
До перемішаної суспензії метил-3-аміно-6-(5-фтор-3-піридил)піридин-2-карбоксилату (30 мг, 0,12 ммоль), DMAP (1,5 мг) та піридину (0,04 мл, 0,49 ммоль) у дихлорметані (1 мл) додавали ди-трет-бутилдикарбонат (53 мг, 0,24 ммоль). Реакційну суміш перемішували за к. т. протягом 2 годин і потім додавали додаткову кількість DMAP (14 мг) та 1 мл ацетонітрилу. Реакційну суміш перемішували за к. т. протягом додаткових 3 годин та потім додавали додаткову кількість трет-бутоксикарбоніл-трет-бутилкарбонату (53 мг). Реакційну суміш перемішували за к. т. протягом 17 годин і потім розбавляли за допомогою DCM (20 мл) та промивали водою (20 мл). Водну фазу екстрагували за допомогою додаткової кількості DCM (2 × 20 мл) та потім об'єднані органічні екстракти висушували над MgSO₄ і випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Неочищений продукт очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан як елюенту з одержанням необхідного продукту (28 мг, 52 %) у вигляді безбарвної твердої речовини.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 9,04 (br. s, 1H), 8,54 (br s, 1H), 8,22-8,17 (m, 1H), 7,93 (d, 1H), 7,72 (d, 1H), 3,98 (s, 3H), 1,41 (s, 18H).

ПРИКЛАД P11: синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-феніл-3-піридил]карбамату (сполука B112)



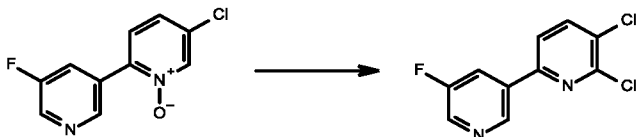
Стадія 1: синтез 5-хлор-2-(5-фтор-3-піридил)-1-оксидопіридин-1-ия



Суміш 2,5-дихлор-1-оксидопіридин-1-ію (0,25 г, 1,52 ммоль) та (5-фтор-3-піридил)боронової кислоти (0,258 г, 1,83 ммоль) у EtOH (0,675 мл), толуолі (2,5 мл) і воді (1,15 мл) барботували за допомогою N₂ протягом 30 хв за к. т. Потім додавали K₂CO₃ (0,421 г, 3,05 ммоль) і паладацикл Xantphos G4 (37 мг, 0,0381 ммоль) і розчин жовтого кольору нагрівали до 85 °С в атмосфері N₂ протягом 22 годин. Забезпечували охолодження реакційної суміші до к. т. і розбавляли її за допомогою EtOAc (150 мл) та промивали водою (100 мл). Водну фазу додатково екстрагували за допомогою EtOAc (2 × 100 мл). Об'єднані органічні екстракти висушували над MgSO₄ та випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Неочищений продукт очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан як елюенту з одержанням необхідного продукту (0,21 г, 61 %) у вигляді безбарвної твердої речовини.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8,68 (s, 1H), 8,58 (d, 1H), 8,41 (d, 1H), 8,22-8,17 (m, 1H), 7,46 (d, 1H), 7,38 (dd, 1H).

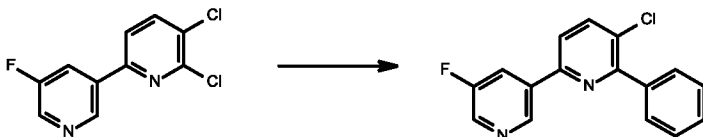
Стадія 2: синтез 2,3-дихлор-6-(5-фтор-3-піридил)піридину



Суміш 5-хлор-2-(5-фтор-3-піридил)-1-оксидопіридин-1-ію (0,205 г, 0,913 ммоль) та POCl₃ (2 мл) нагрівали зі зворотним холодильником протягом 90 хвилин. Потім суміш охолоджували й гасили шляхом додавання краплями в охолоджений нас. водн. NaHCO₃ (250 мл). Після закінчення виділення газу розчин екстрагували порціями EtOAc (3 × 100 мл). Об'єднані органічні екстракти висушували над MgSO₄ та випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Неочищений продукт очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан як елюенту з одержанням необхідного продукту (0,112 г, 51 %) у вигляді безбарвної твердої речовини.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8,99 (s, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,13-8,08 (m, 1H), 7,90 (d, 1H), 7,69 (d, 1H).

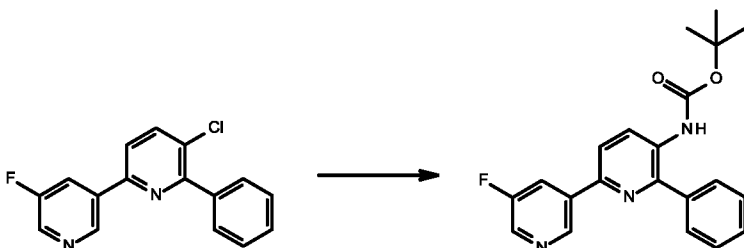
Стадія 3: синтез 3-хлор-6-(5-фтор-3-піридил)-2-фенілпіридину



Суміш 2,3-дихлор-6-(5-фтор-3-піридил)піридину (0,17 г, 0,70 ммоль) та фенілборонової кислоти (0,094 г) у EtOH (0,46 мл), толуолі (1,70 мл) і воді (0,78 мл) барботували за допомогою N₂ протягом 30 хв за к. т. Потім додавали K₂CO₃ (0,193 г, 1,40 ммоль) та паладацикл Xantphos G4 (17 мг, 0,0175 ммоль) і розчин жовтого кольору нагрівали до 85 °С в атмосфері N₂ протягом 2 годин. Реакційну суміш охолоджували до к. т. та потім розбавляли за допомогою EtOAc (30 мл) і промивали водою (30 мл). Водну фазу додатково екстрагували за допомогою EtOAc (2 × 30 мл). Об'єднані органічні екстракти висушували над MgSO₄ та випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Неочищений продукт очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан як елюенту з одержанням необхідного продукту (0,185 г, 93 %) у вигляді блідо-жовтої твердої речовини.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 9,05 (s, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,19-8,15 (m, 1H), 7,92 (d, 1H), 7,86-7,82 (m, 2H), 7,71 (d, 1H), 7,53-7,47 (m, 3H).

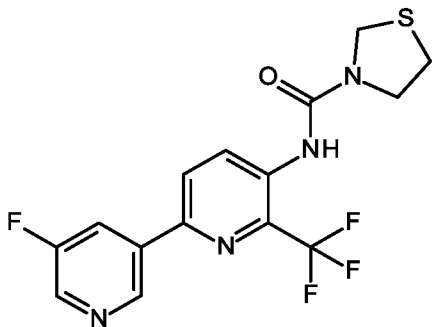
Стадія 4: синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-феніл-3-піридил]карбамата (сполука B112)



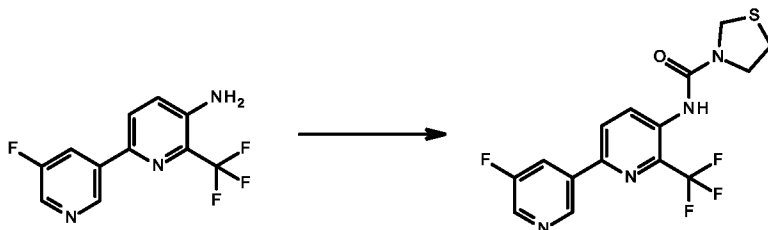
В ємність для мікрохвильового реактора вносили суміш 3-хлор-6-(5-фтор-3-піридил)-2-фенілпіридину (150 мг, 0,53 ммоль) tBuBrettPhos Pd G3 (18 мг, 0,021 ммоль), ціанату натрію (72 мг, 1,05 ммоль) та безводного ¹BuOH (2 мл) і нагрівали протягом 1 години при 140 °C за допомогою мікрохвильового випромінювання. Реакційну суміш охолоджували до к. т., розбавляли за допомогою DCM (10 мл) та фільтрували через шар целіту, який потім промивали додатковими порціями DCM (2 × 7,5 мл). Об'єднаний елюент випаровували до сухого стану за зниженого тиску та очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан як елюенту з одержанням необхідного продукту (121 мг, 63 %) у вигляді безбарвної твердої речовини.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 9,02 (s, 1H), 8,64 (br. d, 1H), 8,46 (s, 1H), 8,14-8,08 (m, 1H), 7,75 (d, 1H), 7,68-7,63 (m, 2H), 7,61-7,55 (m, 2H), 7,54-7,49 (m, 1H), 6,81 (s, 1H), 1,50 (s, 9H).

ПРИКЛАД Р12: синтез N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]тіазолідин-3-карбоксаміду (сполука В68)



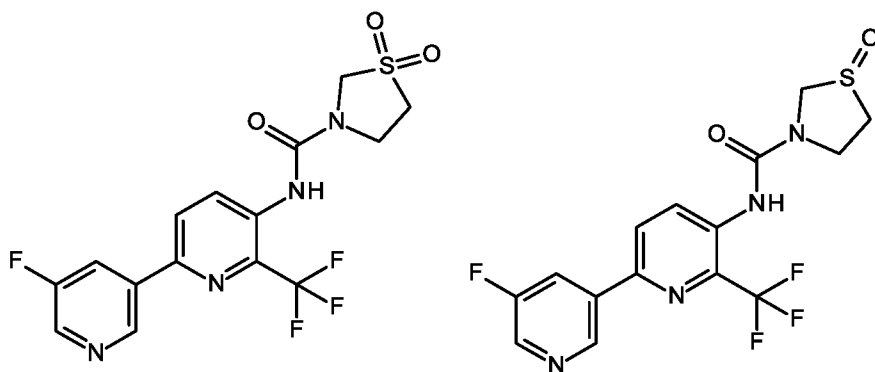
Стадія 1: синтез N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]тіазолідин-3-карбоксаміду (сполука В68)



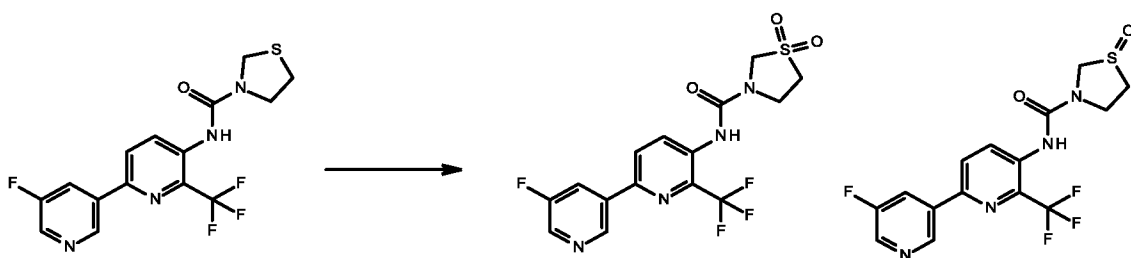
До перемішаного розчину 6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)піридин-3-аміну (250 мг, 0,97 ммоль) у 1,4-діоксані (6,25 мл) додавали дифосген (115 мг, 0,58 ммоль). Реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 1,5 години і потім додавали краплями тіазолідин (0,867 г, 9,7204 ммоль) і реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 72 годин. Реакційну суміш випаровували до сухого стану та неочищений матеріал очищували за допомогою HPLC з оберненою фазою з градієнтом маси з одержанням необхідного продукту (168 мг, 46 %) у вигляді білої твердої речовини.

¹H ЯМР (400 МГц, CD₃OD) δ 9,12 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,38-8,30 (m, 1H), 8,28 (d, 1H), 8,19 (d, 1H), 4,59 (s, 2H), 3,81 (t, 2H), 3,14 (t, 2H).

ПРИКЛАД Р13: Синтез N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]-1,1-діоксо-1,3-тіазолідин-3-карбоксаміду (сполука В116) та N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]-1-оксо-1,3-тіазолідин-3-карбоксаміду (сполука В117)



5 Стадія 1: Синтез N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]-1,1-діоксо-1,3-тіазолідин-3-карбоксаміду (сполука B116) та N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]-1-оксо-1,3-тіазолідин-3-карбоксаміду (сполука B117)



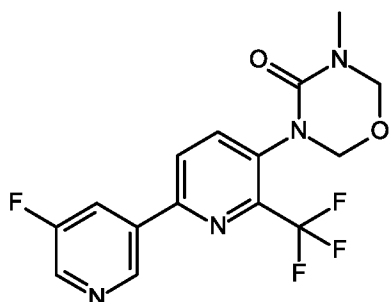
10 До перемішаного розчину N-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]тіазолідин-3-карбоксаміду (200 мг, 0,54 ммоль) у DCM (10 мл) додавали mCPBA (265 мг, 1,07 ммоль) та реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом 18 годин. Реакційну суміш розбавляли за допомогою DCM (20 мл) та потім обережно підвищували її основність насиченим водним розчином бікарбонату натрію. Два шари відокремлювали й водний шар знову екстрагували за допомогою DCM (10 мл). Об'єднані органічні екстракти промивали 10 % розчином метабісульфату натрію, висушували над

15 MgSO₄ та випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Неочищений продукт очищували за допомогою HPLC з оберненою фазою з градієнтом маси з одержанням необхідних продуктів: B116 (40 мг, 19 %) у вигляді білої твердої речовини; B117 (30 мг, 15 %) у вигляді брудно-білої твердої речовини.

20 B116 ¹H ЯМР (400 МГц, CD₃OD) δ 9,13 (s, 1H), 8,58 (d, 1H), 8,38-8,31 (m, 1H), 8,29 (d, 1H), 8,14 (d, 1H), 4,58 (s, 2H), 4,10 (t, 2H), 3,97 (t, 2H).

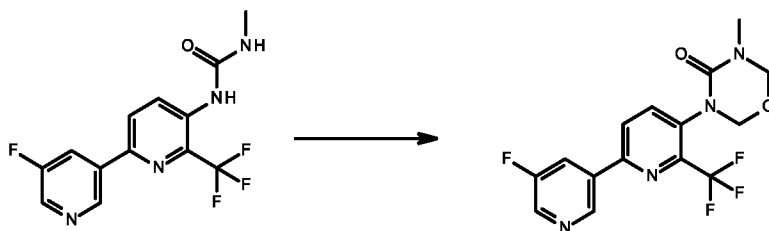
B117 ¹H ЯМР (400 МГц, CD₃OD) δ 9,14 (s, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,41-8,34 (m, 1H), 8,28 (d, 1H), 8,20 (d, 1H), 4,95-4,90 (m, 1H), 4,47 (d, 1H), 4,32-4,20 (m, 1H), 4,20-4,10 (m, 1H), 3,42-3,32 (m, 1H), 3,22-3,12 (m, 1H).

ПРИКЛАД Р14: синтез 3-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]-5-метил-1,3,5-оксадіазинан-4-ону (сполука B121)



25

Стадія 1: синтез 3-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]-5-метил-1,3,5-оксадіазинан-4-ону (сполука B121)



До перемішаного розчину 1-[6-(5-фтор-3-піридил)-2-(трифторметил)-3-піридил]-3-метилсечовини (200 мг, 0,6365 ммоль) у DCM (10 мл) додавали параформальдегід (172 мг, 1,91 ммоль) і трифтороцтову кислоту (0,32 мл) та реакційну суміш перемішували за кімнатної температури протягом ночі. Реакційну суміш гасили водою (10 мл) і два шари відокремлювали. Водний шар знову екстрагували за допомогою DCM (2 × 10 мл) та об'єднані органічні екстракти промивали сольовим розчином, висушували над $MgSO_4$ та випаровували до сухого стану за зниженого тиску. Неочищений матеріал очищували за допомогою флеш-хроматографії на силікагелі із застосуванням градієнта EtOAc/ізогексан з наступним градієнтом MeOH/DCM як елюенту. Неочищений продукт додатково очищували за допомогою HPLC з оберненою фазою з градієнтом маси з одержанням необхідної сполуки (13 мг, 6 %) у вигляді білої твердої речовини.

1H ЯМР (400 МГц, CD_3OD) δ 9,17 (s, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,40-8,32 (m, 2H), 8,03 (s, 1H), 5,19-5,05 (br.m, 2H), 4,99 (s, 2H), 2,94 (s, 3H).

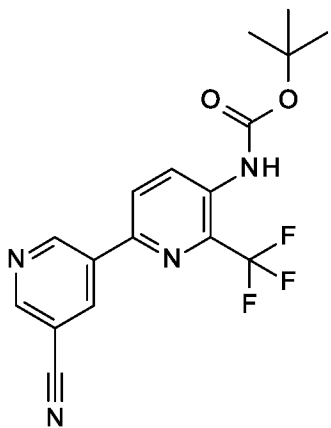
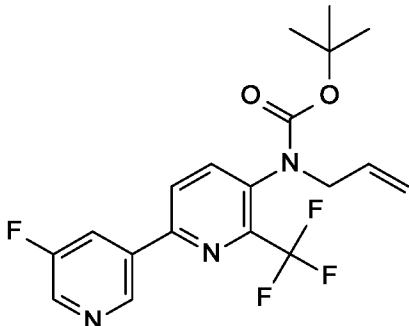
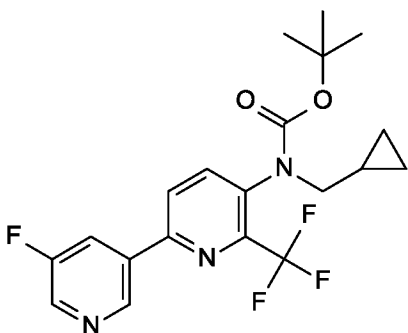
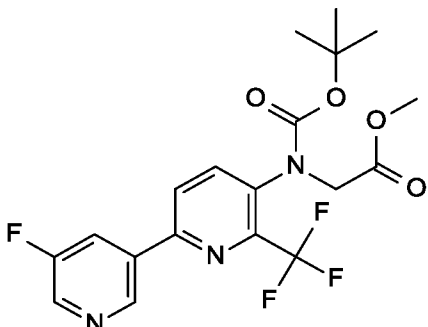
Додаткові приклади даного винаходу були проведені аналогічно із застосуванням способів, описаних вище в прикладах P1-P14, щодо сполук B1, B15, B16, B29, B30, B32, B34, B37, B45, B76, B112, B68, B116, B117 та B121. У таблиці 2 нижче показана структура таких сполук та дані фізичної характеристики, отримані із застосуванням одного або декількох із способів A-C, вказаних нижче.

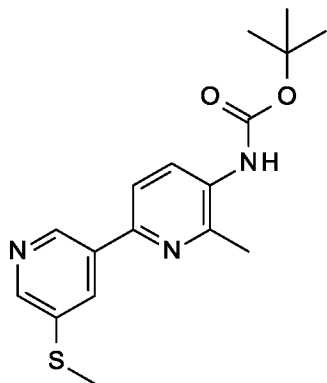
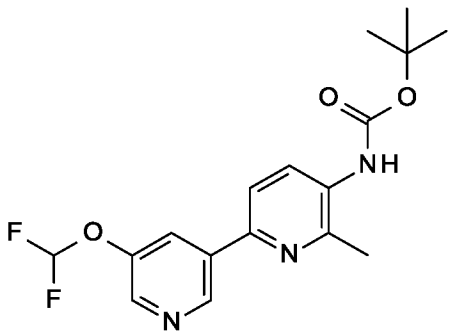
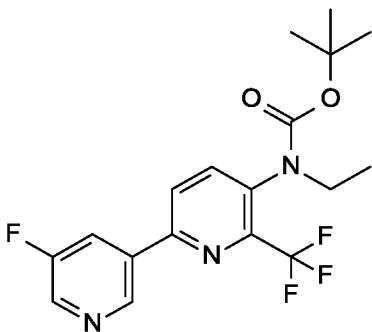
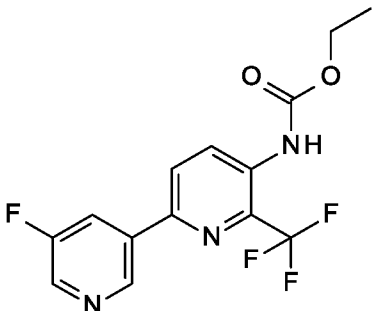
Таблиця 2

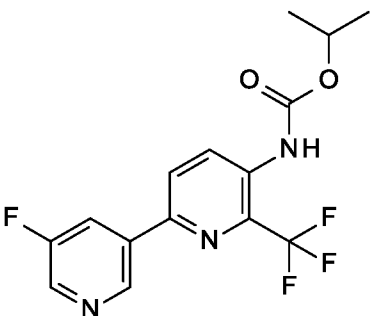
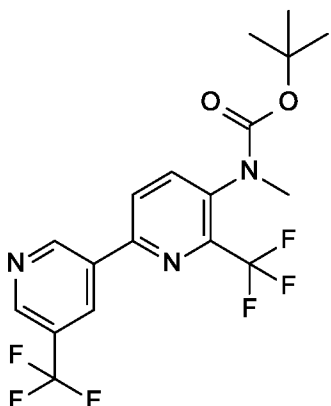
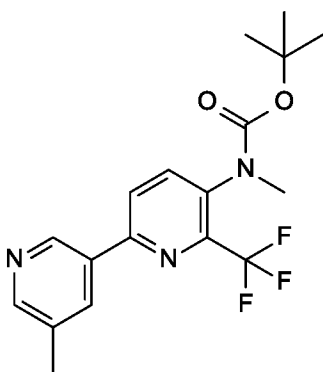
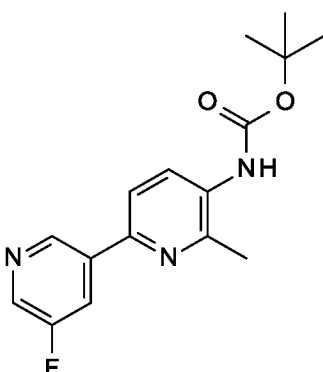
Дані характеристики для сполук формули (I), отримані за допомогою способів, описаних вище

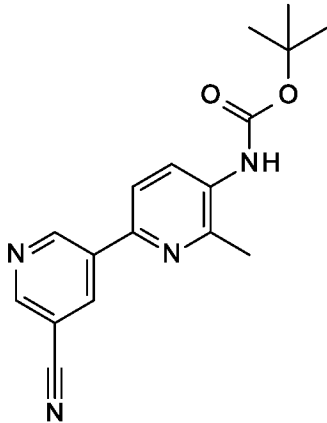
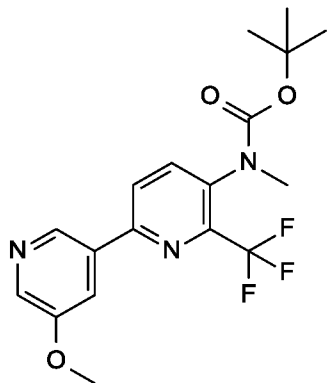
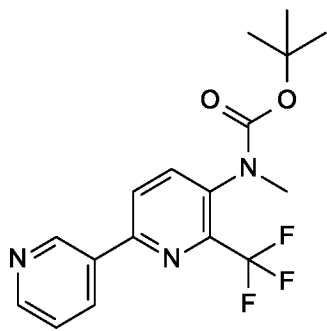
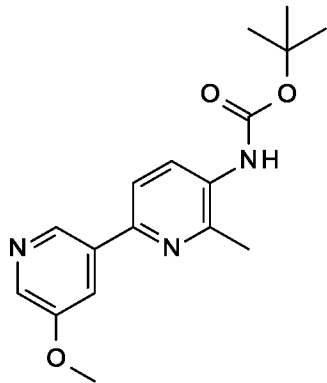
ID сполук и	Структура	Дані 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$, якщо не вказано інше)	Маса/Да	Маса/заряд	Спосіб визначення маси/заряду
B1		(CD_3OD , основний ротамер) 8,97 (s, 1H), 8,53 (dd, 1H), 8,36 (d, 1H), 8,19 (d, 1H), 8,09 (d, 1H), 3,12 (s, 3H), 1,32 (s, 9H)	387,1	$[MH]^+$ 388; tr 0,86 хв.	B
B2		(основний ротамер) 9,08 (1H, s), 8,56 (s, 1H), 8,22 (br.d, 1H), 8,02 (d, 1H), 7,93 (d, 1H), 4,79 (br.d, 1H), 3,92 (br.d, 1H), 1,79 (s, 3H), 1,33 (s, 9H)	409,1	$[MH]^+$ 410; tr 0,88 хв.	C

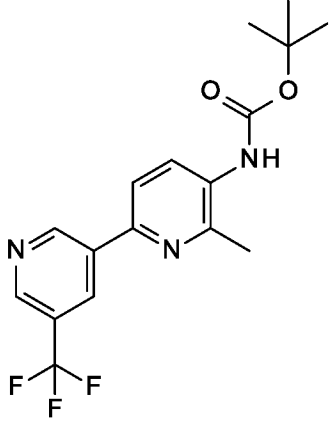
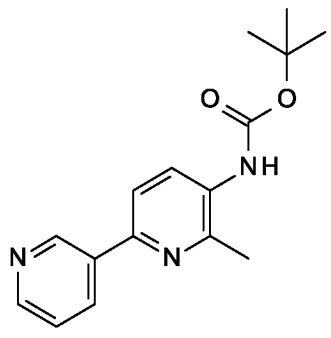
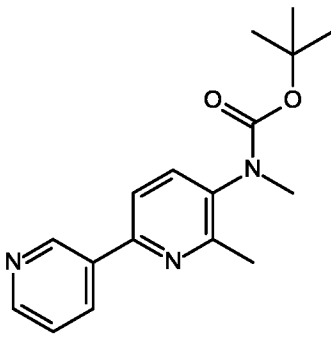
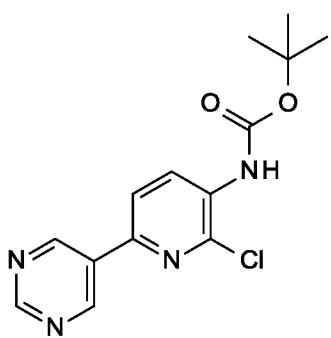
B3		(основный ротамер) 9,02 (br. s, 1H), 8,54 (s, 1H), 8,19 (br.d, 1H), 7,88 (d, 1H), 7,754-7,29 (br.m, 2H), 6,87 (m, 1H), 6,72 (br.m, 1H), 5,17 (br.d, 1H), 4,43 (br.d, 1H), 1,34 (br. s, 9H)	483,1	[MH] ⁺ 484; tr 0,96 хв.	C
B4		(основный ротамер) 9,44 (br.s, 1H), 8,96 (s, 1H), 8,72 (br.s, 1H), 8,02 (d, 1H), 7,81 (d, 1H), 3,21 (s, 3H), 1,33(br.s, 9H)	378,1	[MH] ⁺ 379; tr 0,77 хв.	C
B5		9,36 (s, 1H), 8,87- 8,79 (m, 2H), 8,59 (s, 1H), 7,99 (d, 1H), 7,03 (br.s, 1H), 6,83 (t, 1H), 1,55 (s, 9H)	389,1	-	-
B6		9,06 (d, 1H), 8,78 (d, 1H), 8,61 (d, 1H), 8,36 (m, 1H), 7,91 (d, 1H), 7,01 (br.s, 1H), 1,55 (s, 9H)	373,1	-	-

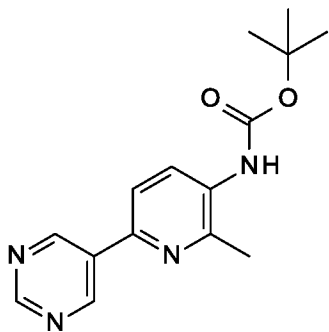
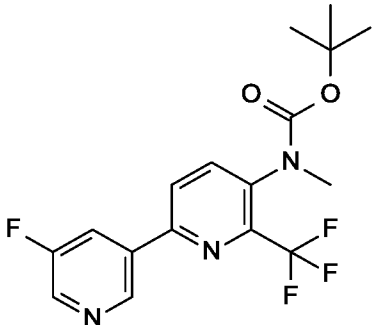
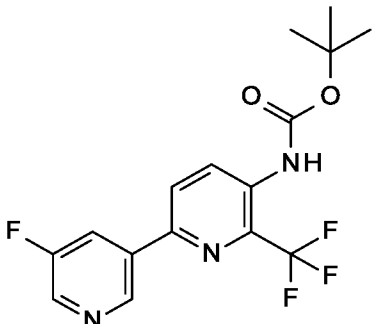
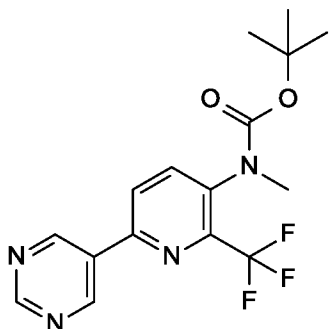
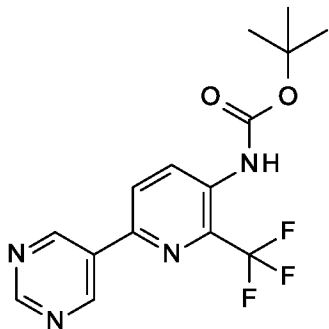
B7		9,39 (d, 1H), 8,90 (d, 1H), 8,84 (m, 1H), 8,64 (s, 1H), 7,96 (d, 1H), 7,03 (br.s, 1H), 1,56 (s, 9H)	364,1	-	-
B9		(основный ротамер) 9,04 (s, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,19 (br.d, 1H), 7,97 (d, 1H), 7,68 (br.d, 1H), 5,99-5,87 (m, 1H), 5,23-5,03 (m, 2H), 4,60 (br.d, 1H), 3,85-3,63 (br.m, 1H), 1,34 (br.s, 9H)	397,1	[MH] ⁺ 398; tr 1,28 хв.	В
B10		(основный ротамер) 9,05 (br.s, 1H), 8,54 (s, 1H), 8,21 (br.d, 1H), 7,99 (d, 1H), 7,82 (br.d, 1H), 3,91-3,80 (m, 1H), 3,20-3,10 (m, 1H), 1,32 (br.s, 9H), 1,00 (br. s, 1H), 0,48 (br.d, 2H), 0,13 (br.d, 2H)	411,2	[MH] ⁺ 412; tr 0,91 хв.	С
B11		(CD3OD, основной ротамер) 9,16 (s, 1H), 8,58 (d, 1H), 8,39-8,31 (m, 2H), 8,29-8,23 (m, 1H), 4,62 (d, 1H), 3,92 (d, 1H), 3,78 (s, 3H), 1,32 (s, 9H)	429,1	[MH] ⁺ 430; tr 0,81 хв.	С

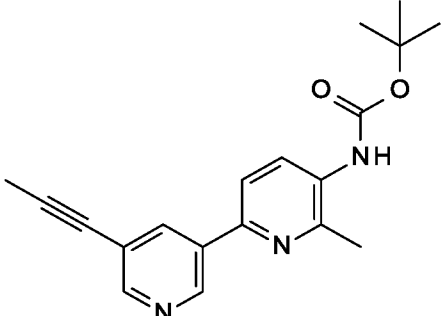
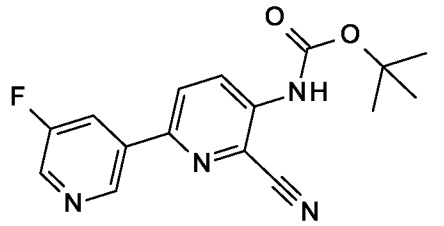
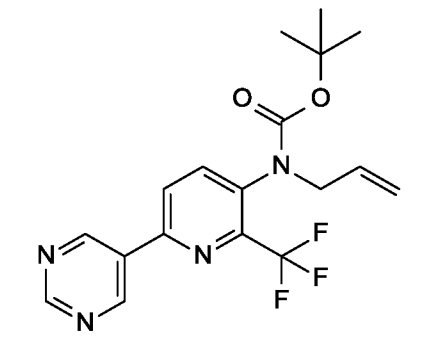
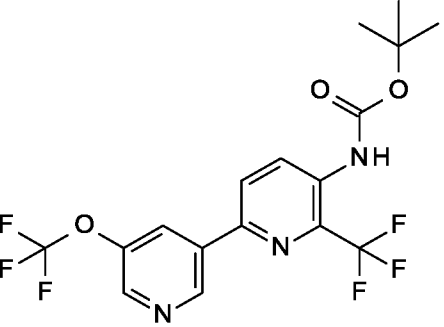
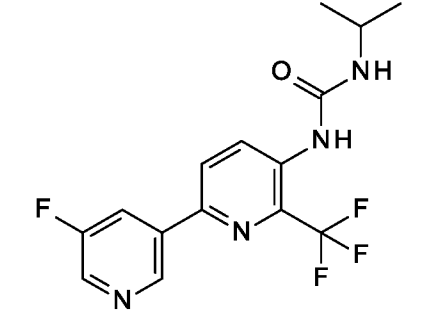
B12		8,90 (d, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,31 (br. d, 1H), 8,19 (m, 1H), 7,59 (d, 1H), 6,39 (br.s, 1H), 2,58 (s, 3H), 2,55 (s, 3H), 1,54 (s, 9H)	331,1	-	-
B13 [#]	 FA-сіль	12,4 (br.s, 1H), 9,11 (br.s, 1H), 8,54 (br.s, 1H), 8,42 (d, 1H), 8,37 (s, 1H), 7,64 (d, 1H), 6,71 (t, 1H), 6,62 (br.s, 1H), 2,59 (s, 3H), 1,55 (s, 9H)	351,1	-	-
B14		(основний ротамер) 9,07 (br.s, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,21 (br.d, 1H), 8,01 (d, 1H), 7,72 (br.d, 1H), 3,91 (m, 1H), 3,47 (m, 1H), 1,59-1,21 (m, 12H)	385,1	[MH] ⁺ 386; 1,25 хв.	B
B15		9,03 (d, 1H), 8,79 (d, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,12 (m, 1H), 7,97 (d, 1H), 7,14 (br.s, 1H), 4,30 (q, 2H), 1,37 (t, 3H)	329,1	-	-

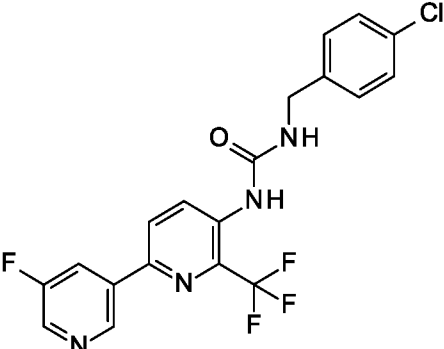
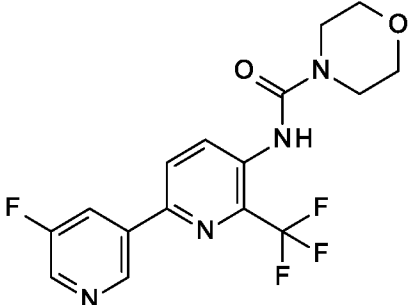
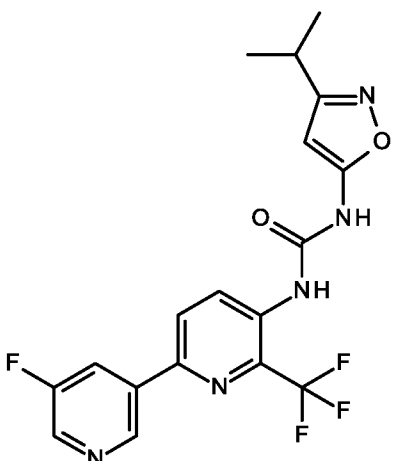
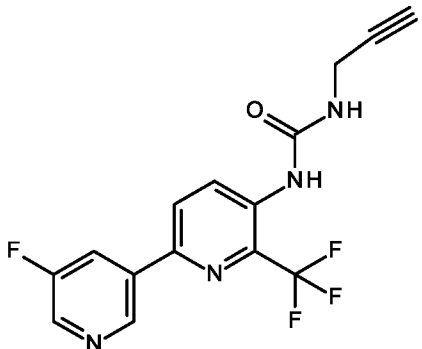
B16		9,02 (d, 1H), 8,80 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,12 (m, 1H), 7,97 (d, 1H), 7,09 (br.s, 1H), 5,07 (m, 1H), 1,36 (d, 6H)	343,1	-	-
B17		(основный ротамер) 9,44 (br.s, 1H), 9,97 (s, 1H), 8,64 (br.s, 1H), 8,04 (d, 1H), 7,79 (d, 1H), 3,22 (s, 3H), 1,33 (s, 9H)	421,1	[MH] ⁺ 422; tr 0,90 хв.	C
B18		(основный ротамер) 9,02 (br.s, 1H), 8,52 (s, 1H), 8,25(br.d, 1H), 7,98(d, 1H), 7,72(d, 1H), 3,21 (s, 3H), 2,44 (s, 3H), 1,33(s, 9H)	367,2	[MH] ⁺ 368; tr 0,68 хв.	C
B19		8,97 (s, 1H), 8,44 (d, 1H), 8,34 (br.d, 1H), 8,09-8,02 (m, 1H), 7,61 (d, 1H), 6,41 (br.s, 1H), 2,58 (s, 3H), 1,54 (s, 9H)	303,1	-	-

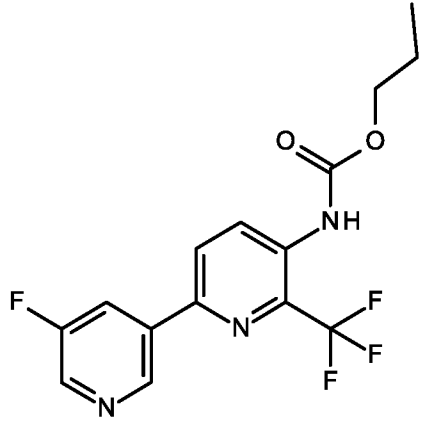
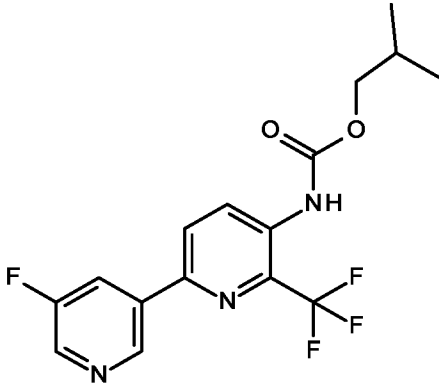
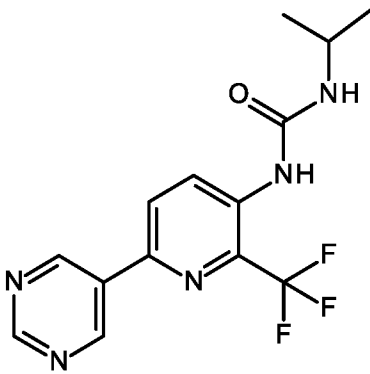
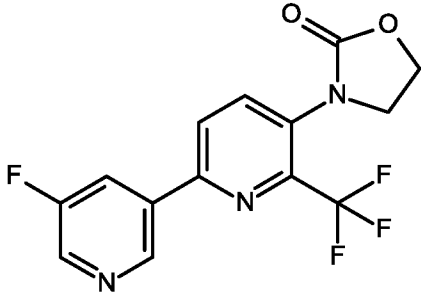
B20		9,34 (d, 1H), 8,83 (d, 1H), 8,61 (m, 1H), 8,41 (d, 1H), 7,63 (d, 1H), 6,42 (br.s, 1H), 2,59 (s, 3H), 1,57 (s, 9H)	310,1	-	-
B21		(основный ротамер) 8,81 (br.s, 1H), 8,39 (s, 1H), 8,02-7,89 (m, 2H), 7,79 (d, 1H), 3,96 (s, 3H), 3,21 (s, 3H), 1,33(s, 9H)	383,1	[MH] ⁺ 384; tr 0,74 хв.	C
B22		(основный ротамер) 9,27 (br.d, 1H), 8,69 (d, 1H), 8,44 (br.d, 1H), 8,00 (d, 1H), 7,73(d, 1H), 7,49-7,41 (m, 1H), 3,21 (s, 3H), 1,32 (s, 9H)	353,1	[MH] ⁺ 354; tr 0,66 хв.	C
B23		8,72 (s, 1H), 8,35-8,28 (m, 2H), 7,83 (d, 1H), 7,60 (d, 1H), 6,39 (br.s, 1H), 3,93 (s, 3H), 2,59 (s, 3H), 1,54 (s, 9H)	315,2	-	-

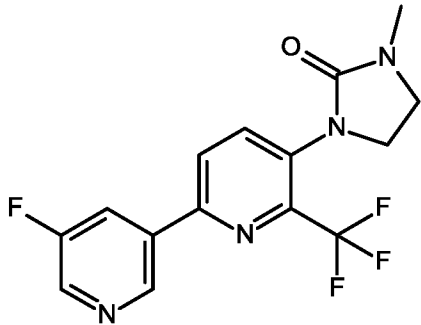
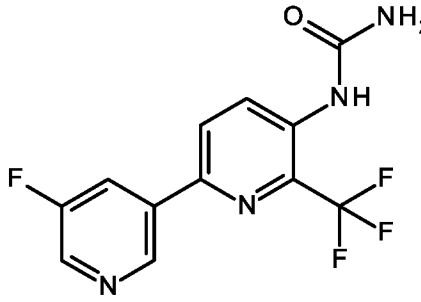
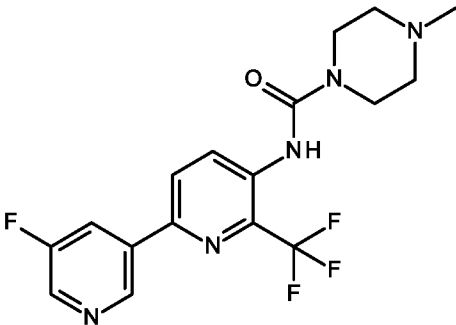
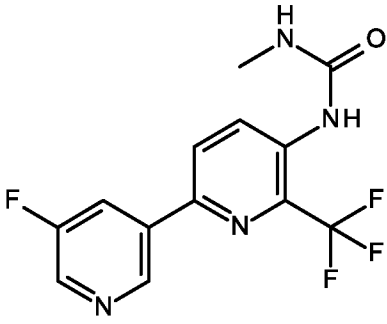
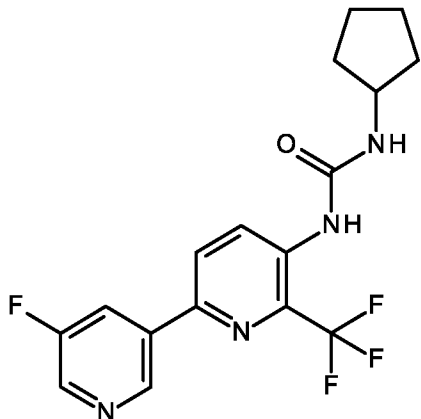
B24		9,32 (s, 1H), 8,86 (s, 1H), 8,56 (s, 1H), 8,39 (br. d, 1H), 7,67 (d, 1H), 6,41 (br.s, 1H), 2,59 (s, 3H), 1,54 (s, 9H)	353,1	-	-
B25		9,16 (d, 1H), 8,61 (m, 1H), 8,21-8,13 (m, 2H), 7,59 (d, 1H), 7,37 (m, 1H), 6,37 (br.s, 1H), 2,59 (s, 3H), 1,52 (s, 9H)	285,1	-	-
B26		(основний ротамер) 9,38 (s, 2H), 9,24 (s, 1H), 7,64-7,50 (m, 2H), 3,20 (s, 3H), 2,53 (s, 3H), 1,37 (s, 9H)	300,2	-	-
B27		9,28 (s, 2H), 9,23 (s, 1H), 8,67 (d, 1H), 7,70 (d, 1H), 7,14 (br.s, 1H), 1,56 (s, 9H)	306,1	-	-

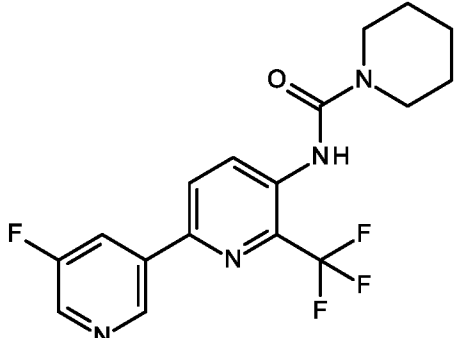
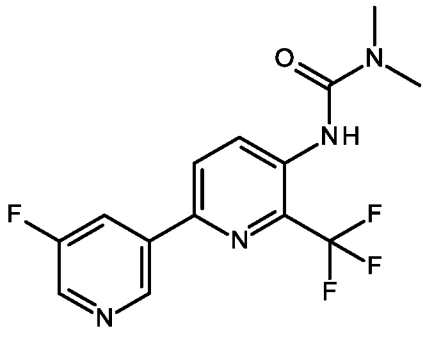
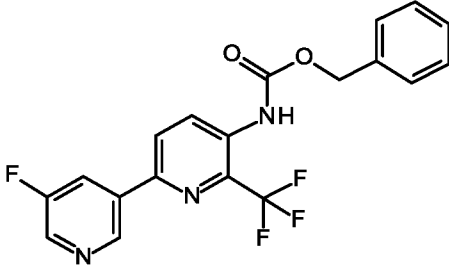
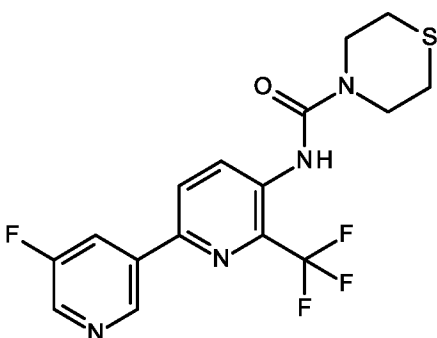
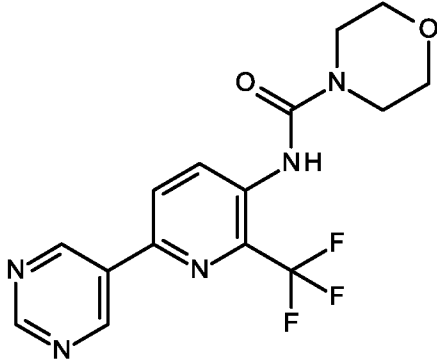
B28		9,29 (s, 2H), 9,21 (s, 1H), 8,39 (d, 1H), 7,61 (d, 1H), 6,42 (br.s, 1H), 2,59 (s, 3H), 1,56 (s, 9H)	286,1	-	-
B29		(основний ротамер) 9,07 (s, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,20 (br.d, 1H), 8,01 (d, 1H), 7,76 (d, 1H), 3,22 (s, 3H), 1,33 (s, 9H)	371,1	[MH] ⁺ 372; tr 1,17 хв.	B
B30		9,02 (dd, 1H), 8,79 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,12 (m, 1H), 7,94 (d, 1H), 7,01 (br.s, 1H), 1,56 (s, 9H)	357,1	[MH] ⁺ 358; tr 1,18 хв.	B
B31		(основний ротамер) 9,41 (s, 2H), 9,32 (s, 1H), 8,07 (d, 1H), 7,74 (d, 1H), 3,22 (s, 3H), 1,34 (s, 9H)	354,1	[MH] ⁺ 355; tr 0,96 хв.	B
B32		9,33 (s, 2H), 9,27 (s, 1H), 8,81 (d, 1H), 7,92 (d, 1H), 7,02 (br.s, 1H), 1,54 (s, 9H)	340,1	[MH] ⁺ 341; tr 0,97 хв.	B

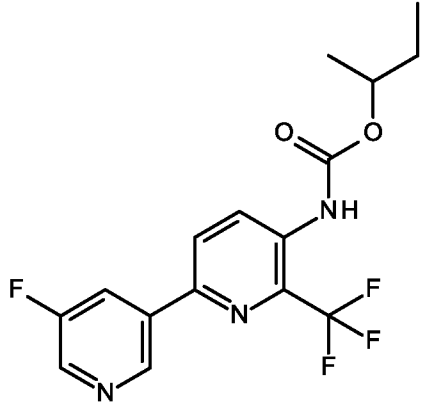
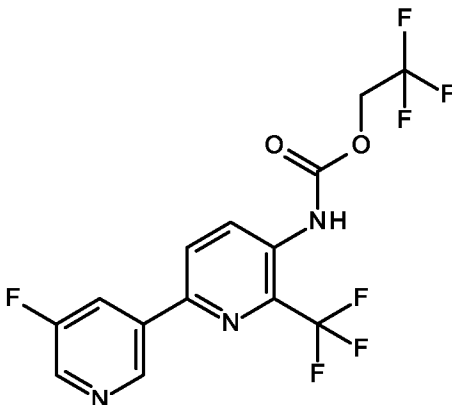
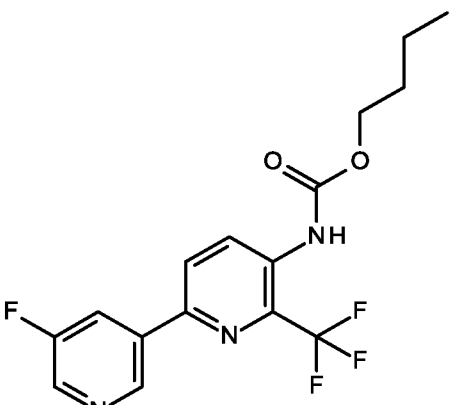
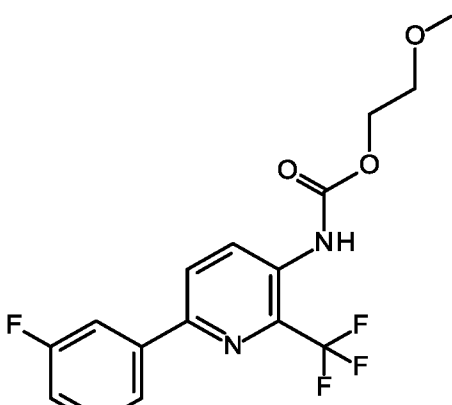
B33		9,03 (d, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,31 (br. d, 1H), 8,26 (m, 1H), 7,57 (d, 1H), 6,39 (br.s, 1H), 2,58 (s, 3H), 2,09 (s, 3H), 1,55 (s, 9H)	323,2	-	-
B34		9,06-8,90 (m, 1H), 8,78 (d, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,15-8,00 (m, 1H), 7,95 (d, 1H), 7,18 (br.s, 1H), 1,58 (s, 9H)	314,1	-	-
B35		(основный ротамер) 9,45 (br.s, 2H), 9,30 (s, 1H), 8,05 (d, 1H), 7,82 (d, 1H), 5,95 (m, 1H), 5,25-5,05 (m, 2H), 4,58 (br.d, 1H), 3,75 (br. m, 1H), 1,33 (s, 9H)	380,1	[MH] ⁺ 381; tr 0,75 хв.	C
B36		9,15 (d, 1H), 8,81 (d, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,25 (s, 1H), 7,94 (d, 1H), 7,05 (br.s, 1H), 1,57 (s, 9H)	423,1	-	-
B37		9,01 (m, 1H), 8,81 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,13-8,08 (m, 1H), 7,92 (d, 1H), 6,68 (br.s, 1H), 4,69 (br.s, 1H), 4,05-3,94 (m, 1H), 1,25 (m, 6H)	342,1	[MH] ⁺ 343; tr 0,61 хв.	C

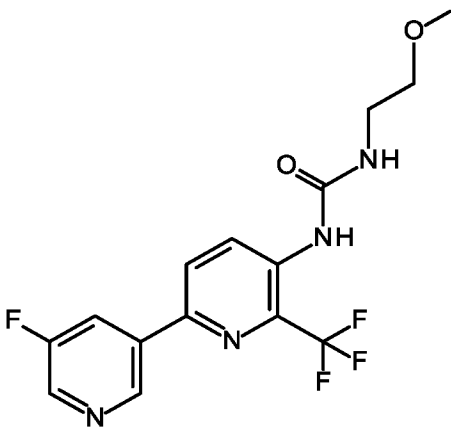
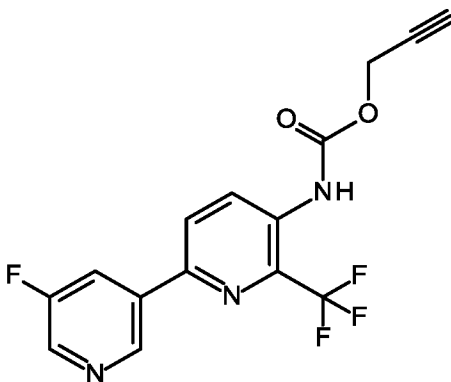
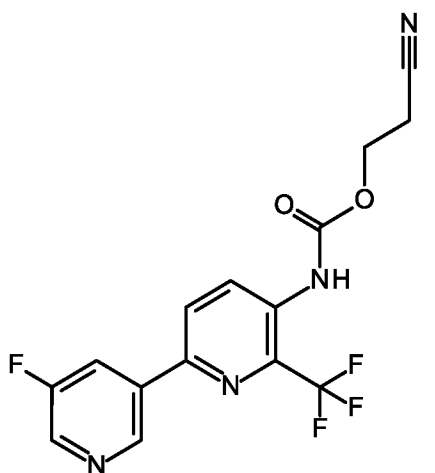
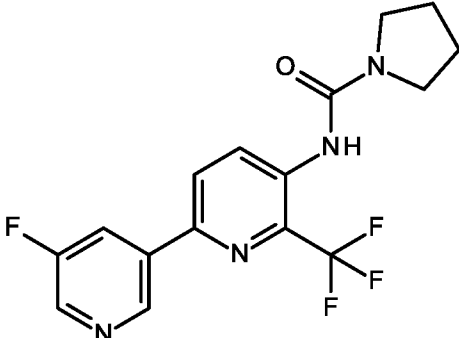
B38		(CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,64 (d, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,35-8,28 (m, 1H), 8,22 (d, 1H), 7,40-7,32 (m, 4H), 4,42 (s, 2H)	424,1	[MH] ⁺ 425; tr 0,74 xB.	C
B39		(CDCl ₃) 9,01 (s, 1H), 8,75 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,13-8,09 (m, 1H), 7,94 (d, 1H), 7,00 (br.s, 1H), 3,82-3,75 (m, 4H), 3,58-3,49 (m, 4H)	370,1	[MH] ⁺ 371; tr 0,49 xB.	C
B40		(CD ₃ OD) 9,15 (s, 1H), 8,73 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,38-8,30 (m, 1H), 8,30 (d, 1H), 6,14 (s, 1H), 3,06-2,94 (m, 1H), 1,30 (d, 6H)	409,1	[MH] ⁺ 410; tr 0,69 xB.	C
B41		9,05 (s, 1H), 8,76 (d, 1H), 8,52 (s, 1H), 8,29-8,20 (m, 1H), 7,92 (d, 1H), 7,21 (s, 1H), 6,02 (br.s, 1H), 4,09 (d, 2H), 2,29 (dd, 1H)	338,1	[MH] ⁺ 339; tr 0,54 xB.	C

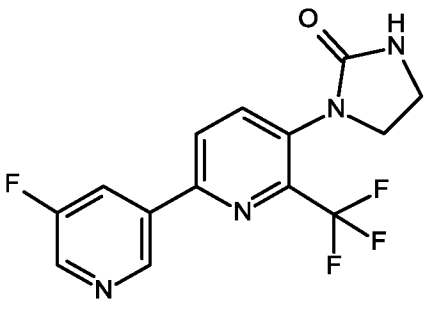
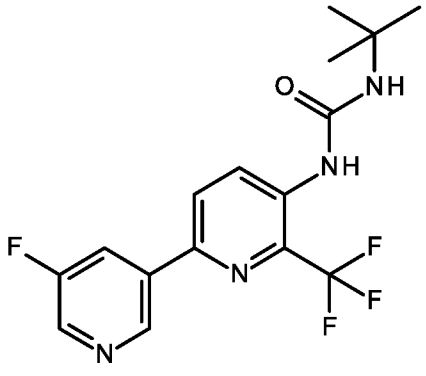
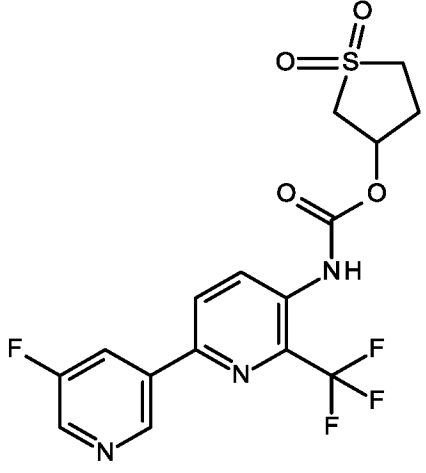
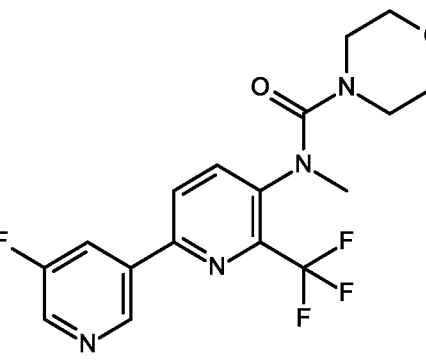
B42		9,02 (s, 1H), 8,78 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,15-8,09 (m, 1H), 7,97 (d, 1H), 7,13 (br.s, 1H), 4,19 (t, 2H), 1,80-1,69 (m, 2H), 1,01 (t, 3H)	343,1	[MH] ⁺ 344; tr 0,75 xв.	C
B43		9,02 (s, 1H), 8,75 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,14-8,08 (m, 1H), 7,97 (d, 1H), 7,18 (br.s, 1H), 4,02 (d, 2H), 2,09-1,97 (m, 1H), 0,99 (d, 6H)	357,1	[MH] ⁺ 358; tr 0,81 xв.	C
B44		(CD ₃ CN) 9,32 (s, 2H), 9,19 (s, 1H), 8,74 (d, 1H), 8,09 (d, 1H), 7,05 (br.s, 1H), 5,85 (br.s, 1H), 3,88 (m, 1H), 1,17 (d, 6H)	325,1		
B45		9,07 (s, 1H), 8,61 (d, 1H), 8,19 (m, 1H), 8,10 (d, 1H), 8,00 (d, 1H), 4,63 (dd, 2H), 4,05 (dd, 2H)	327,1	[MH] ⁺ 328; tr 0,68 xв.	B

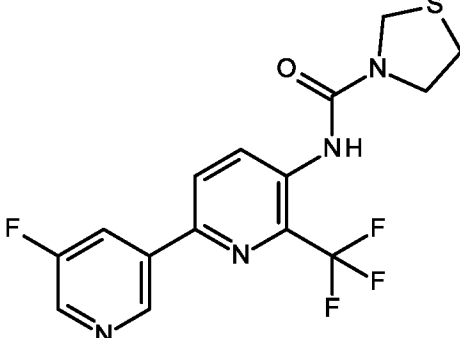
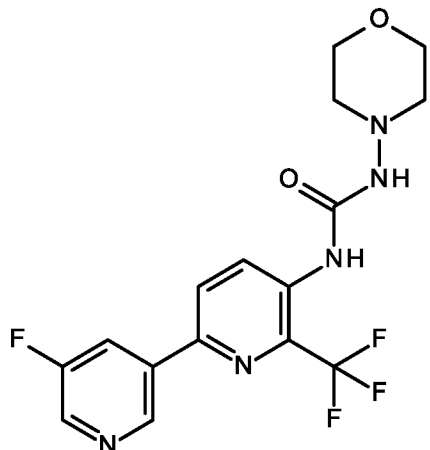
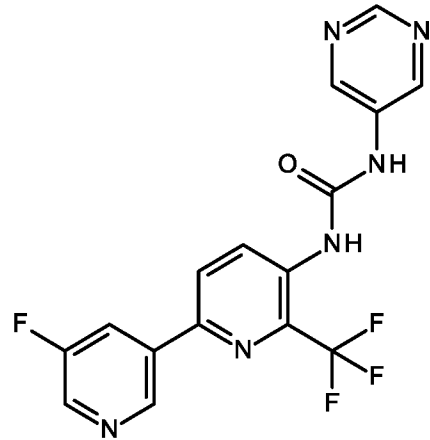
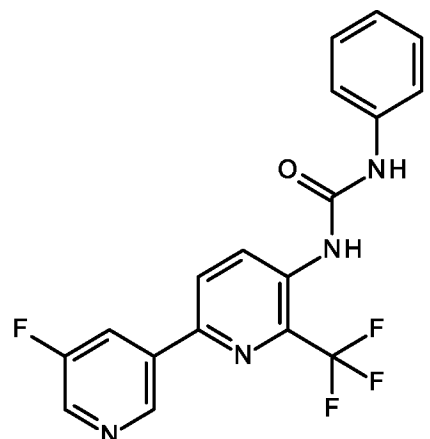
B46		9,03 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,15 (m, 1H), 8,00 (d, 1H), 7,92 (d, 1H), 3,78 (m, 2H), 3,57 (m, 2H), 2,92 (s, 3H)	340,1	[MH] ⁺ 341; tr 0,69 xb.	B
B47		(CD ₃ OD) 9,10 (s, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,32-8,24 (m, 1H), 8,21 (d, 1H)			
B48		(CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,37-8,29 (m, 1H), 8,27 (d, 1H), 8,09 (d, 1H), 3,64-3,52 (m, 4H), 2,56-2,45 (m, 4H), 2,34 (s, 3H)			
B49		(CD ₃ OD) 9,11 (s, 1H), 8,60 (d, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,36-8,29 (m, 1H), 8,21 (d, 1H), 2,81 (s, 3H)			
B50		(CD ₃ OD) d 9,09 (s, 1H), 8,64 (d, 1H), 8,50 (d, 1H), 8,32-8,24 (m, 1H), 8,19 (d, 1H), 4,12-4,03 (m, 1H), 2,03-1,91 (m, 2H), 1,82-1,59 (m, 2H), 1,55-1,44 (m, 4H)			

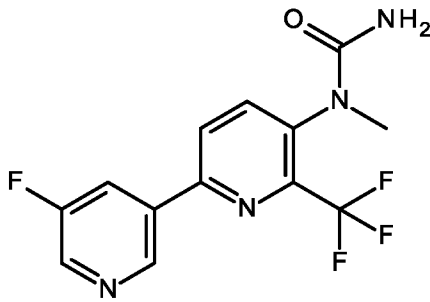
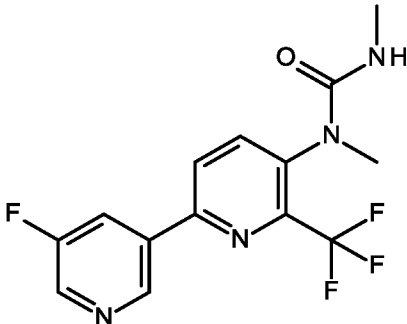
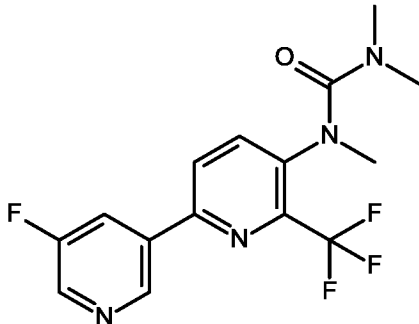
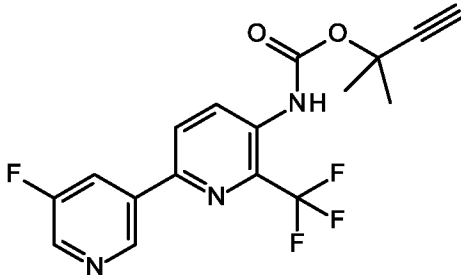
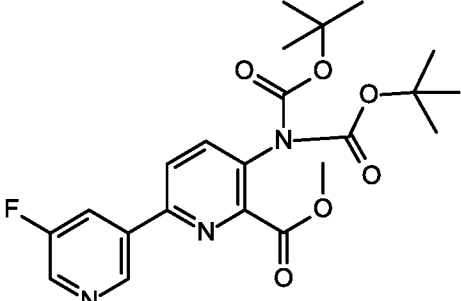
B51		(CD ₃ OD) 9,11 (s, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,36-8,29 (m, 1H), 8,21 (d, 1H), 8,09 (d, 1H), 3,59-3,45 (m, 4H), 1,76-1,56 (m, 6H)			
B52		(CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,36-8,29 (m, 1H), 8,25 (d, 1H), 8,19 (d, 1H), 3,06 (s, 6H)			
B53		9,03 (s, 1H), 8,80 (d, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,15-8,10 (m, 1H), 7,98 (d, 1H), 7,47-7,38 (m, 5H), 7,21 (br. s, 1H), 5,27 (s, 2H)			
B54		(CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,38-8,29 (m, 1H), 8,27 (d, 1H), 8,11-8,02 (m, 1H), 3,89-3,78 (m, 4H), 2,72-2,61 (m, 4H)			
B55		9,35 (s, 2H), 9,28 (s, 1H), 8,79 (d, 1H), 7,92 (d, 1H), 7,01 (br. s, 1H), 3,79 (m, 4H), 3,52 (m, 4H)			

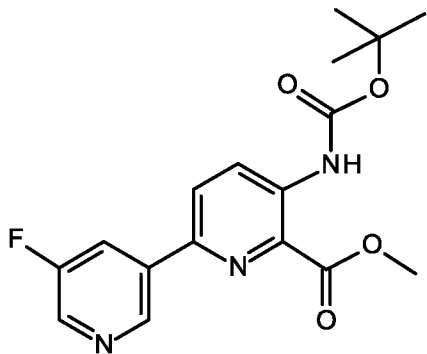
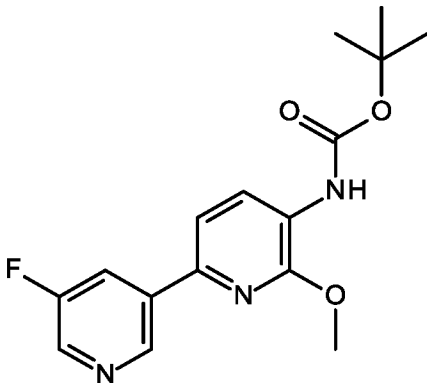
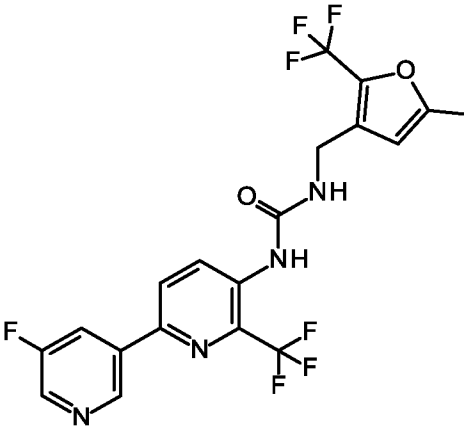
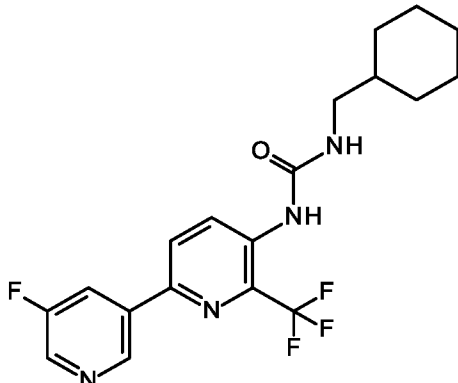
B56		(CD ₃ OD) 9,10 (s, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,34 (d, 1H), 8,32-8,26 (m, 1H), 8,21 (d, 1H), 4,89-4,79 (m, 1H), 1,74-1,55 (m, 2H), 1,29 (d, 3H), 0,95 (t, 3H)			
B57		(CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,37-8,23 (m, 3H), 4,72 (q, 2H)			
B58		(CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,40-8,22 (m, 3H), 4,20 (t, 2H), 1,74-1,65 (m, 2H), 1,51-1,39 (m, 2H), 0,99 (t, 3H)			
B59		(CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,39 (d, 1H), 8,34-8,29 (m, 1H), 8,28 (d, 1H), 4,32 (t, 2H), 3,66 (t, 2H), 3,39 (s, 3H)			

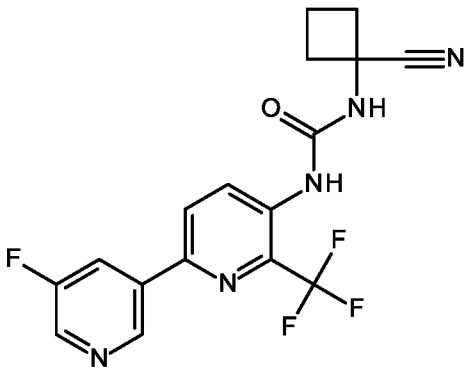
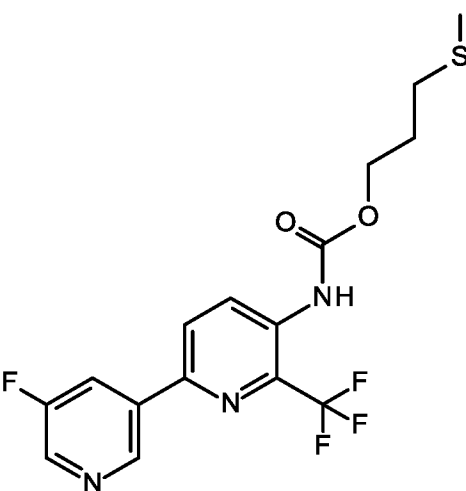
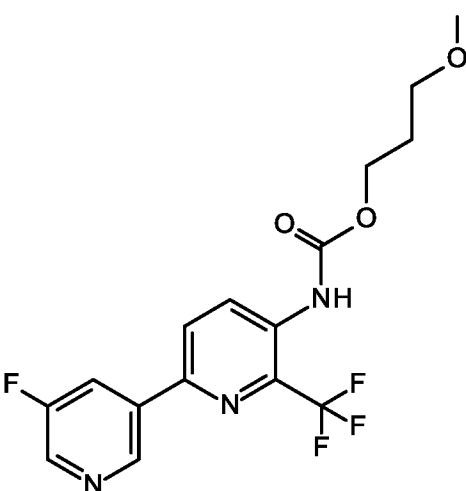
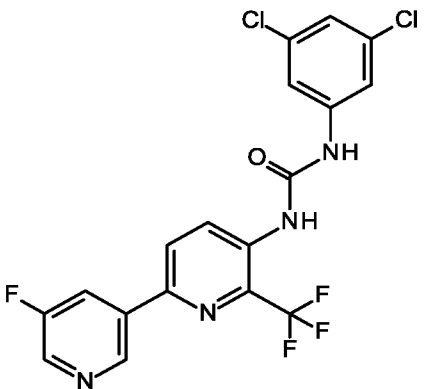
B60		(CD ₃ OD) 9,10 (s, 1H), 8,61 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,32-8,27 (m, 1H), 8,19 (d, 1H), 3,50 (t, 2H), 3,39 (t, 2H), 3,35 (s, 3H)			
B61		(CD ₃ OD) 9,13 (s, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,41-8,26 (m, 3H), 4,82 (d, 2H), 2,98 (t, 1H)			
B62		(CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,39-8,25 (m, 3H), 4,40 (t, 2H), 2,91 (t, 2H)			
B63		9,12 (s, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,35-8,28 (m, 2H), 8,23 (d, 1H), 3,54-3,42 (m, 4H), 2,00 (br, 4H)			

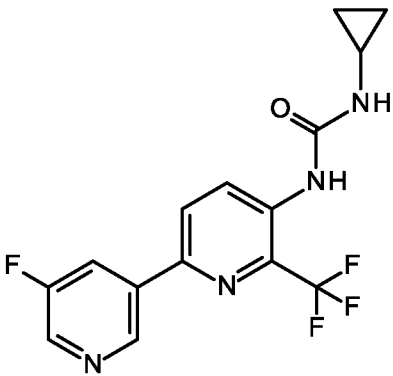
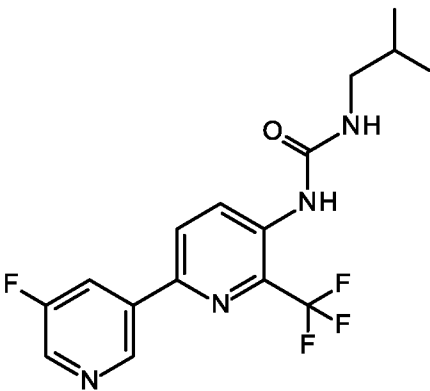
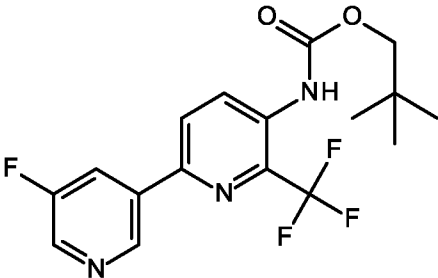
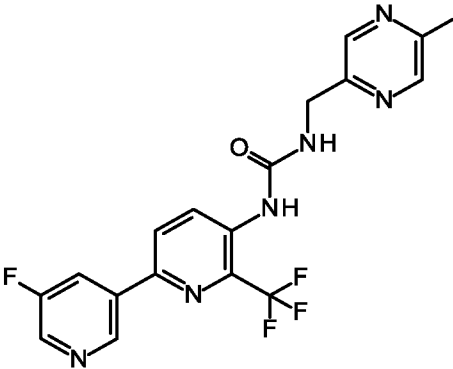
B64		9,03 (s, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,16 (d, 1H), 8,02 (d, 1H), 7,93 (d, 1H), 4,92 (br. s, 1H), 3,91 (t, 2H), 3,69 (t, 2H).			
B65		(CD ₃ OD) 9,10 (s, 1H), 8,60 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,33-8,28 (m, 1H), 8,19 (d, 1H), 1,39 (s, 9H)			
B66		(CD ₃ OD) 9,13 (s, 1H), 8,55 (d, 1H), 8,41-8,22 (m, 3H), 5,62-5,53 (m, 1H), 3,58-3,47 (m, 1H), 3,40-3,19 (m, 3H), 2,66-2,49 (m, 2H)			
B67		(CD ₃ OD) 9,18 (s, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,41-8,31 (m, 2H), 8,11 (d, 1H), 3,63-3,55 (m, 4H), 3,32-3,29 (m, 4H), 3,28 (s, 3H)			

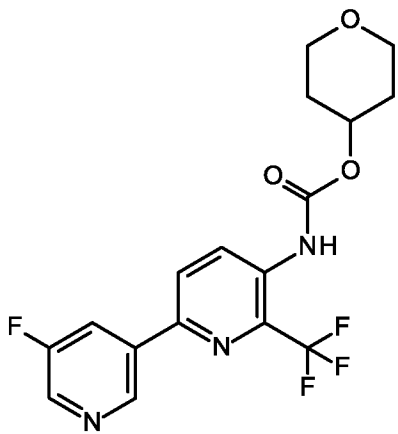
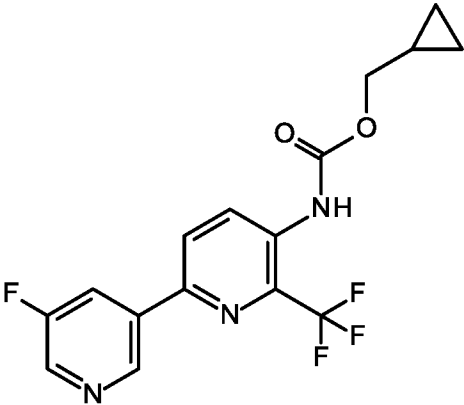
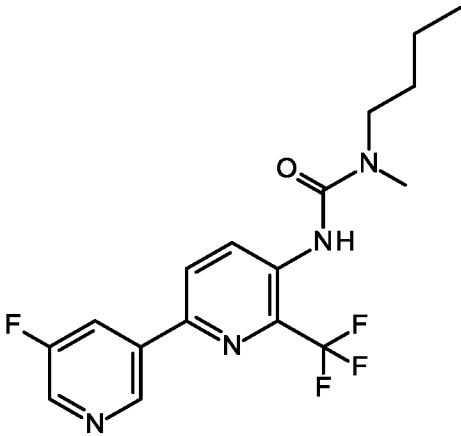
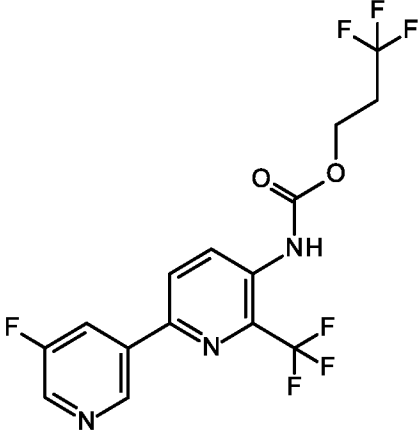
B68		(CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,38-8,30 (m, 1H), 8,28 (d, 1H), 8,19 (d, 1H), 4,59 (s, 2H), 3,81 (t, 2H), 3,14 (t, 2H)			
B69		9,18 (s, 1H), 9,02 (s, 1H), 8,91 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,15-8,10 (m, 1H), 7,95 (d, 1H), 5,69 (s, 1H), 4,01-3,92 (m, 2H), 3,79-3,65 (m, 2H), 3,10-3,00 (m, 2H), 2,80-2,69 (m, 2H)			
B70		(CD ₃ OD) 9,13 (s, 1H), 8,98 (s, 2H), 8,82 (s, 1H), 8,72 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,35-8,23 (m, 2H)			
B71		(CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,72 (d, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,38-8,29 (m, 1H), 8,24 (d, 1H), 7,48 (d, 2H), 7,31 (t, 2H), 7,06 (t, 1H)			

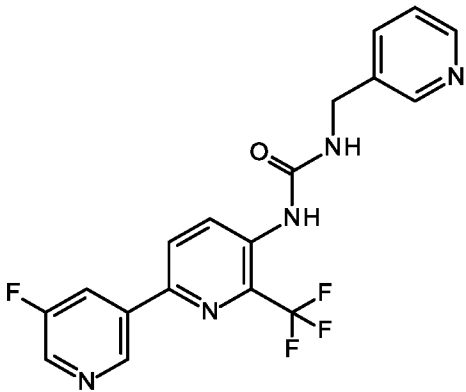
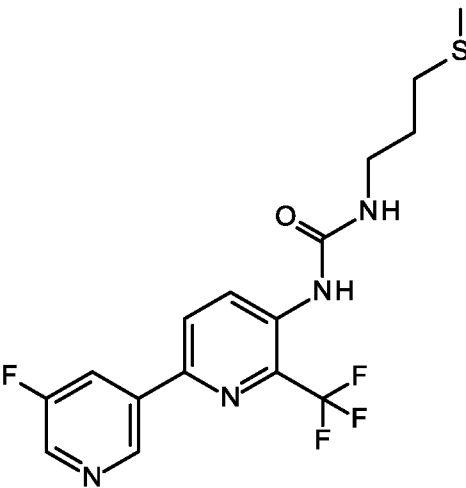
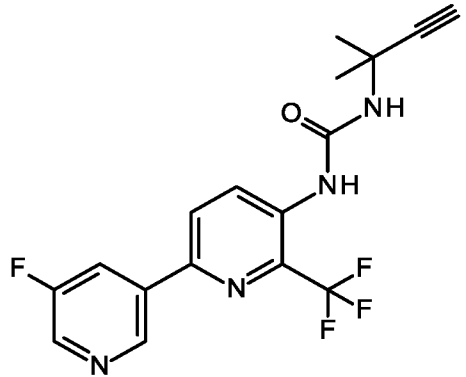
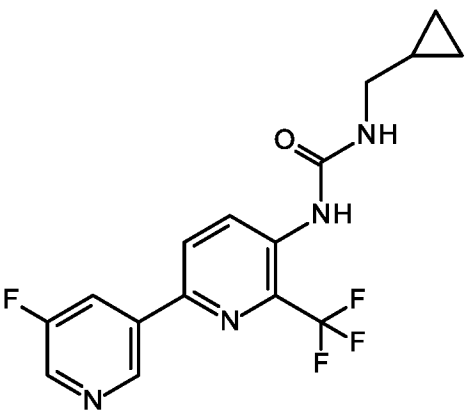
B72		(CD ₃ OD) 9,19 (s, 1H), 8,61 (d, 1H), 8,46-8,39 (m, 1H), 8,35 (d, 1H), 8,03 (d, 1H), 3,22 (s, 3H)			
B73		(CD ₃ OD) 9,16 (s, 1H), 8,60 (d, 1H), 8,42-8,38 (m, 1H), 8,35 (d, 1H), 8,02 (d, 1H), 3,22 (s, 3H), 2,71 (s, 3H)			
B74		(CD ₃ OD) 9,15 (s, 1H), 8,58 (d, 1H), 8,38-8,31 (m, 2H), 8,02 (d, 1H), 3,23 (s, 3H), 2,79 (s, 6H)			
B75		(CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,37-8,22 (m, 3H), 2,99 (s, 1H), 1,74 (s, 6H)			
B76		9,04 (br. s, 1H), 8,54 (br. s, 1H), 8,22-8,17 (m, 1H), 7,93 (d, 1H), 7,72 (d, 1H), 3,98 (s, 3H), 1,41 (s, 18H).			

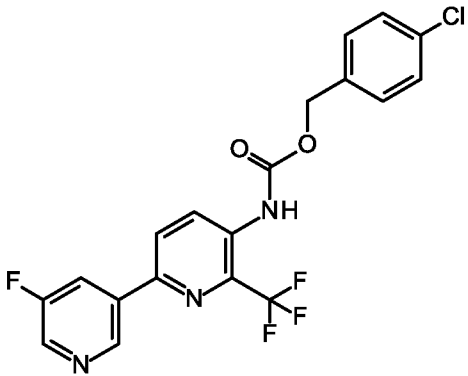
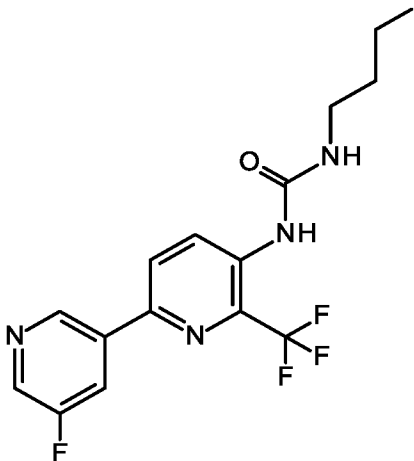
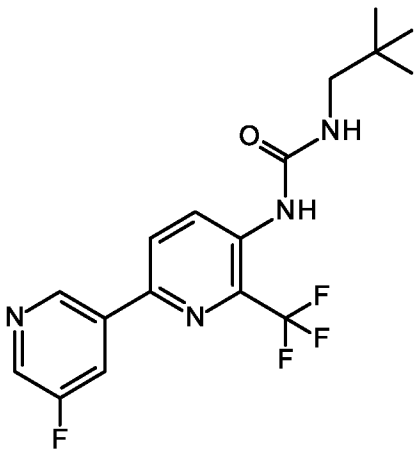
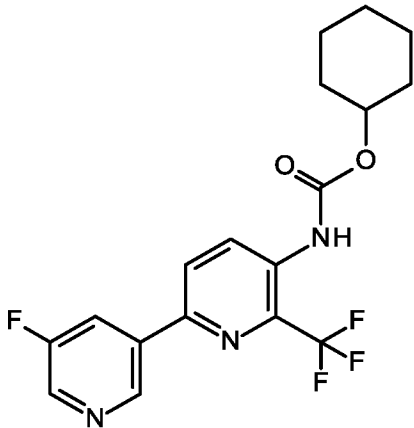
B77		10,26 (s, 1H), 9,07-8,97 (m, 2H), 8,52 (br. s, 1H), 8,13-8,07 (m, 1H), 7,92 (d, 1H), 4,06 (s, 3H), 1,56 (s, 9H)			
B78		9,05 (s, 1H), 8,45 (s, 1H), 8,40 (dd, 1H), 8,05 (dd, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,10 (s, 1H), 4,15 (s, 3H), 1,55 (s, 9H)			
B79		(500 МГц, CD ₃ OD) 9,11 (s, 1H), 8,62 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,31-8,26 (m, 1H), 8,21 (s, 1H), 6,23 (s, 1H), 4,34 (s, 2H), 2,31 (s, 3H)			
B80		(500 МГц, CD ₃ OD) 9,11 (s, 1H), 8,60 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,32-8,25 (m, 1H), 8,20 (d, 1H), 3,08 (d, 2H), 1,84- 1,62 (m, 5H), 1,56- 1,44 (m, 1H), 1,38- 1,17 (m, 3H), 1,08- 0,96 (m, 2H)			

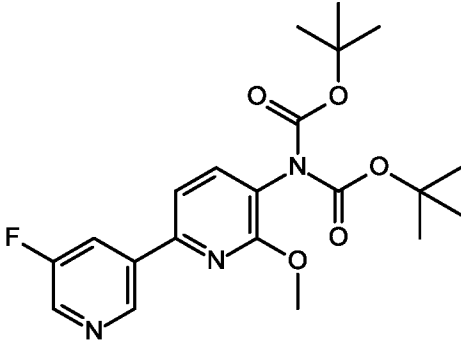
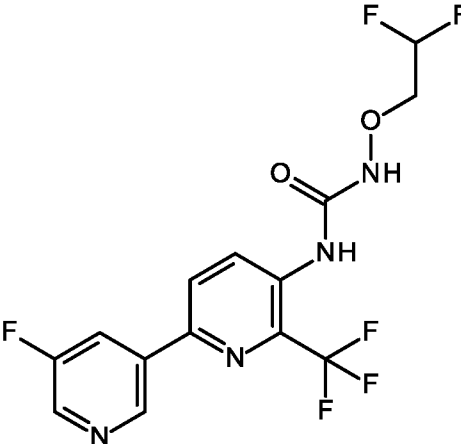
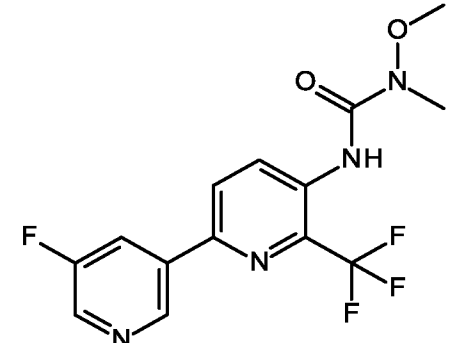
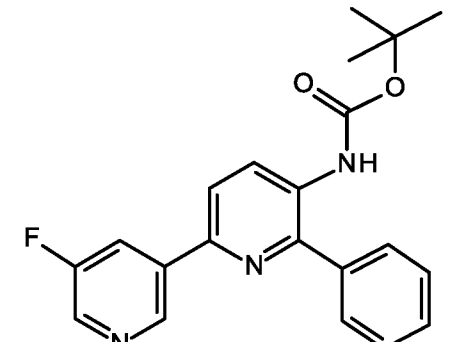
B81		(500 MГц, CD ₃ OD) 9,10 (s, 1H), 8,64 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,31-8,25 (m, 1H), 8,21 (d, 1H), 2,79-2,71 (m, 2H), 2,48-2,39 (m, 2H), 2,23-2,12 (m, 2H)			
B83		(500 MГц, CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,53 (s, 1H), 8,36 (d, 1H), 8,32-8,29 (m, 1H), 8,27 (d, 1H), 4,30 (t, 2H), 2,62 (t, 2H), 2,11 (s, 3H), 2,03-1,96 (m, 2H)			
B85		(500 MГц, CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,39 (d, 1H), 8,33-8,29 (m, 1H), 8,27 (d, 1H), 4,28 (t, 2H), 3,52 (t, 2H), 3,34 (s, 3H), 2,01-1,91 (m, 2H)			
B88		(500 MГц, CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,71 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,35-8,29 (m, 1H), 8,28 (d, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,10 (s, 2H)			

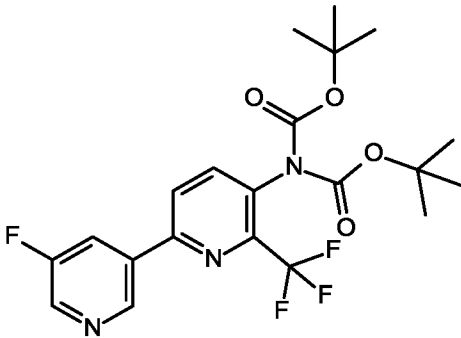
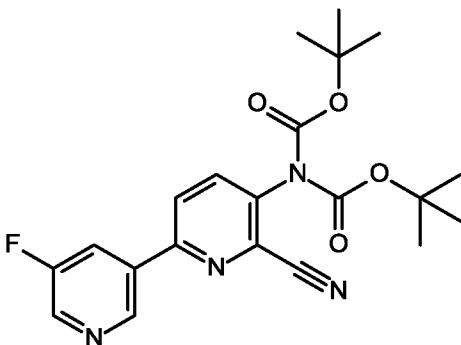
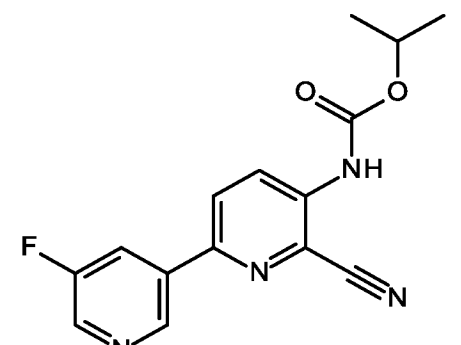
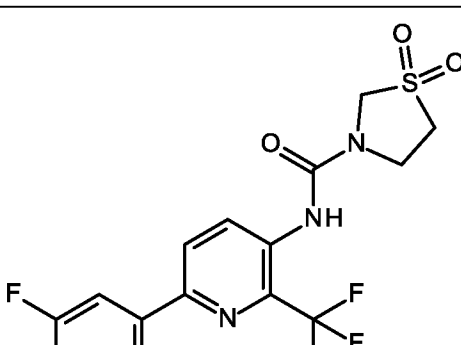
B89		(CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,63 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,35-8,27 (m, 1H), 8,22 (d, 1H), 2,68-2,59 (m, 1H), 0,79 (d, 2H), 0,54 (d, 2H)			
B90		(500 MГц, CD ₃ OD) 9,09 (s, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,31-8,24 (m, 1H), 8,19 (d, 1H), 3,08 (d, 2H), 1,86-1,75 (m, 1H), 0,97 (d, 6H)			
B91		(500 MГц, CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,34-8,27 (m, 3H), 3,92 (s, 2H), 0,99 (s, 9H)			
B92		(500 MГц, CD ₃ OD) 9,09 (s, 1H), 8,59 (d, 1H), 3,53-8,48 (m, 3H), 8,30-8,25 (m, 1H), 8,19 (d, 1H), 4,57 (s, 2H), 2,54 (s, 3H)			

B93		9,02 (s, 1H), 8,76 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,13 (m, 1H), 7,98 (d, 1H), 7,13 (br.s, 1H), 5,00 (m, 1H), 3,98 (m, 2H), 3,57 (m, 2H), 2,03 (m, 2H), 1,81 (m, 2H)			
B94		9,02 (s, 1H), 8,78 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,12 (m, 1H), 7,98 (d, 1H), 7,17 (br. s, 1H), 4,05 (d, 2H), 1,22 (m, 1H), 0,67-0,62 (2H, m), 0,37-0,34 (2H, m)			
B95		(500 MHz, CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,34-8,29 (m, 1H), 8,25 (d, 1H), 8,19 (d, 1H), 3,42 (t, 2H), 3,07 (s, 3H), 1,68-1,58 (m, 2H), 1,44-1,33 (m, 2H), 1,01 (t, 3H)			
B96		9,02 (t, 1H), 8,71 (d, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,13 (m, 1H), 7,99 (d, 1H), 7,17 (br. s, 1H), 4,48 (t, 2H), 2,58 (m, 2H)			

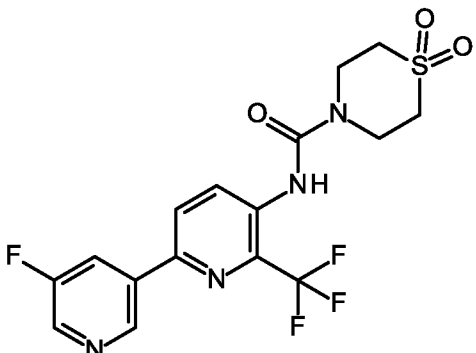
B97		(500 MГц, CD ₃ OD) 9,11 (s, 1H), 8,78 (s, 1H), 8,72-8,68 (m, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,41 (d, 1H), 8,31-8,27 (m, 1H), 8,21 (d, 1H), 7,93-7,89 (m, 1H), 4,61 (s, 2H)			
B98		(500 MГц, CD ₃ OD) 9,09 (s, 1H), 8,61 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,30-8,26 (m, 1H), 8,19 (d, 1H), 3,34 (t, 2H), 2,58 (t, 2H), 2,11 (s, 3H), 1,89-1,81 (m, 2H)			
B102		(CD ₃ OD) 9,10 (s, 1H), 8,67-8,61 (m, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,31-8,24 (m, 1H), 8,19 (d, 1H), 2,69 (s, 1H), 1,63 (s, 6H)			
B104		(500 MГц, CD ₃ OD) 9,10 (s, 1H), 8,62 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,31-8,24 (m, 1H), 8,18 (d, 1H), 3,11 (d, 2H), 1,11-0,99 (m, 1H), 0,59-0,50 (m, 2H), 0,29-0,22 (m, 2H)			

B105		(500 MГц, CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,36 (d, 1H), 8,33-8,29 (m, 1H), 8,28 (d, 1H), 7,42 (d, 2H), 7,39 (d, 2H), 5,22 (s, 2H)			
B106		(500 MГц, CD ₃ OD) 9,09 (s, 1H), 8,61 (d, 1H), 8,51 (s, 1H), 8,31-8,25 (m, 1H), 8,19 (d, 1H), 3,23 (t, 2H), 1,59-1,50 (m, 2H), 1,49-1,39 (m, 2H), 0,99 (t, 3H)			
B107		(500 MГц, CD ₃ OD) 9,11 (s, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,31-8,27 (m, 1H), 8,19 (d, 1H), 3,06 (s, 2H), 0,97 (s, 9H)			
B108		9,03 (s, 1H), 8,72 (d, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,13 (m, 1H), 7,91 (d, 1H), 7,07 (br. s, 1H), 4,78 (m, 1H), 1,99-1,91 (m, 2H), 1,83-1,71 (m, 2H), 1,66-1,18 (6H, m)			

B109		9,05 (s, 1H), 8,50 (s, 1H), 8,10 (dd, 1H), 7,55 (dd, 1H), 7,40 (d, 1H), 4,15 (s, 3H), 1,40 (s, 18H)			
B110		8,98 (s, 1H), 8,77 (d, 1H), 8,47 (s, 1H), 8,22 (s, 1H), 8,10-8,03 (m, 1H), 7,92 (d, 1H), 7,62 (s, 1H), 6,01 (tt, 1H), 4,12 (td, 2H)			
B111		8,95 (s, 1H), 8,83 (d, 1H), 8,45 (d, 1H), 8,39 (br, 1H), 8,08-8,01 (m, 1H), 7,89 (d, 1H), 3,74 (s, 3H), 3,18 (s, 3H)			
B112		9,02 (s, 1H), 8,64 (br d, 1H), 8,46 (s, 1H), 8,14-8,08 (m, 1H), 7,75 (d, 1H), 7,68-7,63 (m, 2H), 7,61-7,55 (m, 2H), 7,54-7,49 (m, 1H), 6,81 (s, 1H), 1,50 (s, 9H)			

B113		9,08 (dd, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,22 (m, 1H), 8,03 (d, 1H), 7,75 (d, 1H), 1,41 (s, 18H)			
B114		9,04 (s, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,16 (m, 1H), 8,03 (d, 1H), 7,80 (d, 1H), 1,49 (s, 18H)			
B115		8,98 (t, 1H), 8,81 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,18 (m, 1H), 7,92 (d, 1H), 7,18 (br.s, 1H), 5,06 (m, 1H), 1,38 (d, 6H)			
B116		(CD ₃ OD) 9,13 (s, 1H), 8,58 (d, 1H), 8,38-8,31 (m, 1H), 8,29 (d, 1H), 8,14 (d, 1H), 4,58 (s, 2H), 4,10 (t, 2H), 3,97 (t, 2H)			

B117		(CD ₃ OD) 9,14 (s, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,41-8,34 (m, 1H), 8,28 (d, 1H), 8,20 (d, 1H), 4,95-4,90 (m, 1H), 4,47 (d, 1H), 4,32-4,20 (m, 1H), 4,20-4,10 (m, 1H), 3,42-3,32 (m, 1H), 3,22-3,12 (m, 1H)			
B118		(CD ₃ OD) 9,21 (s, 1H), 8,62 (d, 1H), 8,49 (d, 1H), 8,43-8,38 (m, 1H), 8,29 (d, 1H), 1,75 (s, 3H), 1,69 (s, 3H)			
B119		(CD ₃ OD) 9,12 (s, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,40-8,23 (m, 3H), 6,07-5,94 (m, 1H), 5,38 (dd, 1H), 5,26 (dd, 1H), 4,69 (dd, 2H)			
B121		(CD ₃ OD) 9,17 (s, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,40-8,32 (m, 2H), 8,03 (s, 1H), 5,19-5,05 (br.m, 2H), 4,99 (s, 2H), 2,94 (s, 3H)			
B123		9,14 (s, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,38-8,32 (m, 1H), 8,31 (d, 1H), 8,00 (d, 1H), 6,03-5,92 (m, 1H), 5,16-5,09 (m, 2H), 4,26 (d, 2H), 2,77 (s, 6H)			

B125		(CD ₃ OD) 9,14 (s, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,38-8,31 (m, 1H), 8,29 (d, 1H), 8,11 (d, 1H), 4,11-4,00 (m, 4H), 3,26-3,14 (m, 4H)			
------	---	--	--	--	--

Фізичні характеристики

Сполуки за даним винаходом характеризували із застосуванням одного або декількох із наступних способів.

5

ЯМР

ЯМР-спектри, наведені у даному документі, реєстрували або на 400 МГц Bruker AVANCE III HD, обладнаному зондом Bruker SMART, або на 500 МГц Bruker AVANCE III, обладнаному зондом Bruker Prodigy. Хімічні зсуви виражали в ppm для слабкопольного зсуву від TMS, або з TMS, або із сигналами залишкового розчинника як внутрішнього стандарту. Наступні мультиплетності застосовують для опису піків: s = синглет, d = дуплет, t = триплет, dd = подвійний дуплет, m = мультиплет. Додатково використовують br. для опису широкого сигналу, та використовують uav. для опису уявної мультиплетності.

10

LCMS

Дані LCMS, наведені у даному документі, складаються з молекулярного іона [MH⁺] та часу утримання (tr) для піку, записаного на хроматограмі. Для одержання даних LCMS застосовували наступні прилади, способи та умови:

15

Спосіб А

Обладнання: Waters Acquity UPLC-MS із застосуванням Sample Organizer із Sample Manager FTN, H-Class QSM, Column Manager, 2 x Column Manager Aux, фотодіодною матрицею (діапазон довжини хвиль (нм): 210-400, ELSD та SQD 2, обладнаний колонкою Waters HSS T3 C18 (довжина колонки 30 мм, внутрішній діаметр колонки 2,1 мм, розмір частинок 1,8 мікрон).

20

спосіб іонізації: позитивне та негативне електророзпилення: напруга на капілярі (кВ) 3,00, напруга на конусі (В) 30,00, температура джерела (°C) 500, швидкість потоку газу в конусі (л/год.) 10, швидкість потоку газу десольватації (л/год.) 1000. Діапазон мас (Да): позитивний 95-800, негативний 115-800.

25

Аналіз проводили із застосуванням часу хроматографування, що становив дві хвилини, відповідно до наступної таблиці градієнта при 40 °C.

Час (хв)	Розчинник А (%)	Розчинник В (%)	Швидкість потоку (мл/хв)
0,00	95,0	5,0	0,7
1,75	0,0	100	0,7
1,76	0,0	100	0,7
2,0	0,0	5,0	0,7
2,01	95,0	5,0	0,7
2,11	95,0	5,0	0,7

Розчинник А: H₂O з 0,05 % TFA

Розчинник В: CH₃CN з 0,05 % TFA

Спосіб В (2-хвилинний спосіб)

Обладнання: або (а) система Waters Acquity UPLC з окремим квадрупольним MS-детектором Waters SQD2, детектором на фотодіодній матриці (довжина хвилі поглинання: 254 нм, 10 од./сек, константа часу: 0,2000 сек), детектор зарядженого аерозолі (Corona) та блок автоматичного дозатора Waters CTC 2770 (об'єм проби, що вводиться: 2 мікролітри, 1 хв промивання ущільнювача); або (б) система Waters Acquity UPLC з окремим квадрупольним MS-детектором Waters QDa, детектором на фотодіодній матриці (довжина хвилі поглинання: 254 нм, 10 од./сек, константа часу: 0,2000 сек), детектор зарядженого аерозолі (Corona) та блок автоматичного дозатора Waters CTC 2770 (об'єм проби, що вводиться: 2 мікролітри, 1 хв промивання ущільнювача).

35

Спосіб LC:

Колонка Phenomenex "Kinetex C18 100A" (50 мм x 4,6 мм, розмір частинок 2,6 мікрон)

Швидкість потоку: 2 мл/хв при 313 К (40 град. Цельсія),

Градієнт (розчинник А: H₂O з 0,1 % мурашиною кислотою; розчинник В: ацетонітрил з 0,1 % мурашиною кислотою).

45

Аналіз проводили із застосуванням часу хроматографування, що становить дві хвилини, відповідно до наступної таблиці градієнта при 40 °C.

Час (хв)	Розчинник А (%)	Розчинник В (%)	Швидкість потоку (мл/хв)
Початок	70,0	30,0	2,000
1,20	10,0	90,0	2,000
1,70	10,0	90,0	2,000
1,80	70,0	30,0	2,000
2,00	70,0	30,0	2,000
2,20	70,0	30,0	2,000

Спосіб С (1-хвилинний спосіб)

- 5 Обладнання: або (а) система Waters Acquity UPLC з окремим квадрупольним MS-детектором Waters SQD2, детектором на фотодіодній матриці (довжина хвилі поглинання: 254 нм, 10 од./сек, константа часу: 0,2000 сек), детектор зарядженого аерозолі (Corona) та блок автоматичного дозатора Waters CTC 2770 (об'єм проби, що вводиться: 2 мікролітри, 1 хв промивання ущільнювача); або (б) система Waters Acquity UPLC з окремим квадрупольним MS-детектором Waters QDa, детектором на фотодіодній матриці
- 10 (довжина хвилі поглинання: 254 нм, 10 од./сек, константа часу: 0,2000 сек), детектор зарядженого аерозолі (Corona) та блок автоматичного дозатора Waters CTC 2770 (об'єм проби, що вводиться: 2 мікролітри, 1 хв промивання ущільнювача).

Спосіб LC:

Колонка Phenomenex "Kinetex C18 100A" (50 мм x 4,6 мм, розмір частинок 2,6 мікрон)

Швидкість потоку: 2 мл/хв при 313 К (40 град. Цельсія),

- 15 Градієнт (розчинник А: H₂O з 0,1 % мурашиною кислотою; розчинник В: ацетонітрил з 0,1 % мурашиною кислотою).

Аналіз проводили із застосуванням часу хроматографування, що становить одну хвилину, відповідно до наступної таблиці градієнта при 40 °C.

Час (хв)	Розчинник А (%)	Розчинник В (%)	Швидкість потоку (мл/хв)
Початок	60,0	40,0	2,000
0,80	0,0	100,0	2,000
0,95	0,0	100,0	2,000
1,00	60,0	40,0	2,000
1,10	60,0	40,0	2,000
1,25	60,0	40,0	2,000

20

БІОЛОГІЧНІ ПРИКЛАДИ

В1 Досходова гербіцидна активність

- Насіння сортів тестових видів висівали у стандартний ґрунт у горщиках: *Triticum aestivum* (TRZAW), *Avena fatua* (AVEFA), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Lolium perenne* (LOLPE), *Zea Mays* (ZEAMX), *Abutilon theophrasti* (ABUTH), *Amaranthus retroflexus* (AMARE) та *Setaria faberi* (SETFA). Після культивування протягом одного дня (до появи сходів) за контрольованих умов у теплиці (при 24/16°C, день/ніч, 14-годинний світловий період, 65 % вологість) рослини обприскували водним розчином для обприскування, одержаним зі складу технічного активного інгредієнта в розчині ацетон/вода (50:50), який містив 0,5 % Tween 20 (поліоксиетиленсорбітан монолаурат, реєстр. № CAS 9005-64-5). Потім рослини для тестування вирощували в теплиці за контрольованих умов (при 24/16°C, день/ніч, 14-годинний світловий період, 65 % вологість) та поливали двічі на день. Через 13 днів здійснювали оцінку результатів тестування (5 = пошкодження всієї рослини; 0 = пошкодження рослини відсутнє). Результати наведені в таблицях В1а та В1б.

- 35 Таблиці В1а та В1б Контроль деяких видів бур'янів за допомогою сполуки формули (I) після досходового застосування

Таблиця В1а

тест 1а

ID сполуки	Норма (г/га)	LOLPE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA	TRAZW
B1	1000	1	4	0	2	2	0
B3	1000	0	0	0	0	0	0
B4	1000	0	4	0	1	0	1
B5	1000	0	4	0	2	0	0
B6	1000	1	5	1	3	2	0
B7	1000	1	5	0	2	1	0
B9	1000	2	5	1	3	2	0
B10	1000	1	5	1	3	2	0
B11	1000	0	1	0	0	0	0
B12	1000	1	3	1	1	1	0

тест 1а

ID сполуки	Норма (г/га)	LOLPE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA	TRAZW
B33	1000	1	4	0	2	2	0
B34	1000	1	5	0	4	0	0
B35	1000	1	4	0	2	0	0
B36	1000	0	5	0	3	2	0
B37	1000	1	5	0	4	2	0
B38	1000	0	3	0	1	0	0
B39	1000	1	5	0	4	3	0
B40	1000	1	1	0	1	0	0
B41	1000	1	5	0	4	1	0
B42	1000	1	5	1	4	3	0
B43	1000	1	4	1	3	1	1
B44	1000	1	3	0	3	2	0
B45	1000	0	3	0	3	0	0
B46	1000	0	4	0	2	1	0
B47	1000	1	5	0	4	1	0
B48	1000	1	4	0	3	1	0
B49	1000	0	4	0	3	2	0
B50	1000	1	4	0	2	1	0
B51	1000	1	5	0	2	1	0
B52	1000	1	Н. т.	0	3	2	0
B53	1000	1	4	0	2	1	0
B54	1000	1	3	0	3	2	0
B55	1000	0	1	0	1	1	0
B56	1000	0	2	0	1	1	0
B57	1000	1	3	0	2	1	0
B58	1000	1	2	0	2	1	0
B59	1000	2	3	1	4	2	0
B60	1000	1	2	0	4	1	0
B61	1000	1	2	1	3	2	0
B62	1000	1	3	1	3	2	0
B63	1000	0	2	1	2	0	0
B64	1000	0	2	0	1	0	0
B65	1000	1	3	1	2	2	0
B66	1000	1	5	0	3	2	0
B67	1000	1	4	0	3	0	0
B68	1000	1	4	1	3	2	0
B69	1000	1	4	0	2	1	0
B70	1000	0	2	0	1	0	0
B71	1000	0	1	0	1	0	0
B72	1000	0	4	0	2	0	0
B73	1000	1	4	0	2	0	0
B74	1000	1	5	1	4	2	1
B76	1000	0	3	0	1	0	0
B77	1000	0	Н. т.	0	1	0	0
B78	1000	1	4	0	2	0	0
B79	1000	1	1	0	2	0	0
B80	250	2	2	0	1	1	0
B81	1000	1	5	1	5	1	0
B83	1000	2	5	0	4	2	0
B88	250	2	2	0	1	0	0
B89	1000	1	5	0	4	2	0
B90	250	1	5	0	4	1	0
B91	250	1	5	0	2	1	1
B92	250	0	5	0	1	1	0
B93	250	1	5	0	4	2	0
B94	1000	2	5	1	4	3	0
B95	250	1	4	0	1	0	0
B96	250	1	5	0	4	1	0

Таблица В1а

тест 1а

ID сполуки	Норма (г/га)	LOLPE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA	TRAZW
B97	250	0	0	0	0	0	0
B98	250	1	4	0	1	1	0
B102	1000	2	5	0	4	3	0
B104	250	1	5	0	2	0	0
B105	1000	1	5	0	2	1	0
B106	250	1	5	0	1	1	0
B107	250	3	4	1	3	1	1
B108	1000	2	5	0	3	2	0
B109	1000	0	3	0	0	1	0
B110	1000	0	4	0	3	0	0
B111	1000	0	3	0	3	2	0
B112	1000	0	4	0	3	0	0
B113	1000	1	5	1	5	3	0
B114	1000	1	5	0	5	1	0
B115	1000	0	5	0	4	2	0
B116	1000	1	5	0	4	2	0
B117	1000	1	5	0	4	3	0
B118	1000	0	4	0	2	0	0
B119	1000	0	5	0	3	2	0
B121	1000	0	4	0	2	0	0
B123	1000	1	5	0	3	1	0

Таблица В1b:

тест 1b

ID сполуки	Норма (г/га)	LOLPE	AMARE	SETFA	ECHCG	ZEAMX	ABUTH
B13	1000	1	0	3	2	2	0
B14	1000	0	0	0	0	0	4
B15	1000	0	0	4	1	4	0
B16	1000	1	0	4	3	5	0
B17	1000	0	0	0	0	0	0
B18	1000	0	1	1	0	0	1
B19	1000	3	1	4	4	5	1
B20	1000	1	1	4	5	5	0
B21	1000	0	1	1	0	0	1
B22	1000	1	1	4	3	0	1
B23	1000	1	1	4	1	1	1
B24	1000	0	1	1	0	1	1
B25	1000	2	1	5	2	3	1
B26	1000	0	0	4	1	5	0
B27	1000	1	0	4	4	2	0
B28	1000	1	0	2	2	3	0
B29	1000	1	2	4	4	3	1
B30	1000	1	2	4	3	5	0
B31	1000	1	1	5	3	4	0
B32	1000	1	0	5	3	5	0

Сполуки, які оцінили на 4 або 5 щодо одного або декількох видів рослини, є особливо переважними.

В2 Післясходова гербіцидна активність

- 5 Насіння сортів тестових видів висівали у стандартний ґрунт у горщиках: *Triticum aestivum* (TRZAW), *Avena fatua* (AVEFA), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Lolium perenne* (LOLPE), *Zea Mays* (ZEAMX), *Abutilon theophrasti* (ABUTH), *Amaranthus retroflexus* (AMARE) та *Setaria faberi* (SETFA). Після культивування протягом 8 днів (після появи сходів) за контрольованих умов у теплиці (при 24/16°C, день/ніч; 14-годинний світловий період; 65 % вологість) рослини обприскували водним розчином
- 10 для обприскування, одержаним зі складу технічного активного інгредієнта в розчині ацетон/вода (50:50), що містив 0,5 % Tween 20 (поліоксиетиленсорбітан монолаурат, реєстр. № CAS 9005-64-5). Потім рослини для тестування вирощували в теплиці за контрольованих умов (при 24/16°C, день/ніч, 14-годинний світловий період, 65 % вологість) та поливали двічі на день. Через 13 днів здійснювали оцінку результатів

тестування (5 = пошкодження всієї рослини; 0 = пошкодження рослини відсутнє). Результати наведені в таблицях B2a та B2b.

Таблиці B2a та B2b Контроль деяких видів бур'янів за допомогою сполуки формули (I) після післясходового застосування

5

Таблиця B2a:

тест 2a

ID сполуки	Норма (г/га)	LOLPE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA	TRAZW
B1	1000	2	5	1	4	4	0
B3	1000	0	3	0	2	2	0
B4	1000	1	5	1	4	2	2
B5	1000	1	4	1	3	1	0
B6	1000	4	5	1	4	3	1
B7	1000	2	5	1	4	4	1
B9	1000	4	5	1	5	3	1
B10	1000	3	5	1	4	3	1
B11	1000	1	3	0	2	1	0
B12	1000	2	3	1	2	2	1
B33	1000	3	5	2	2	4	2
B34	1000	1	4	0	5	2	1
B35	1000	2	5	0	3	2	1
B36	1000	1	Н. т.	0	3	3	0
B37	1000	2	Н. т.	0	5	3	0
B38	1000	2	4	0	2	2	0
B39	1000	3	5	1	5	4	1
B40	1000	1	3	0	1	2	0
B41	1000	2	5	0	4	3	0
B42	1000	3	5	1	5	4	2
B43	1000	3	5	1	4	4	2
B44	1000	2	4	1	4	3	1
B45	1000	2	4	1	4	3	1
B46	1000	2	4	0	4	3	0
B47	1000	2	5	0	4	3	0
B48	1000	1	5	0	4	2	0
B49	1000	2	4	0	4	2	0
B50	1000	1	5	0	4	3	0
B51	1000	3	5	0	4	3	0
B52	1000	3	5	0	4	3	0
B53	1000	2	5	1	5	4	1
B54	1000	3	4	1	4	4	1
B55	1000	1	4	0	3	2	0
B56	1000	3	4	0	4	3	0
B57	1000	2	3	0	4	3	0
B58	1000	2	5	0	3	2	0
B59	1000	3	4	1	5	3	1
B60	1000	2	5	1	5	2	1
B61	1000	2	4	1	4	2	0
B62	1000	2	4	0	5	3	0
B63	1000	2	3	0	5	2	0
B64	1000	1	4	0	4	3	0
B65	1000	3	4	1	5	3	0
B66	1000	Н. т.	5	0	4	Н. т.	1
B67	1000	1	4	1	4	2	1
B68	1000	2	5	0	5	3	2
B69	1000	2	4	0	4	3	1
B70	1000	1	3	0	3	1	1
B71	1000	2	3	0	3	2	1
B72	1000	1	4	1	4	1	1
B73	1000	2	4	1	4	3	1
B74	1000	Н. т.	5	0	4	Н. т.	0
B76	1000	1	3	0	1	0	0

Таблиця B2a:

тест 2a

ID сполуки	Норма (г/га)	LOLPE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA	TRAZW
B77	1000	1	2	0	1	1	0
B78	1000	1	5	0	2	2	0
B79	1000	1	2	0	1	2	0
B80	250	1	2	0	1	2	0
B81	1000	2	5	1	5	3	1
B83	1000	3	5	0	5	4	1
B88	250	0	1	0	1	1	0
B89	1000	2	5	0	5	4	1
B90	250	2	5	0	4	3	0
B91	250	1	5	0	2	2	0
B92	250	1	4	0	3	3	0
B93	250	3	5	0	5	4	0
B94	1000	3	5	0	5	3	0
B95	250	1	5	0	2	3	0
B96	250	2	5	0	5	3	0
B97	250	1	1	0	1	2	0
B98	250	0	5	0	2	3	0
B102	1000	3	5	1	5	4	1
B104	250	1	5	1	3	3	0
B105	1000	1	5	0	4	3	0
B106	250	1	5	0	3	3	0
B107	250	1	5	0	3	3	0
B108	1000	1	5	0	0	3	0
B109	1000	0	1	0	1	1	0
B110	1000	1	4	0	3	3	0
B111	1000	1	4	0	3	2	0
B112	1000	0	3	0	1	1	0
B113	1000	3	5	1	5	4	2
B114	1000	3	5	0	5	4	1
B115	1000	3	5	1	5	4	1
B116	1000	3	5	1	4	3	1
B117	1000	4	5	1	5	4	3
B118	1000	1	4	0	3	3	0
B119	1000	3	5	0	3	4	0
B121	1000	2	5	0	3	3	0
B123	1000	1	5	2	3	2	1

Таблиця B2b:

тест 2b

ID сполуки	Норма (г/га)	LOLPE	AMARE	SETFA	ECHCG	ZEAMX	ABUTH
B13	1000	2	1	5	3	5	0
B14	1000	1	0	4	2	4	0
B15	1000	2	1	4	3	5	0
B16	1000	3	0	5	4	5	0
B17	1000	0	0	1	1	1	0
B18	1000	1	0	3	2	2	0
B19	1000	4	2	5	4	5	1
B20	1000	3	1	5	4	4	0
B21	1000	1	0	3	2	2	0
B22	1000	3	0	4	4	2	0
B23	1000	2	1	3	2	5	1
B24	1000	1	2	2	2	2	1
B25	1000	4	2	5	3	4	2
B26	1000	2	2	5	5	5	1
B27	1000	2	2	5	4	3	2

тест 2b

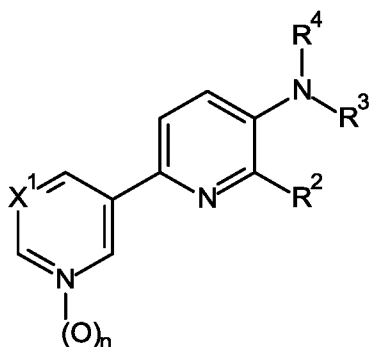
ID сполуки	Норма (r/ra)	LOLPE	AMARE	SETFA	ECHCG	ZEAMX	ABUTH
B28	1000	4	0	4	4	5	0
B29	1000	3	1	5	4	5	1
B30	1000	4	0	5	5	5	0
B31	1000	2	1	5	4	5	1
B32	1000	2	0	5	4	5	0

Сполуки, які оцінили на 4 або 5 щодо одного або декількох видів рослини, є особливо переважними.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5

1. Застосування сполуки формули (I)



(I)

або її солі, де

X¹ являє собою N або CR¹;

10 R¹ вибраний із групи, що складається з водню, галогену, ціано, C₁-C₆алкілу, C₃-C₆циклоалкілу, C₂-C₆алкенілу, C₂-C₆алкінілу, C₁-C₆алкокси, -C(O)OC₁-C₆алкілу, -S(O)_pC₁-C₆алкілу, NR⁶R⁷, C₁-C₆галогеналкокси та C₁-C₆галогеналкілу;

15 R² вибраний із групи, що складається з галогену, ціано, нітро, C₁-C₆алкілу, C₁-C₆галогеналкілу, C₂-C₆алкенілу, C₂-C₆алкінілу, C₃-C₆циклоалкілу, -C(O)OC₁-C₆алкілу, -S(O)_p(C₁-C₆алкіл), C₁-C₆алкокси, C₁-C₆галогеналкокси та фенілу;

R³ являє собою -C(O)X²R¹²;

X² являє собою O або NR¹⁰;

20 якщо X² являє собою O, то R¹² вибраний із групи, що складається з C₁-C₆алкілу, C₁алкоксіC_sалкілу, C₁-C₆галогеналкілу, C₁алкоксіC_sгалогеналкілу, C₁алкілтіоC_sалкілу, C₂-C₆алкенілу, C₂-C₆алкінілу та -(CR^aR^b)_qR¹¹;

якщо X² являє собою NR¹⁰, то R¹² вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, C₁-C₆алкокси, C₁-C₆галогеналкілу, C₁-C₆галогеналкокси, C₁алкілтіоC_sалкілу, C₂-C₆алкенілу, C₂-C₆алкінілу та -(CR^aR^b)_qR¹¹;

25 R¹⁰ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, C₃-C₆циклоалкілу; або R¹⁰ та R¹² разом з атомом азоту, до якого вони приєднані, можуть утворювати 5-, 6- або 7-членне кільце, що необов'язково містить 1-3 додаткові гетероатоми, кожен з яких незалежно вибраний із O, N або S, де, якщо вказане кільце містить сірку в кільці, то вказана сірка в кільці перебуває у формі S(O)_p;

30 R⁴ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, C₁-C₆алкокси, C₁-C₆галогеналкілу, C₁-C₆галогеналкокси, C₃-C₆циклоалкілу, C₃-C₆алкенілу, C₃-C₆алкінілу, -C(O)R⁹ та -(CR^aR^b)_qR⁵;

R^a являє собою водень або C₁-C₂алкіл;

R^b являє собою водень або C₁-C₂алкіл;

35 R⁵ являє собою ціано, -C(O)OC₁-C₆алкіл, -C₃-C₆циклоалкіл, -арил або -гетероарил, де вказані арил та гетероарил необов'язково заміщені 1-3 незалежними R⁸;

R⁶ та R⁷ незалежно вибрані з групи, що складається з водню та C₁-C₆алкілу;

кожен R⁸ незалежно вибраний із групи, що складається з галогену, C₁-C₆алкілу та C₁-C₆алкокси, C₁-C₆галогеналкілу, C₁-C₆галогеналкокси-, ціано та S(O)_p(C₁-C₆алкіл);

R⁹ вибраний із групи, що складається з водню, C₁-C₆алкілу, C₁-C₆алкокси, C₁-C₆галогеналкілу, C₁-C₆галогеналкокси, C₂-C₆алкенілу, C₂-C₆алкінілу та -(CR^aR^b)_qR¹¹;

- або R^4 та R^{10} разом з атомами, до яких вони приєднані, утворюють 5-7-членну кільцеву систему, яка необов'язково містить 1-3 додаткові гетероатоми, незалежно вибрані з S, O та N;
- або R^4 та R^{12} разом з атомами, до яких вони приєднані, утворюють 5-7-членну кільцеву систему, яка необов'язково містить 1-3 додаткові гетероатоми, незалежно вибрані з S, O та N;
- 5 R^{11} являє собою ціано-, C_3 - C_6 циклоалкіл або -арильне, -гетероарильне або -гетероциклільне кільце, де вказане кільце необов'язково заміщене 1-3 незалежними R^8 , і де, якщо вказане кільце містить сірку в кільці, то вказана сірка в кільці перебуває у формі $S(O)_p$; p дорівнює 0 або 1; r дорівнює 0, 1 або 2;
- 10 q дорівнює 0, 1, 2, 3, 4, 5 або 6; g дорівнює 1, 2, 3, 4 або 5, s дорівнює 1, 2, 3, 4 або 5, та сума $g+s$ менше або дорівнює 6; як гербіциду, за умови, що сполука формули (I) не являє собою
- (i) трет-бутил-N-[2-метил-6-(3-піридил)-3-піридил]карбамат.
- 15 2. Застосування за п. 1, де X^1 являє собою N.
3. Застосування за п. 1, де X^1 являє собою CR^1 , та R^1 вибраний із групи, що складається з водню, ціано, галогену, C_1 - C_3 алкілу, C_3 - C_4 алкінілу, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 галогеналкілу, C_1 - C_3 галогеналкокси та C_1 - C_3 тіоалкілу.
4. Застосування за будь-яким із попередніх пунктів, де R^2 являє собою галоген, ціано, C_1 - C_6 алкіл, C_1 - C_6 галогеналкіл, $C(O)OC_1$ - C_6 алкіл або феніл.
- 20 5. Застосування за будь-яким із попередніх пунктів, де X^2 являє собою O.
6. Застосування за п. 5, де R^{12} вибраний із групи, що складається з C_1 - C_6 алкілу, C_1 -алкокси- C_3 алкілу, C_1 - C_6 галогеналкілу, C_1 -алкокси- C_3 галогеналкілу, C_1 -алкілтіо- C_3 алкілу, C_2 - C_6 алкенілу, C_2 - C_6 алкінілу та $-(CR^aR^b)_qR^{11}$.
- 25 7. Застосування за будь-яким із пп. 1-4, де X^2 являє собою NR^{10} .
8. Застосування за п. 7, де R^{10} являє собою водень або C_1 - C_6 алкіл; або де R^{10} разом із R^4 та атомами, до яких R^{10} та R^4 приєднані, утворюють 5-7-членну кільцеву систему, яка необов'язково містить 1-3 додаткові гетероатоми, незалежно вибрані з S, O та N; або де R^{10} разом із R^{12} та атомом азоту, до якого R^{10} та R^{12} приєднані, утворюють 5-7-членну
- 30 кільцеву систему, яка необов'язково містить 1-3 додаткові гетероатоми, незалежно вибрані з S у формі $S(O)_p$, O та N.
9. Застосування за будь-яким із попередніх пунктів, де R^4 вибраний із групи, що складається з водню, метилу, етилу, алілу, бут-2-інілу, $C(O)R^9$ та $-(CH_2)_qR^5$.
10. Сполука формули (I), як визначено в п. 1, де X^2 являє собою NR^{10} і або
- 35 R^{10} разом із R^4 та атомами, до яких R^{10} та R^4 приєднані, утворюють 5-7-членну кільцеву систему, яка необов'язково містить 1-3 додаткові гетероатоми, незалежно вибрані з S, O та N, або R^{10} разом із R^{12} та атомом азоту, до якого R^{10} та R^{12} приєднані, утворюють 5-7-членну кільцеву систему, яка необов'язково містить 1-3 додаткові гетероатоми, незалежно вибрані з S у формі $S(O)_p$, O та N.
- 40 11. Гербіцидна композиція, що містить гербіцидно ефективну кількість сполуки за п. 10 і прийнятний з точки зору сільського господарства допоміжний засіб для складання.
12. Гербіцидна композиція за п. 11, яка додатково містить щонайменше один додатковий пестицид.
13. Гербіцидна композиція за п. 12, де додатковий пестицид являє собою гербіцид або антидот
- 45 гербіциду.
14. Спосіб контролю бур'янів у місці зростання, який передбачає застосування щодо місця зростання достатньої для контролю бур'янів кількості сполуки формули (I), як визначено в будь-якому з пп. 1-10, або достатньої для контролю бур'янів кількості композиції, як визначено в будь-якому з пп. 11-13.
- 50