



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

A01N 43/40 (2021.08); A01N 43/54 (2021.08); C07D 401/04 (2021.08); C07D 405/14 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2018136235, 16.03.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.03.2017

Дата регистрации:
24.11.2021

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
23.03.2016 GB 1604979.3;
15.04.2016 GB 1606639.1

(43) Дата публикации заявки: 23.04.2020 Бюл. № 12

(45) Опубликовано: 24.11.2021 Бюл. № 33

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 23.10.2018

(86) Заявка РСТ:
EP 2017/056286 (16.03.2017)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/162522 (28.09.2017)

Адрес для переписки:
105082, Москва, пер. Спартаковский, 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

КАРТЕР Нил Брайан (GB),
БРИГГЗ Эмма (GB),
МОРРИС Джеймс Алан (GB),
МОРРИС Меллони (GB),
ТЕЙТ Джозеф Эндрю (GB),
УЭЙЛС Джеффри Стивен (GB),
УИЛЬЯМС Джон (GB)

(73) Патентообладатель(и):

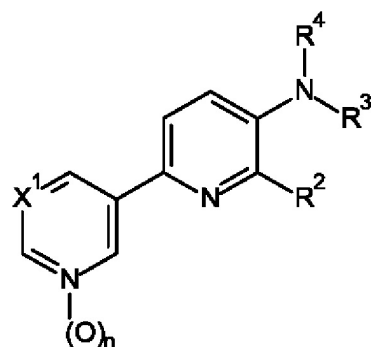
ЗИНГЕНТА ПАРТИСИПЕЙШНС АГ
(CH)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: JP2014208631A, 06.11.2014.
EA201490134A1, 28.11.2014. WO2015052076A1,
16.04.2015. RU 2552961C2, 10.06.2015.

(54) ГЕРБИЦИДЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к применению соединения формулы (I) в качестве гербицида, а также к соединению формулы (I), гербицидной композиции и способу контроля сорняков. Технический результат: получены новые соединения, которые могут быть применимы в контроле роста нежелательных растений. 4 н. и 4 з.п. ф-лы, 9 табл., 14 пр.



(I),



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

A01N 43/40 (2006.01)*A01N 43/54* (2006.01)*C07D 401/04* (2006.01)*C07D 405/14* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

A01N 43/40 (2021.08); A01N 43/54 (2021.08); C07D 401/04 (2021.08); C07D 405/14 (2021.08)(21)(22) Application: **2018136235, 16.03.2017**(24) Effective date for property rights:
16.03.2017Registration date:
24.11.2021

Priority:

(30) Convention priority:
23.03.2016 GB 1604979.3;
15.04.2016 GB 1606639.1(43) Application published: **23.04.2020 Bull. № 12**(45) Date of publication: **24.11.2021 Bull. № 33**(85) Commencement of national phase: **23.10.2018**(86) PCT application:
EP 2017/056286 (16.03.2017)(87) PCT publication:
WO 2017/162522 (28.09.2017)Mail address:
105082, Moskva, per. Spartakovskij, 2, str. 1,
sektiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT

(72) Inventor(s):

KARTER Nil Brajan (GB),
BRIGGZ Emma (GB),
MORRIS Dzhejms Alan (GB),
MORRIS Melloni (GB),
TEJT Dzhozef Endryu (GB),
UEJLS Dzheffri Stiven (GB),
UILYAMS Dzhon (GB)

(73) Proprietor(s):

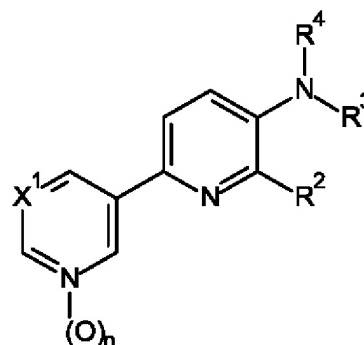
Syngenta Participations AG (CH)(54) **HERBICIDES**

(57) Abstract:

FIELD: herbicides.

SUBSTANCE: invention relates to an application of a compound by the formula (I) as a herbicide, as well as to a compound by the formula (I), a herbicidal composition, and a method for weed management.

EFFECT: new compounds are produced, applicable in controlling the growth of undesirable plants.



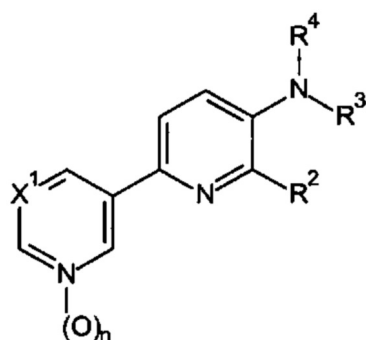
(I),

8 cl, 9 tbl, 14 ex

Настоящее изобретение относится к гербицидно активным пиридино-/
 пиримидинопиридиновым производным, а также к способам и промежуточным
 соединениям, применяемым для получения таких производных. Настоящее изобретение
 дополнительно распространяется на гербицидные композиции, содержащие такие
 производные, а также на применение таких соединений и композиций в контроле роста
 5 нежелательных растений, в частности, на применение в контроле сорняков в культурах
 полезных растений.

Определенные пиридопиридиновые и пиримидинопиридиновые производные известны
 из JP 2014-208631, где указано, что они обладают активностью в качестве инсектицидных
 10 средств и, в частности, акарицидных средств.

Настоящее изобретение основано на открытии того, что пиридопиридиновые и
 пиримидинопиридиновые производные формулы (I), определенной в данном документе,
 проявляют на удивление хорошую гербицидную активность. Таким образом, в
 соответствии с настоящим изобретением предусмотрено соединение формулы (I):



(I),

или его соль, где

X^1 представляет собой N или CR^1 ;

R^1 выбран из группы, состоящей из водорода, галогена, циано, C_1 - C_6 алкила,
 C_3 - C_6 циклоалкила, C_2 - C_6 алкенила, C_2 - C_6 алкинила, C_1 - C_6 алкокси, $-C(O)OC_1$ - C_6 алкила,
 30 $-8(O)_pC_1$ - C_6 алкила, NR^6R^7 , C_1 - C_6 галогеналкокси и C_1 - C_6 галогеналкила;

R^2 выбран из группы, состоящей из галогена, циано, нитро, C_1 - C_6 алкила,
 C_1 - C_6 галогеналкила, C_2 - C_6 алкенила, C_2 - C_6 алкинила, C_3 - C_6 циклоалкила, $-C(O)$
 OC_1 - C_6 алкила, $-S(O)_p(C_1$ - C_6 алкила), C_1 - C_6 алкокси, C_1 - C_6 галогеналкокси и фенила;

R^3 представляет собой $-C(O)X^2R^{12}$;

X^2 представляет собой O или NR^{10} ;

если X^2 представляет собой O, то R^{12} выбран из группы, состоящей из C_1 - C_6 алкила,
 C_7 алкокси C_8 алкила, C_1 - C_6 галогеналкила, C_7 алкокси C_8 галогеналкила,
 40 C_7 алкилтио C_8 алкила, C_2 - C_6 алкенила, C_2 - C_6 алкинила и $-(CR^aR^b)_qR^{11}$;

если X^2 представляет собой NR^{10} , то R^{12} выбран из группы, состоящей из водорода,
 C_1 - C_6 алкила, C_1 - C_6 алкокси, C_1 - C_6 галогеналкила, C_1 - C_6 галогеналкокси,

45 C_7 алкилтио C_8 алкила, C_2 - C_6 алкенила, C_2 - C_6 алкинила и $-(CR^aR^b)_qR^{11}$;

R^{10} выбран из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_6 алкила, C_3 - C_6 циклоалкила; или
 R^{10} и R^{12} вместе с атомом азота, к которому они присоединены, могут образовывать

5-, 6- или 7-членное кольцо, необязательно содержащее 1-3 дополнительных гетероатома, каждый из которых независимо выбран из O, N или S, где, если указанное кольцо содержит серу в кольце, указанная сера в кольце находится в форме S(O)_p;

⁵ R⁴ выбран из группы, состоящей из водорода, C₁-C₆алкила, C₁-C₆алкокси, C₁-C₆галогеналкила, C₁-C₆галогеналкокси, C₃-C₆циклоалкила, C₃-C₆алкенила, C₃-C₆алкинила, -C(O)R⁹ и -(CR^aR^b)_qR⁵;

R^a представляет собой водород или C₁-C₂алкил;

¹⁰ R^b представляет собой водород или C₁-C₂алкил;

R⁵ представляет собой циано, -C(O)OC₁-C₆алкил, -C₃-C₆циклоалкил, -арил или -гетероарил, где указанные арил и гетероарил необязательно замещены 1-3 независимыми R⁸;

¹⁵ R⁶ и R⁷ независимо выбраны из группы, состоящей из водорода и C₁-C₆алкила;

каждый R⁸ независимо выбран из группы, состоящей из галогена, C₁-C₆алкила и C₁-C₆алкокси-, C₁-C₆галогеналкила, C₁-C₆галогеналкокси-, циано и S(O)_p(C₁-C₆алкила);

²⁰ R⁹ выбран из группы, состоящей из водорода, C₁-C₆алкила, C₁-C₆алкокси, C₁-C₆галогеналкила, C₁-C₆галогеналкокси, C₂-C₆алкенила, C₂-C₆алкинила и -(CR^aR^b)_qR¹¹;

²⁵ или R⁴ и R¹⁰ вместе с атомами, к которым они присоединены, образуют 5-7-членную кольцевую систему, необязательно содержащую 1-3 гетероатома, независимо выбранных из S, O и N; или R⁴ и R¹² вместе с атомами, к которым они присоединены, образуют 5-7-членную кольцевую систему, необязательно содержащую 1-3 гетероатома, независимо выбранных из S, O и N;

³⁰ R¹¹ представляет собой циано, -C₃-C₆циклоалкил или -арильное, гетероарильное или -гетероциклическое кольцо, где указанное кольцо необязательно замещено 1-3 независимыми R⁸, и где, если указанное кольцо содержит серу в кольце, указанная сера в кольце находится в форме S(O)_p;

³⁵ n равняется 0 или 1;

p равняется 0, 1 или 2;

q равняется 0, 1, 2, 3, 4, 5 или 6;

r равняется 1, 2, 3, 4 или 5, s равняется 1, 2, 3, 4 или 5, и сумма r+s меньше или равняется 6;

⁴⁰ при условии, что соединение формулы (I) не является

(i) трет-бутил-N-[2-метил-6-(3-пиридил)-3-пиридил]карбаматом или

(ii) 1-амино-1-этил-3-[2-метил-6-(3-пиридил)-3-пиридил]мочевинной.

⁴⁵ Соединения формулы (I) могут существовать в виде различных геометрических изомеров или в различных таутомерных формах. Настоящее изобретение охватывает применение всех таковых изомеров и таутомеров и их смесей во всех соотношениях, а также изотопных форм, таких как дейтерированные соединения.

Допускается, что соединения формулы (I) могут содержать один или несколько асимметрических центров, что, таким образом, может привести к образованию

оптических изомеров и диастереомеров. Несмотря на то, что настоящее изобретение представлено без учета стереохимии, оно охватывает применение всех таких оптических изомеров и диастереомеров, а также рацемических и разделенных, энантимерно чистых R- и S-стереоизомеров, а также других смесей R- и S-стереоизомеров и их агрохимически приемлемых солей.

Каждый алкильный фрагмент либо сам по себе, либо как часть большей группы (такой как алкокси, алкилтио, алкоксикарбонил, алкилкарбонил, алкиламинокарбонил или диалкиламинокарбонил и т.д.) может быть прямоцепочечным или разветвленным. Как правило, алкил представляет собой, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, неопентил или н-гексил. Алкильные группы обычно представляют собой C₁-C₆алкильные группы (за исключением случаев, когда уже определены более узко), но предпочтительно представляют собой C₁-C₄алкильные или C₁-C₃алкильные группы и более предпочтительно представляют собой C₁-C₂алкильные группы (такие как метил).

Алкенильные и алкинильные фрагменты могут находиться в форме прямых или разветвленных цепей, и алкенильные фрагменты, если необходимо, могут находиться либо в (E)-, либо в (Z)-конфигурации. Алкенильные и алкинильные фрагменты могут содержать одну или несколько двойных и/или тройных связей в любой комбинации; но предпочтительно они содержат только одну двойную связь (для алкенила) или только одну тройную связь (для алкинила).

Алкенильные или алкинильные фрагменты, как правило, представляют собой C₂-C₄алкенил или C₂-C₄алкинил, более конкретно этенил (винил), проп-2-енил, проп-3-енил (аллил), этинил, проп-3-инил (пропаргил) или проп-1-инил. Термин циклоалкил предпочтительно относится к циклопропилу, циклобутилу, циклопентилу или циклогексилу.

В контексте настоящего описания термин "арил" предпочтительно означает фенил.

Гетероарильные группы и гетероарильные кольца (либо сами по себе, либо как часть большей группы, такой как гетероарилалкил-) представляют собой кольцевые системы, содержащие по меньшей мере один гетероатом, и могут находиться в моно- или бициклической форме. Как правило термин "гетероарил", используемый в контексте настоящего изобретения, включает фурильные, тиенильные, пирролильные, пиразолильные, имидазолильные, триазолильные, оксазолильные, изоксазолильные, тиазолильные, изотиазолильные, оксадиазолильные, пиридиные, пиримидининые, пиридазининые, пиразининые и триазилинные кольца, которые могут быть замещены или могут не быть замещены, как описано в данном документе.

Термин "гетероцикл", используемый в данном документе, охватывает кольцевые системы, содержащие по меньшей мере один гетероатом, и которые, как правило, находятся в моноциклической форме. Гетероциклические группы предпочтительно будут содержать до двух гетероатомов, которые предпочтительно будут выбраны из азота, кислорода и серы. Если гетероцикл содержит серу в качестве гетероатома, она может быть в окисленной форме, т.е. в форме -S(O)_p-, где p представляет собой целое число, равное 0, 1 или 2, определенное в данном документе. Такие гетероциклические группы предпочтительно представляют собой 3-8-членные, и более предпочтительно 3-6-членные кольца. Примеры гетероциклических групп включают оксетанильные, тизтанильные и азетидинильные группы. Такие гетероциклические кольца могут быть замещены или могут не быть замещены, как описано в данном документе.

Галоген (или галогенид) охватывает фтор, хлор, бром или йод. То же самое,

соответственно, применимо к галогену в контексте других определений, таких как галогеналкил или галогенфенил.

Галогеналкильными группами с длиной цепи от 1 до 6 атомов углерода являются, например, фторметил, дифторметил, трифторметил, хлорметил, дихлорметил, трихлорметил, 2,2,2-трифторэтил, 2-фторэтил, 2-хлорэтил, пентафторэтил, 1,1-дифтор-2,2,2-трихлорэтил, 2,2,3,3-тетрафторэтил и 2,2,2-трихлорэтил, гептафтор-н-пропил и перфтор-н-гексил.

Алкоксигруппы предпочтительно характеризуются длиной цепи от 1 до 6 атомов углерода. Алкокси представляет собой, например, метокси, этокси, пропокси, изопропокси, н-бутокси, изобутокси, втор-бутокси или трет-бутокси или изомер пентилокси или гексилокси, предпочтительно метокси и этокси. Также следует понимать, что два алкокси-заместителя могут присутствовать на одном и том же атоме углерода.

Галогеналкокси представляет собой, например, фторметокси, дифторметокси, трифторметокси, 2,2,2-трифторэтокси, 1,1,2,2-тетрафторэтокси, 2-фторэтокси, 2-хлорэтокси, 2,2-дифторэтокси или 2,2,2-трихлорэтокси, предпочтительно дифторметокси, 2-хлорэтокси или трифторметокси.

C₁-C₆алкил-S- (алкилтио) представляет собой, например, метилтио, этилтио, пропилтио, изопропилтио, н-бутилтио, изобутилтио, втор-бутилтио или трет-бутилтио, предпочтительно метилтио или этилтио.

C₁-C₆алкил-S(O)- (алкилсульфинил) представляет собой, например, метилсульфинил, этилсульфинил, пропилсульфинил, изопропилсульфинил, н-бутилсульфинил, изобутилсульфинил, втор-бутилсульфинил или трет-бутилсульфинил, предпочтительно метилсульфинил или этилсульфинил.

C₁-C₆алкил-S(O)₂- (алкилсульфонил) представляет собой, например, метилсульфонил, этилсульфонил, пропилсульфонил, изопропилсульфонил, н-бутилсульфонил, изобутилсульфонил, втор-бутилсульфонил или трет-бутилсульфонил, предпочтительно метилсульфонил или этилсульфонил.

Соединения формулы (I) могут образовывать агрономически приемлемые соли с аминами (например аммиаком, диметиламином и триэтиламином), основаниями щелочных металлов и щелочно-земельных металлов или четвертичными аммониевыми основаниями, и/или могут применяться в качестве таковых. Среди гидроксидов, оксидов, алкоксидов и гидрокарбонатов, и карбонатов щелочных металлов и щелочноземельных металлов, применяемых в солеобразовании, особое внимание следует уделить гидроксидам, алкоксидам, оксидам и карбонатам лития, натрия, калия, магния и кальция, но особенно гидроксидам, алкоксидам, оксидам и карбонатам натрия, магния и кальция. Также можно применять соответствующую триметилсульфониевую соль.

Соединения формулы (I) также могут образовывать (и/или применяться в качестве таковых) агрономически приемлемые соли с различными органическими и/или неорганическими кислотами, например, уксусной, пропионовой, молочной, лимонной, винной, янтарной, фумаровой, малеиновой, малоновой, миндальной, яблочной, фталевой, хлористоводородной, бромистоводородной, фосфорной, азотной, серной, метансульфоновой, нафталинсульфоновой, бензолсульфоновой, толуолсульфоновой, камфорсульфоновой и подобными известными приемлемыми кислотами, если соединение формулы (I) содержит основную функциональную группу.

При необходимости, соединения формулы (I) также могут находиться в форме/применяться в качестве N-оксида.

Соединения формулы (I) также могут находиться в форме/применяться в качестве

гидратов, которые могут быть образованы в ходе солеобразования.

Предпочтительные значения 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 и s изложены ниже, и соединение формулы (I) в соответствии с настоящим изобретением может содержать любую комбинацию указанных значений. Специалисту в данной области техники будет понятно, что значения для любой указанной группы вариантов осуществления можно комбинировать со значениями для любой другой группы вариантов осуществления, если такие комбинации не являются взаимно исключающими.

Специалисту в данной области техники также будет понятно, что значения g и s в определениях C_T -алкокси C_s -алкила и C_T -алкокси C_s -галогеналкила являются такими, что длина углеродной цепи заместителя не превышает 6. Предпочтительные значения g составляют 1, 2 или 3. Предпочтительные значения s составляют 1, 2 или 3. В различных вариантах осуществления g равняется 1, s равняется 1; или g равняется 1, s равняется 2; или g равняется 1, s равняется 3; или g равняется 2, s равняется 1; g равняется 2, s равняется 2; или g равняется 2, s равняется 3; или g равняется 3, s равняется 1; или g равняется 3, s равняется 2, g равняется 3, s равняется 3. Таким образом, особенно предпочтительные заместители включают метоксиметил и этоксиметил.

В одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения X^1 представляет собой N.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения X^1 представляет собой CR^1 , и R^1 предпочтительно выбран из группы, состоящей из водорода, циано, галогена, C_1 - C_3 -алкила, C_3 - C_4 -алкинила, C_1 - C_3 -алкокси, C_1 - C_3 -галогеналкила, C_1 - C_3 -галогеналкокси и C_1 - C_3 -тиоалкила. Более предпочтительно R^1 выбран из водорода, циано, хлора, фтора, метила, пропина, метокси, трифторметила, дифторметокси и тиометила. Еще более предпочтительно R^1 выбран из группы, состоящей из водорода, циано, фтора, хлора, метокси-, дифторметила и трифторметила. Наиболее предпочтительно R^1 представляет собой фтор.

Предпочтительно R^2 выбран из группы, состоящей из галогена, циано, C_1 - C_6 -алкила, C_1 - C_6 -галогеналкила, $C(O)OC_1$ - C_6 -алкила и фенила. Более предпочтительно R^2 представляет собой хлор, циано, метил, трифторметил, метокси, $-C(O)OCH_3$ или фенил.

В одной группе вариантов осуществления R^2 выбран из группы, состоящей из галогена, циано, нитро, C_1 - C_6 -алкила, C_1 - C_6 -галогеналкила, C_2 - C_6 -алкенила, C_2 - C_6 -алкинила, C_3 - C_6 -циклоалкила, $-C(O)OC_1$ - C_6 -алкила, $-S(O)_p(C_1$ - C_6 -алкила), C_1 - C_6 -алкокси и C_1 - C_6 -галогеналкокси, и предпочтительно представляет собой галоген, C_1 - C_6 -алкил или C_1 - C_6 -галогеналкил, более предпочтительно хлор, метил или трифторметил.

Если X^2 представляет собой O (т.е. если R^3 представляет собой $-C(O)OR^{12}$), то R^{12} предпочтительно выбран из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_6 -алкила, C_T -алкокси C_s -алкила, C_1 - C_6 -галогеналкила, C_T -алкокси C_s -галогеналкила, C_T -алкилтио C_s -алкила, C_2 - C_6 -алкенила, C_2 - C_6 -алкинила и $-(CR^aR^b)_qR^{11}$. В таких вариантах осуществления R^{12} предпочтительно представляет собой C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил,

C_1 - C_3 алкокси C_1 - C_3 алкил, C_1 - C_3 алкилтио C_1 - C_3 алкил или $CR^aR^bR^{11}_q$, где q равняется 0, 1 или 2, каждый из R^a и R^b представляет собой водород, и R^{11} представляет собой циано, C_3 - C_6 циклоалкил, 5- или 6-членный гетероцикл, содержащий 1 или 2 гетероатома, независимо выбранных из O и S, где указанный S находится в форме $S(O)_p$, или фенил, необязательно замещенный 1-3 R^8 .

В одной группе вариантов осуществления R^3 представляет собой $-C(O)OC_1$ - C_6 алкил, и предпочтительно выбран из группы, состоящей из $-C(O)O$ -этила, $-C(O)O$ -изопропила и $-C(O)O$ -трет-бутила.

Если X^2 представляет собой NR^{10} (т.е. если R^3 представляет собой $-C(O)NR^{10}R^{12}$), то предпочтительно, чтобы R^{10} представлял собой водород или C_1 - C_6 алкил (в частности метил), или чтобы он образовал 5-7-членную (предпочтительно 5-или 6-членную) кольцевую систему, необязательно содержащую 1-3 дополнительных гетероатома, независимо выбранных из S, O и N, либо в сочетании с R^4 и с атомами, к которым R^{10} и R^4 присоединены, либо в сочетании с R^{12} и с атомом азота, к которому R^{10} и R^{12} присоединены. В вариантах осуществления, в которых R^4 и R^{10} соединены, специалисту в данной области техники будет понятно, что кольцевая система может представлять собой замещенную кольцевую систему, содержащую заместитель при атоме азота группы NR^{10} , представляющий собой заместитель R^{12} . В таких вариантах осуществления предпочтительно, чтобы R^{12} представлял собой водород или C_1 - C_6 алкил; предпочтительно водород или C_1 - C_3 алкил; и более предпочтительно водород или метил.

В вариантах осуществления, в которых R^{10} и R^{12} вместе атомом азота, к которому они присоединены, образуют кольцевую систему, предпочтительно, чтобы указанная кольцевая система являлась 5- или 6-членной. Если кольцевая система является 5-членной, то она предпочтительно будет содержать 0 или 1 дополнительный гетероатом, независимо выбранный из O, N или S в форме $S(O)_p$. Более предпочтительно 1 дополнительный гетероатом будет представлять собой S в форме $S(O)_p$. Если кольцевая система является 6-членной, то она предпочтительно будет содержать 0 или 1 дополнительный гетероатом, независимо выбранный из O, N или S в форме $S(O)_p$. Более предпочтительно 1 дополнительный гетероатом будет представлять собой O или N.

Если R^{10} не образует кольцо ни с R^4 , ни с R^{12} , и представляет собой водород или C_1 - C_6 алкил (предпочтительно водород или метил), предпочтительно, чтобы R^{12} представлял собой C_1 - C_4 алкил, C_1 - C_3 алкокси, $-(CH_2)_3SCH_3$, C_1 - C_3 галогеналкил, C_3 - C_6 алкинил или $(CR^aR^b)_qR^{11}$. В таких вариантах осуществления, в которых R^{12} представляет собой $(CR^aR^b)_qR^{11}$, особенно предпочтительно, чтобы q равнялось 0 или 1. Дополнительно предпочтительно, чтобы R^{11} в таких вариантах осуществления представлял собой необязательно замещенную кольцевую систему, выбранную из группы, состоящей из C_3 - C_6 циклоалкила, изоксазолила, фенила, пиридила, пиримидинила, тетрагидропиранила и морфолинила, который, если замещен, замещен 1-3 независимыми R_8 .

Предпочтительно R^4 выбран из группы, состоящей из водорода, метила, этила, аллила, бут-2-ин-1-ила, $C(O)R^9$, где R^9 предпочтительно представляет собой C_1 - C_6 алкокси, и $-(CH_2)_qR^5$ где q равняется 1, и R^5 выбран из группы, состоящей из циклопропила, $-CO_2$ метила и фенила, необязательно замещенных 1-2 группами R^8 , где каждый R^8 независимо представляет собой C_1 - C_3 алкил или галоген (более предпочтительно в таких вариантах осуществления R^8 представляет собой метил или фтор). В одном варианте осуществления, в котором R^4 представляет собой $-(CH_2)_qR^5$, R^4 представляет собой группу $-CH_2$ -2,4-дифторфенила. В дополнительных вариантах осуществления, в которых R^4 представляет собой $-(CH_2)_qR^5$, R^4 представляет собой -этилциклопропил или этилдифторбензил.

В особенно предпочтительных вариантах осуществления R^4 выбран из группы, состоящей из водорода, метила и бутаоксикарбонила.

В альтернативном варианте осуществления настоящего изобретения R^4 и R^{10} вместе с атомами, к которым они присоединены, образуют 5-7-членную кольцевую систему, необязательно содержащую 1-3 гетероатома, независимо выбранных из S, O и N, как описано выше.

В одном конкретном варианте осуществления как R^6 , так и R^7 представляет собой водород. В другом варианте осуществления R^6 представляет собой водород, и R^7 представляет собой C_1 - C_6 алкил (например, метил или этил). В другом варианте осуществления как R^6 , так и R^7 представляет собой C_1 - C_6 алкил.

Предпочтительно R^9 представляет собой C_1 - C_6 алкил, предпочтительно этил, пропил (в частности изопропил) или бутил (в частности трет-бутил).

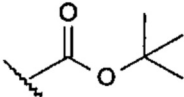
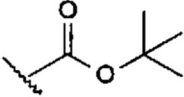
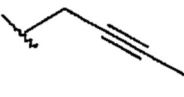
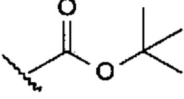
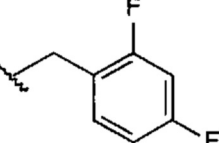
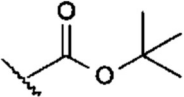
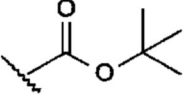
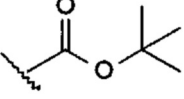
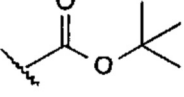
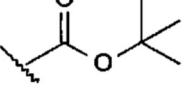
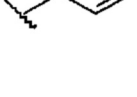
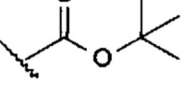
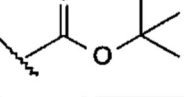
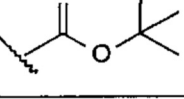
Предпочтительно R^{11} выбран из группы, состоящей из C_3 - C_6 циклоалкила, фенила, необязательно замещенного 1-3 R^8 , 5- или 6-членного незамещенного гетероарильного или 5- или 6-членного незамещенного гетероциклического кольца, и 5- или 6-членного гетероарильного или 5- или 6-членного гетероциклического кольца, каждое из которых замещено 1-3 R^8 . Если указанное фенильное, гетероциклическое или гетероарильное кольцо замещено, оно предпочтительно замещено 1 или 2 R^8 .

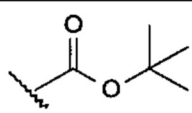
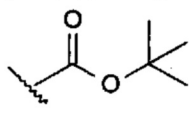
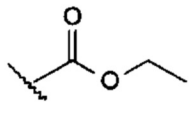
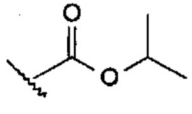
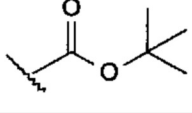
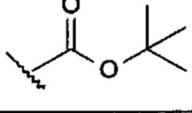
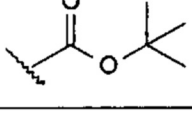
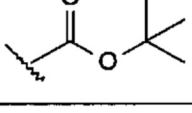
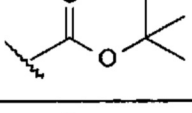
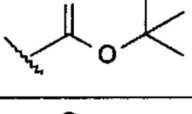
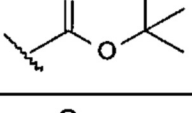
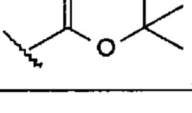
Предпочтительно каждый R^8 независимо выбран из галогена, C_1 - C_3 алкила или C_1 - C_3 галогеналкила. Более предпочтительно каждый R^8 независимо выбран из метила, этила, хлора или фтора, еще более предпочтительно из метила или хлора.

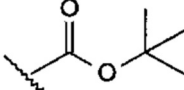
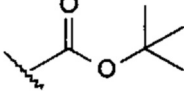
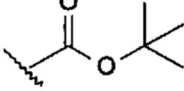
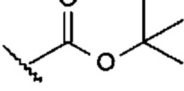
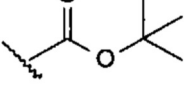
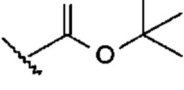
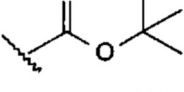
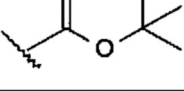
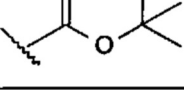
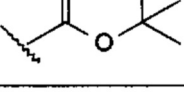
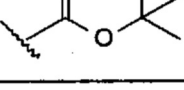
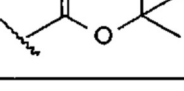
В одной группе вариантов осуществления R^{11} представляет собой циклопропил, циклобутил, цикlopентил, циклогексил, фенил или фенил, замещенный 1-3 R^8 .

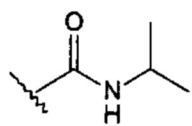
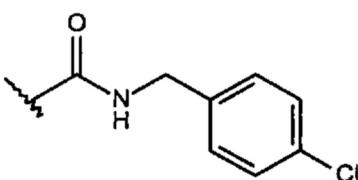
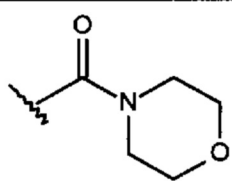
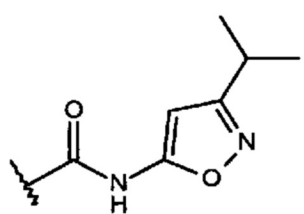
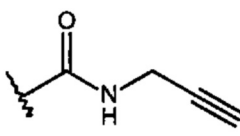
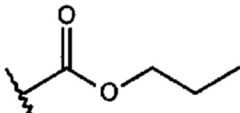
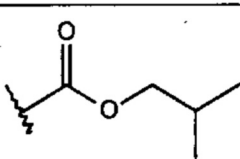
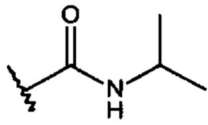
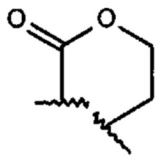
В таблице 1 ниже представлено 113 конкретных примеров гербицидных соединений формулы (I) для применения в соответствии с настоящим изобретением.

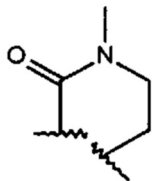
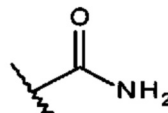
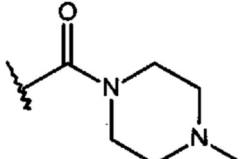
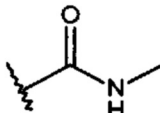
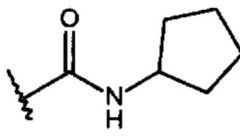
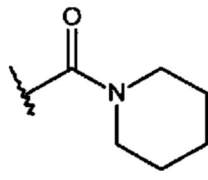
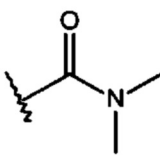
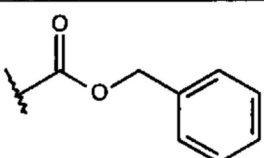
Таблица 1. Конкретные примеры соединений формулы (I). # рядом с элементом списка указывает на то, что соединение выделяли в виде TFA-соли.

№ элемента списка	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
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

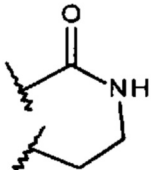
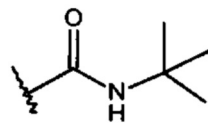
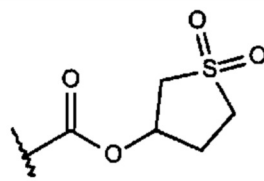
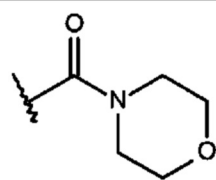
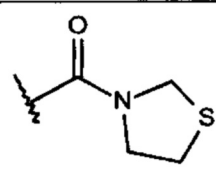
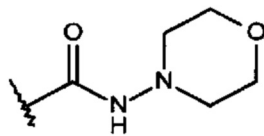
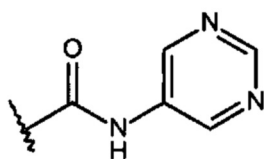
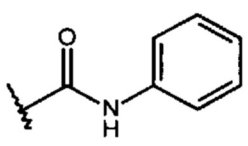
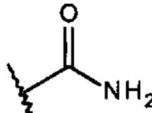
№ элемента списка	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B13 [#]	0	C- OCF ₂ H	CH ₃		H
B14	0	C-F	CF ₃		CH ₂ CH ₃
B15	0	C-F	CF ₃		H
B16	0	C-F	CF ₃		H
B17	0	C-CF ₃	CF ₃		CH ₃
B18	0	C-CH ₃	CF ₃		CH ₃
B19	0	C-F	CH ₃		H
B20	0	C-CN	CH ₃		H
B21	0	C- OCH ₃	CF ₃		CH ₃
B22	0	C-H	CF ₃		CH ₃
B23	0	C- OCH ₃	CH ₃		H
B24	0	C-CF ₃	CH ₃		H

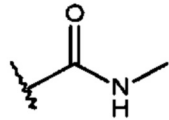
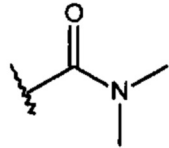
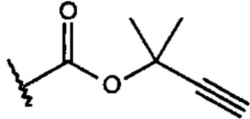
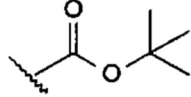
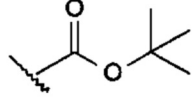
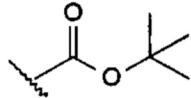
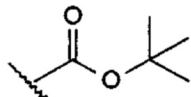
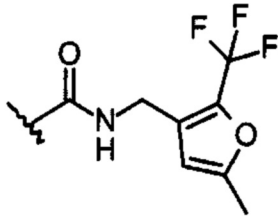
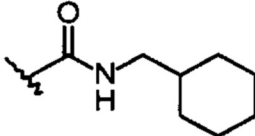
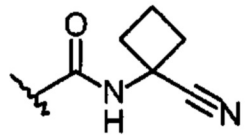
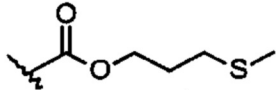
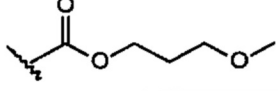
№ элемента списка	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B25	0	C-H	CH ₃		H
B26	0	N	CH ₃		CH ₃
B27	0	N	Cl		H
B28	0	N	CH ₃		H
B29	0	C-F	CF ₃		CH ₃
B30	0	C-F	CF ₃		H
B31	0	N	CF ₃		CH ₃
B32	0	N	CF ₃		H
B33	0	C-C≡C- CH ₃	CH ₃		H
B34	0	C-F	CN		H
B35	0	N	CF ₃		CH ₂ CH=CH ₂
B36	0	C- OCF ₃	CF ₃		H

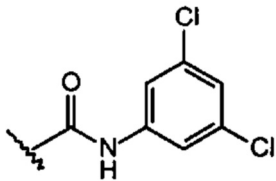
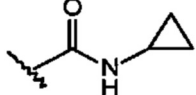
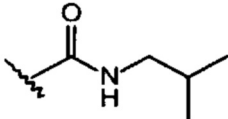
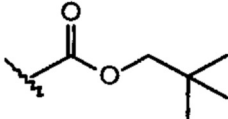
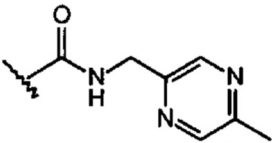
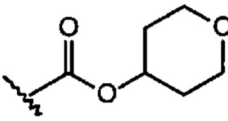
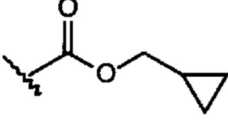
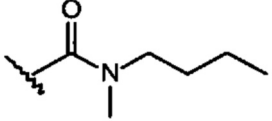
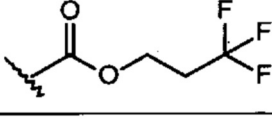
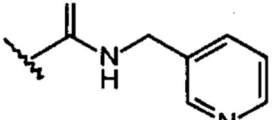
№ элемента списка	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
В37	0	C-F	CF ₃		H
В38	0	C-F	CF ₃		H
В39	0	C-F	CF ₃		H
В40	0	C-F	CF ₃		H
В41	0	C-F	CF ₃		H
В42	0	C-F	CF ₃		H
В43	0	C-F	CF ₃		H
В44	0	N	CF ₃		H
В45	0	C-F	CF ₃		

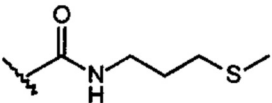
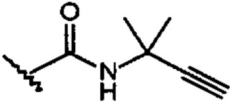
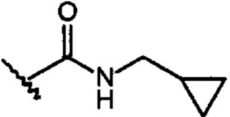
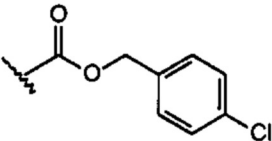
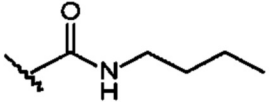
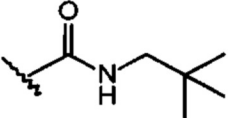
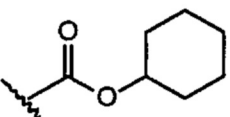
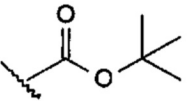
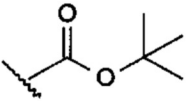
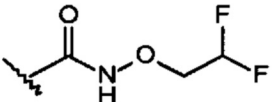
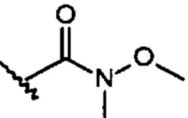
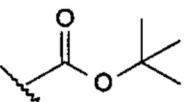
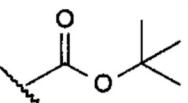
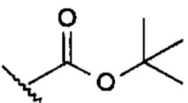
№ элемента списка	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B46	0	C-F	CF ₃		
B47	0	C-F	CF ₃		H
B48	0	C-F	CF ₃		H
B49	0	C-F	CF ₃		H
B50	0	C-F	CF ₃		H
B51	0	C-F	CF ₃		H
B52	0	C-F	CF ₃		H
B53	0	C-F	CF ₃		H

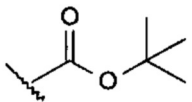
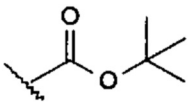
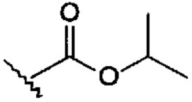
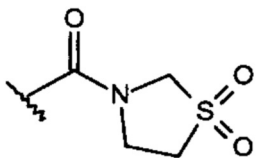
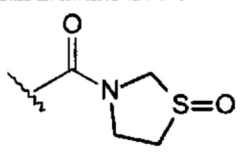
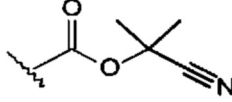
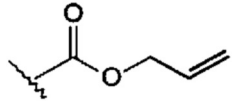
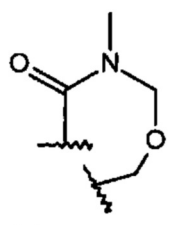
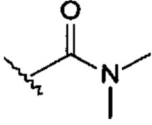
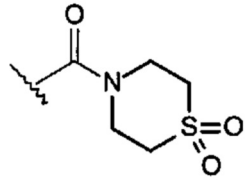
№ элемента списка	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B54	0	C-F	CF ₃		H
B55	0	N	CF ₃		H
B56	0	C-F	CF ₃		H
B57	0	C-F	CF ₃		H
B58	0	C-F	CF ₃		H
B59	0	C-F	CF ₃		H
B60	0	C-F	CF ₃		H
B61	0	C-F	CF ₃		H
B62	0	C-F	CF ₃		H
B63	0	C-F	CF ₃		H

№ элемента списка	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B64	0	C-F	CF ₃		
B65	0	C-F	CF ₃		H
B66	0	C-F	CF ₃		H
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

№ элемента списка	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B73	0	C-F	CF ₃		CH ₃
B74	0	C-F	CF ₃		CH ₃
B75	0	C-F	CF ₃		H
B76	0	C-F	CO ₂ C H ₃		
B77	0	C-F	CO ₂ C H 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

№ элемента списка	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B88	0	C-F	CF ₃		H
B89	0	C-F	CF ₃		H
B90	0	C-F	CF ₃		H
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

№ элемента списка	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B98	0	C-F	CF ₃		H
B102	0	C-F	CF ₃		H
B104	0	C-F	CF ₃		H
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		

№ элемента списка	n	X ₁	R ₂	R ₃	R ₄
B114	0	C-F	CN		
B115	0	C-F	CN		H
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

Соединения формулы (I) могут быть получены в соответствии со следующими схемами, на которых заместители X¹, X², R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R^a, R^b, n, p, q, r и s имеют (если явно не указано иное) определения, описанные выше в данном документе, с применением методик, известных специалисту в области органической химии. Общие способы получения соединений формулы (I) описаны ниже. Исходные материалы, применяемые для получения соединений по настоящему изобретению, можно приобрести у обычных коммерческих поставщиков или можно

получить с помощью известных способов. Исходные материалы, а также промежуточные продукты можно очищать перед использованием на следующей стадии с помощью известных из уровня техники методик, таких как хроматография, кристаллизация, перегонка и фильтрация.

5 Во всем тексте используются следующие типичные сокращения:

Ac=ацетил

каж.=кажущийся

BINAP=2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил

br.=широкий

10 ^tBu=трет-бутил

t-BuOH=трет-бутанол

d=дуплет

dd=двойной дуплет

Dba=дибензилиденацетон

15 DCM=дихлорметан

DMF=N,N-диметилформамид

DMSO=диметилсульфоксид

DPPA=дифенилфосфориазид

Et₃N=триэтиламин

20 Et₂O=диэтиловый эфир

EtOAc=этилацетат

EtOH=этанол

m=мультиплет

25 mCPBA=мета-хлорпербензойная кислота

Me=метил

MeOH=метанол

Ms=мезилат

Ph=фенил

30 q=квартет

к.т. или rt=комнатная температура

s=синглет

t=триплет

Tf=трифлат

35 TFA=трифторуксусная кислота

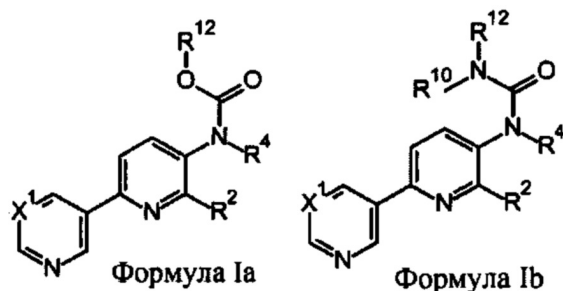
THF=тетрагидрофуран

TMS=тетраметилсилан

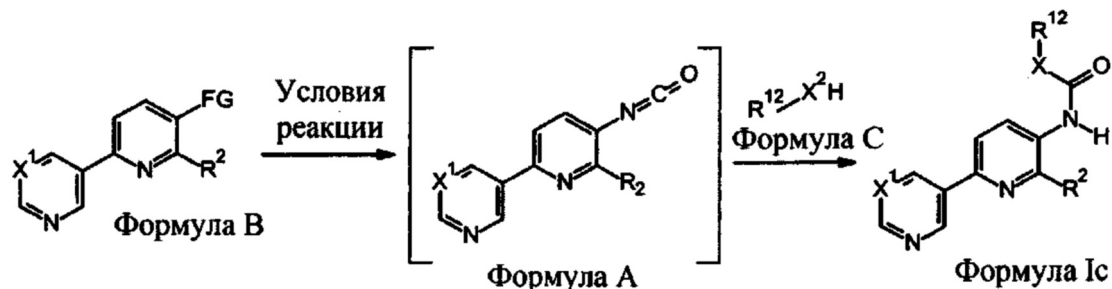
tr=время удерживания.

40 Способы получения соединений, например, соединения формулы (I) (которое необязательно может представлять собой его агрохимически приемлемую соль), описываются далее и представляют собой дополнительные аспекты настоящего изобретения.

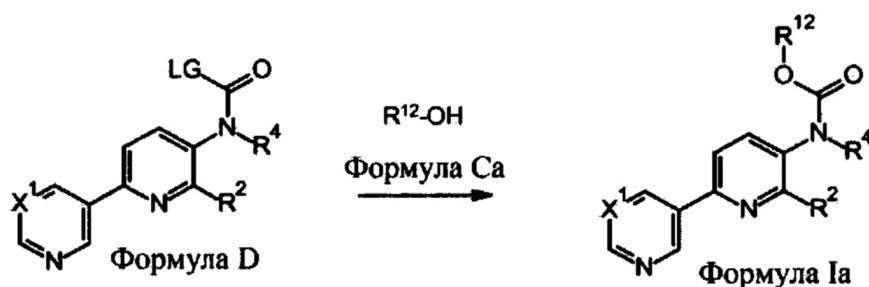
45



10 Соединения формулы Ia представляют собой соединения формулы I, где $X^2=O$,
соединения формулы Ib представляют собой соединения формулы I, где $X^2=NR^{10}$.

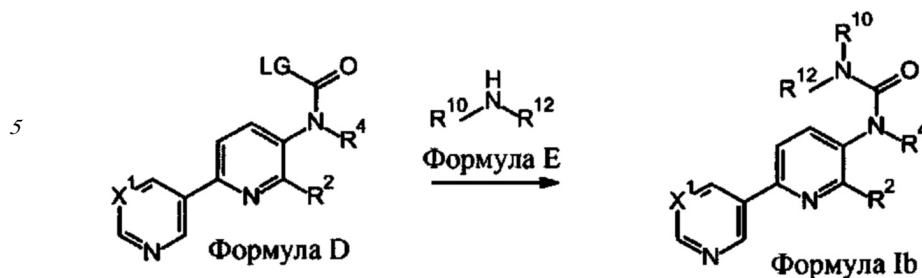


20 Соединение формулы Ic (соединение формулы I, где R^3 представляет собой водород)
может быть получено из соединения формулы A посредством осуществления реакции
с соединением формулы C, необязательно в присутствии подходящего основания и в
подходящем растворителе. Соединение формулы A (изоцианат) может быть получено
in situ из подходящего соединения формулы B (где FG представляет собой, например,
25 группу карбоновой кислоты) посредством осуществления реакции перегруппировки
Курциуса с подходящим реагентом, таким как дифенилфосфорилазид (см., например,
Nissan Chemical Industries Ltd JP 2014/208631). Другие способы образования изоцианата
in situ известны в литературе. В качестве альтернативы, изоцианат может быть получен
и выделен до осуществления реакции с соединением формулы C, опять же, способы
30 такой процедуры известны в литературе. Соединения формулы C являются коммерчески
доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в
литературе.



40 Соединение формулы Ia может быть получено из соединения формулы D (где LG
представляет собой подходящую уходящую группу, такую как Cl (см., например, М.С.
Fernandez et al, Bioorg. Med. Chem. Lett. (2012) 3056) или $p\text{-NO}_2\text{-фенол}$ (см., например,
Johnson&Johnson US 2006/281768)) посредством осуществления реакции с соединением
формулы Ca (соединением формулы C, где $X=O$), необязательно в присутствии
45 подходящего основания в подходящем растворителе. Подходящие основания включают
гидрид натрия, N-этил-N,N-диизопропиламин, пиридин, 4-диметиламинопиридин или
триэтиламин. Подходящие растворители могут включать CH_3CN , THF, DMSO или

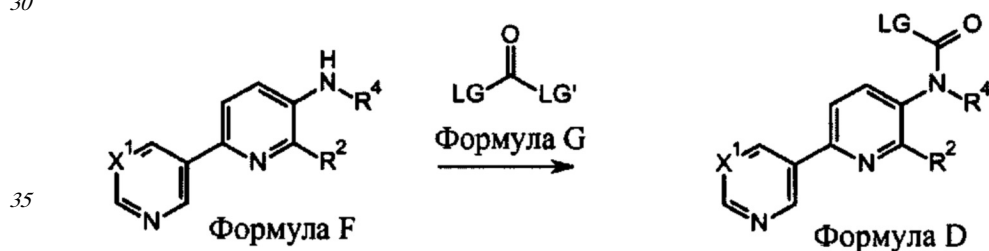
CH₂Cl₂.



10 Соединение формулы Ib может быть получено из соединения формулы D (где LG представляет собой подходящую уходящую группу, такую как Cl (см., например, Smithkline Beecham Corporation WO 2009/058921) или п-NO₂-фенол (см., например, Johnson&Johnson US 2006/281772)) посредством осуществления реакции с соединением формулы E, необязательно в присутствии подходящего основания в подходящем растворителе. Подходящие основания включают гидрид натрия, N-этил-N,N-диизопропиламин, пиридин, 4-диметиламинопиридин или триэтиламин. Подходящие растворители могут включать CH₃CN, THF, DMSO или CH₂Cl₂.

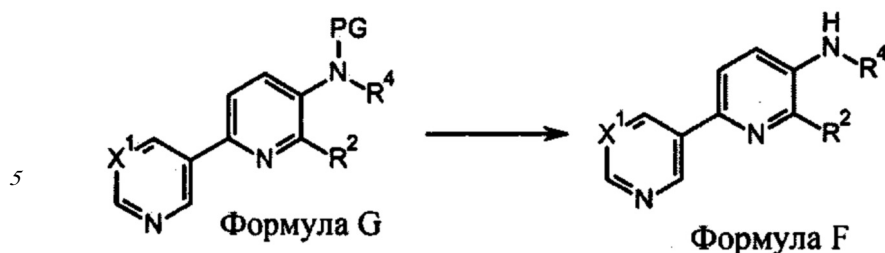


25 Соединение формулы Id (соединение формулы I, где n=1) может быть получено из соединения формулы I (где n=0) посредством осуществления реакции с подходящим окислителем в подходящем растворителе. Подходящие окислители могут включать 3-хлорпербензойную кислоту (см., например, UCB Pharma WO 2012032334). Подходящие растворители могут включать DCM.



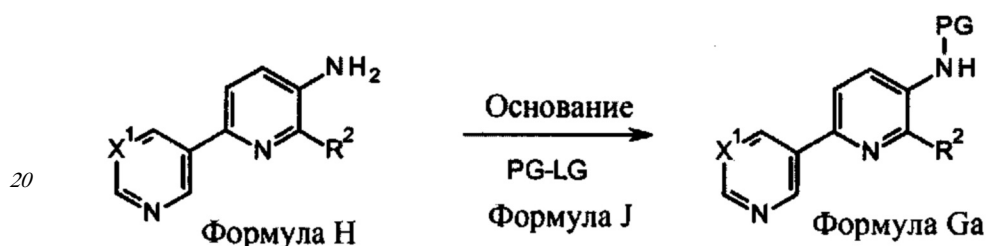
35 Соединение формулы D может быть получено из соединения формулы F посредством осуществления реакции с соединением формулы G (где LG' представляет собой подходящую уходящую группу, такую как Cl (см., например, Smithkline Beecham Corporation WO 2009/058921)), необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие основания могут включать пиридин. Подходящие растворители могут включать CH₂Cl₂.

45



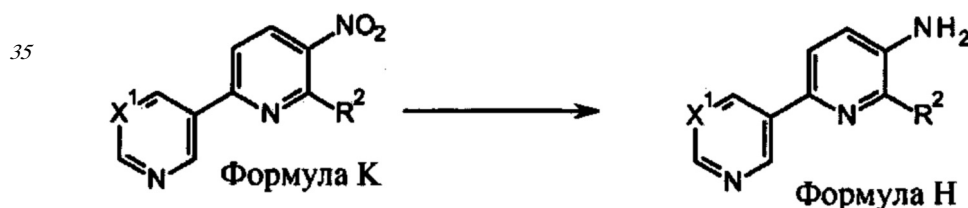
Соединение формулы F может быть получено из соединения формулы G (где PG представляет собой подходящую защитную группу, такую как трет-бутоксикарбонил) посредством осуществления реакции снятия защитной группы с применением подходящего реагента в подходящем растворителе. Подходящие реагенты для удаления трет-бутоксикарбонильной группы включают трифторуксусную кислоту (см., например, Hoffmann La Roche US 2006/183754) или хлористоводородную кислоту (см., например, Fujisawa Pharmaceutical Co. Ltd. WO 2004/022540). Подходящие растворители могут

15



Соединение формулы Ga (соединение формулы G, где R⁴ представляет собой H, и где PG представляет собой подходящую защитную группу, такую как трет-бутоксикарбонил), может быть получено из соединения формулы H, посредством осуществления реакции с соединением формулы J (где LG представляет собой подходящую уходящую группу, такую как O^tBu), необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящее соединение формулы J может включать ди-трет-бутилдикарбонат (см., например, Incyte Corporation US 2015/175604). Подходящие основания могут включать гексаметилдисилазид лития. Подходящие растворители могут включать THF. Соединения формулы J являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.

30



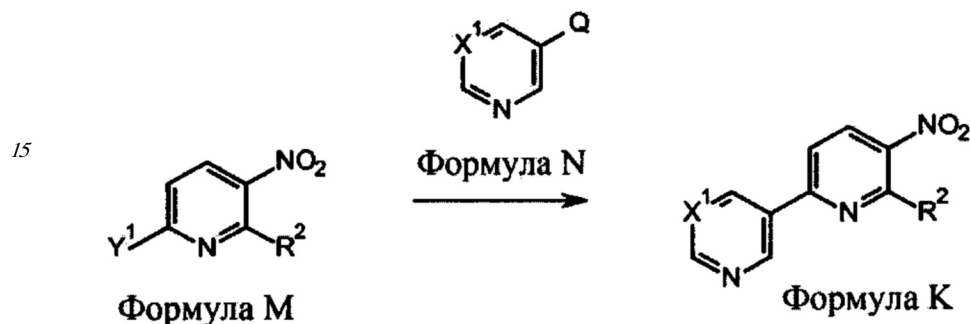
Соединение формулы H может быть получено из соединения формулы K посредством осуществления реакции восстановления, необязательно в присутствии подходящего катализатора и/или с применением подходящего восстановителя в подходящем растворителе. Подходящие катализаторы включают палладий на древесном угле (см., например, Z. Gao et al, Bioorg. Med. Chem. Lett. (2013) 6269), никель Ренея (см., например, Millenium Pharmaceuticals Ltd WO 2010/065134). Подходящие восстановители включают газообразный водород, Fe/HCl (см., например, A. Gangee et al, J. Med. Chem. (1998) 4533), SnCl₂ (см., например, Pharmacia and Upjohn Company WO 2004/099201). Подходящие растворители включают этанол, метанол, этилацетат или воду.

40

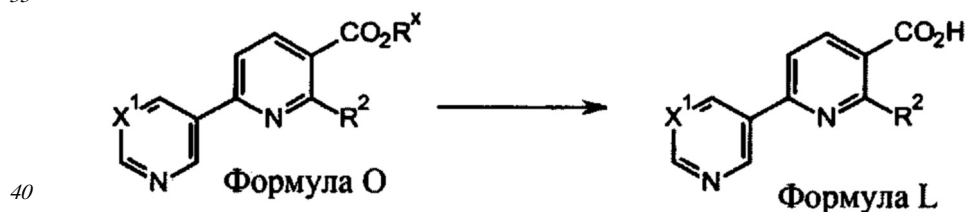
45



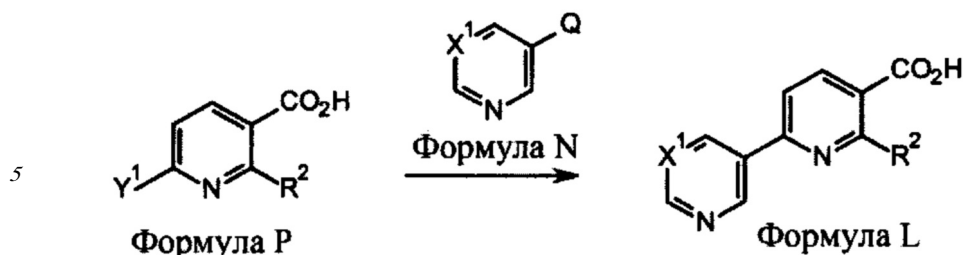
В альтернативном подходе соединение формулы H может быть получено из соединения формулы L посредством осуществления реакции перегруппировки Курциуса с применением подходящего реагента в подходящем растворителе. Подходящие
10 реагенты включают DPPA (см., например, Takeda Pharmaceutical Company Ltd WO 2008/156757), и подходящие растворители включают DMF или толуол.



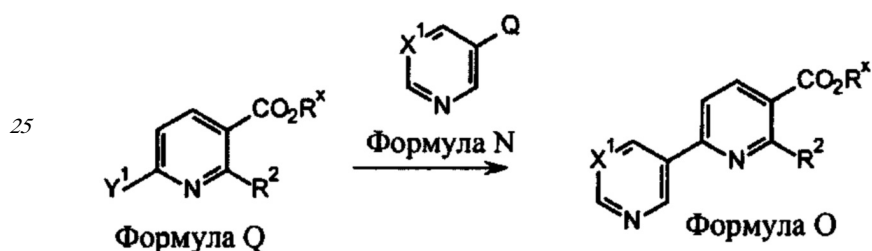
20 Соединение формулы K может быть получено из соединения формулы M (где Y¹ представляет собой подходящий галоген, такой как Cl, Br или I, или подходящий псевдогалоген, такой как OTf) посредством осуществления реакции кросс-сочетания с соединением формулы N (где Q представляет собой подходящую группу для сочетания, такую как -B(OH)₂, или -B(OR)₂, или -SnR₃) в присутствии подходящего катализатора, необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие катализаторы могут включать Pd(PPh₃)₄ (см., например, A. P. Johnson et al, ACS Med. Chem. Lett. (2011) 729) или [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен] дихлорпалладий(II) (см., например, Laboratorios Almirall, WO 2009/021696). Подходящие
30 основания могут включать K₂CO₃, Na₂CO₃, Cs₂CO₃, K₃PO₄ или CsF. Подходящие растворители могут включать диметиловый эфир этиленгликоля, ацетонитрил, DMF, этанол, 1,4-диоксан, тетрагидрофуран и/или воду. Соединения формулы M и формулы N являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.



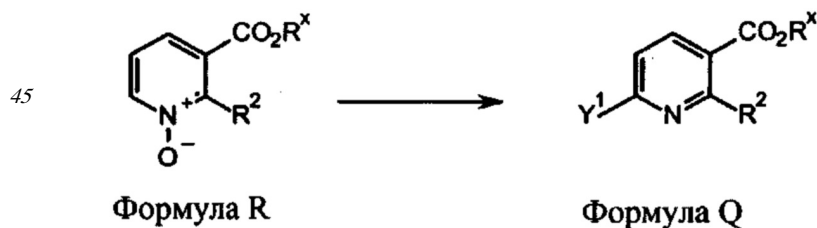
Соединение формулы L может быть получено из соединения формулы O (где Rˣ представляет собой C₁-₆алкил) посредством осуществления реакции гидролиза в присутствии подходящего реагента в подходящем растворителе. Подходящие реагенты
45 включают NaOH (см., например, F. Giordanetto et al, Bioorg. Med. Chem. Lett (2014), 2963), LiOH (см., например, AstraZeneca AB, WO 2006/073361) или KOH (см., например, Kowa Co. Ltd EP 1627875). Подходящие растворители включают H₂O, THF, MeOH или EtOH или их смеси.



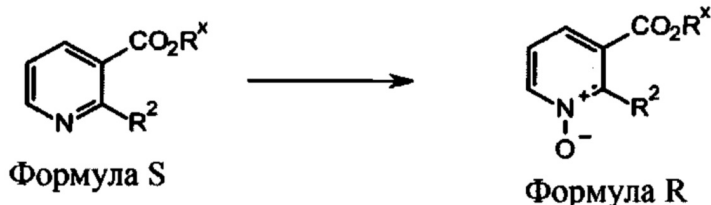
В альтернативном подходе соединение формулы L может быть получено из соединения формулы Р (где Y^1 представляет собой подходящий галоген, такой как Cl или Br) посредством осуществления реакции кросс-сочетания с соединением формулы N (где Q представляет собой подходящую группу для сочетания, такую как $-B(OH)_2$, или $-B(OR)_2$, или $-SnR_3$) в присутствии подходящего катализатора, необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие катализаторы могут включать $Pd(PPh_3)_4$ (см., например, Pfizer Limited WO 2009/153720) или [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладий(II) (см., например, AstraZeneca AB, WO 2009/075160). Подходящие основания могут включать K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CS_2CO_3 , K_3PO_4 или CsF. Подходящие растворители могут включать диметилловый эфир этиленгликоля, ацетонитрил, DMF, этанол, 1,4-диоксан, тетрагидрофуран и/или воду. Соединения формулы Е являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.



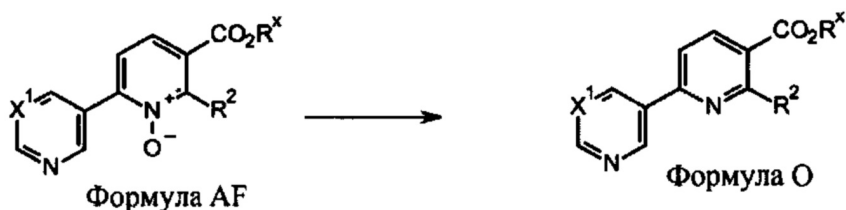
Соединение формулы О может быть получено из соединения формулы Q (где Y^1 представляет собой подходящий галоген, такой как Cl или Br) посредством осуществления реакции кросс-сочетания с соединением формулы N (где Q представляет собой подходящую группу для сочетания, такую как $-B(OH)_2$, или $-B(OR)_2$, или $-SnR_3$) в присутствии подходящего катализатора, необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие катализаторы могут включать $Pd(PPh_3)_4$ (см., например, Pfizer Limited WO 2009/153720) или [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладий(II) (см., например, Cytokinetics Incorporated WO 2008/016643). Подходящие основания могут включать K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CS_2CO_3 , K_3PO_4 или CsF. Подходящие растворители могут включать диметилловый эфир этиленгликоля, ацетонитрил, DMF, этанол, 1,4-диоксан, тетрагидрофуран и/или воду. Соединения формулы Е являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.



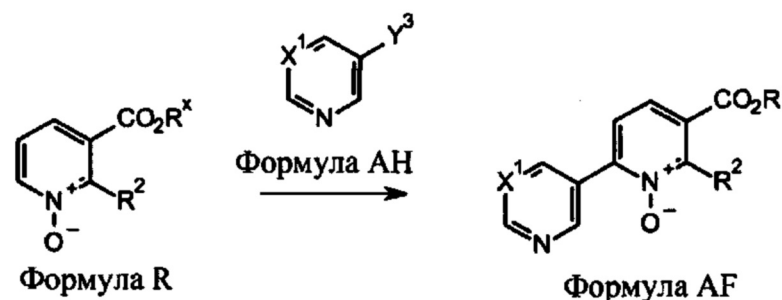
Соединение формулы Q (где Y^1 представляет собой подходящий галоген, такой как Br или Cl) может быть получено из соединения формулы R посредством осуществления реакции галогенирования с применением подходящего реагента, необязательно в подходящем растворителе. Подходящие реагенты могут включать $POCl_3$ (см., например, Takeda Pharmaceutical Co. Ltd. US 2011/152273). Подходящие растворители могут включать DCM или DCE.



Соединение формулы R может быть получено из соединения формулы S посредством осуществления реакции окисления с применением подходящего окисляющего реагента в подходящем растворителе. Подходящие окислители могут включать 3-хлорпербензойную кислоту (см., например, Trius Therapeutics Inc. US 2012/023875) или комплекс пероксигидрата мочевины/трифторуксусный ангидрид (см. Takeda Pharmaceutical Co. Ltd. US 2011/152273). Подходящие растворители включают DCM или ацетонитрил. Соединения формулы Q являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.

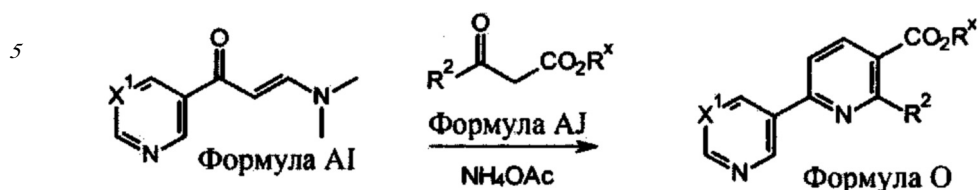


В еще одном дополнительном альтернативном подходе соединение формулы O может быть получено из соединения формулы AF посредством осуществления реакции восстановления с применением подходящего восстановителя, необязательно в подходящем растворителе. Подходящие восстановители включают хлорид индия/аммония (см., например, J.S. Yadav et al, Tet. Lett (2000), 2663) или хлорид цинка/аммония. Подходящие растворители могут включать MeOH, THF или воду, или их комбинации.

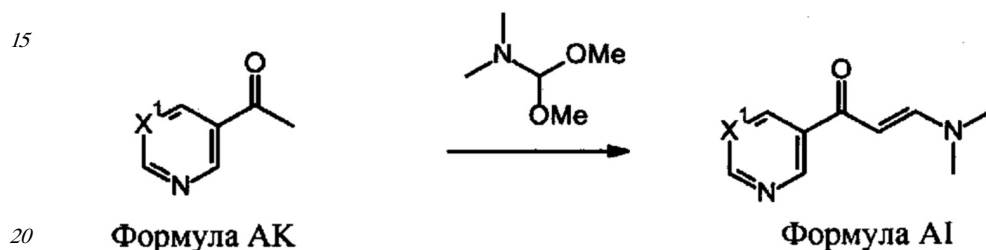


Соединение формулы AF может быть получено из соединения формулы R посредством осуществления реакции кросс-сочетания с соединением формулы AN (где Y^3 представляет собой подходящий галоген, такой как Cl, Br или I, или подходящий псевдогалоген, такой как OTf) в присутствии подходящего катализатора, необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие катализаторы включают $Pd(OAc)_2$ /тетрафторборонат три(трет-бутил)фосфония (см., например, F. Glorius et al, JACS (2013) 12204). Подходящее основание представляет собой

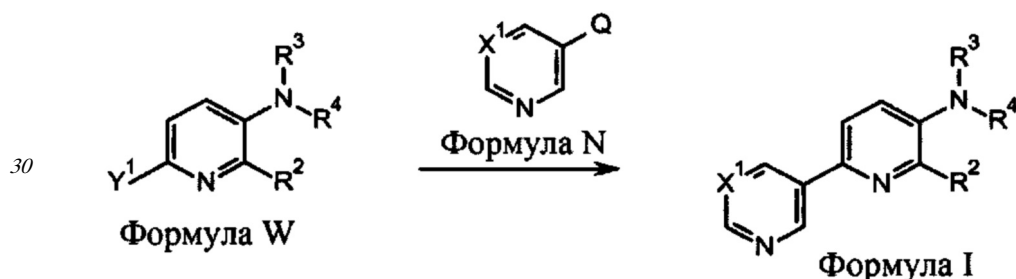
K_2CO_3 . Подходящий растворитель представляет собой толуол. Соединения формулы АН являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.



10 В еще одном дополнительном альтернативном подходе соединения формулы O могут быть получены из соединений формулы AI посредством осуществления реакции с соединениями формулы AJ в присутствии ацетата аммония (см., например, F. Hoffmann-La Roche WO 2008/034579). Соединения формулы AJ являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.

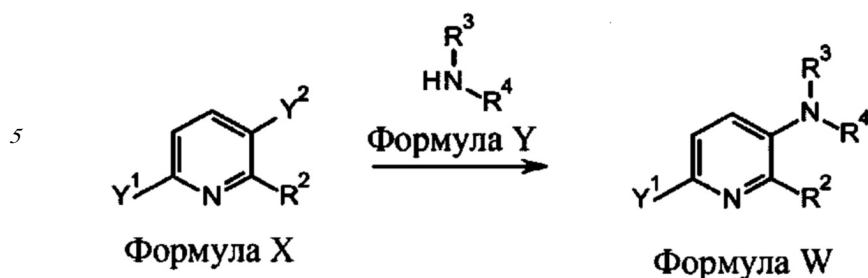


20 Соединения формулы AI могут быть получены из соединений формулы АК посредством осуществления реакции с диметилацеталем диметилформамида (см., например, F. Hoffmann-La Roche WO 2008/034579). Соединения формулы АК являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.

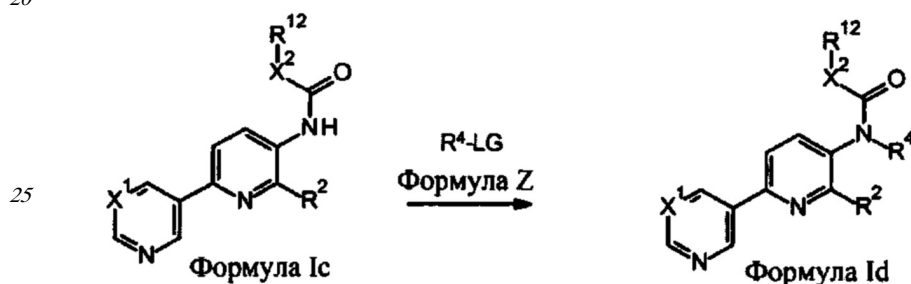


35 В дополнительном альтернативном подходе соединение формулы I может быть получено из соединения формулы W (где Y^1 представляет собой подходящий галоген, такой как Cl, Br или I, или подходящий псевдогалоген, такой как OTf) посредством осуществления реакции кросс-сочетания с соединением формулы N (где Q представляет собой подходящую группу для сочетания, такую как $-B(OH)_2$, или $-B(OR)_2$, или $-SnR_3$) в присутствии подходящего катализатора, необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие катализаторы могут включать $Pd(PPh_3)_4$ (см., например, Vertex Pharmaceuticals Ltd. WO 2011087776 или S. M. Bromidge et al, J. Med. Chem. (2000) 1123), $Pd_2Cl_2(PPh_3)_2$ (см., например, Abbott Laboratories US 2012245124), [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладий(II) (см., например, Dow Agro Sciences US 2013005574). Подходящие основания могут включать K_2CO_3 или CsF. Подходящие растворители могут включать диметиловый эфир этиленгликоля, ацетонитрил, DMF, этанол, 1,4-диоксан и/или воду. Соединения формулы N являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко

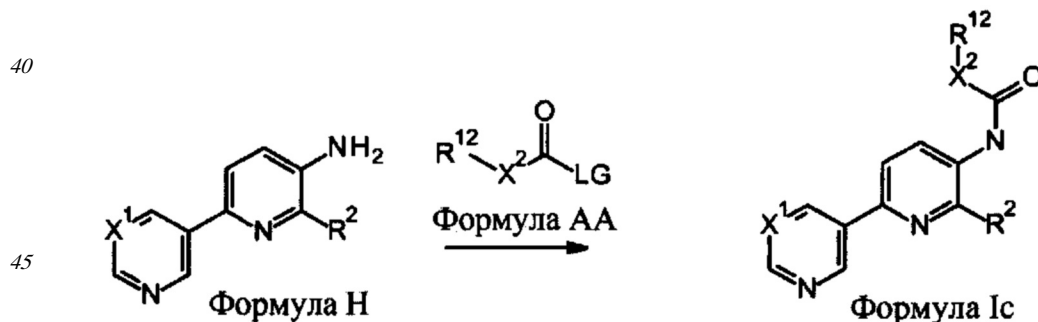
известных в литературе.



10 Соединение формулы W может быть получено из соединения формулы X (где Y² представляет собой подходящий галоген, такой как Br или I) посредством осуществления реакции с соединением формулы Y, необязательно в присутствии подходящего катализатора, и необязательно в присутствии подходящего основания, и в подходящем растворителе. Подходящие системы катализатор/лиганд включают Pd₂dba₃/BINAP (см.,
15 например, Y-Q. Long et al, Org. and Biomol. Chem. (2012) 1239). Подходящие основания включают NaO^tBu. Подходящие растворители включают соединения на основе толуола или тетрагидрофурана формулы Y и формулы X, которые являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.

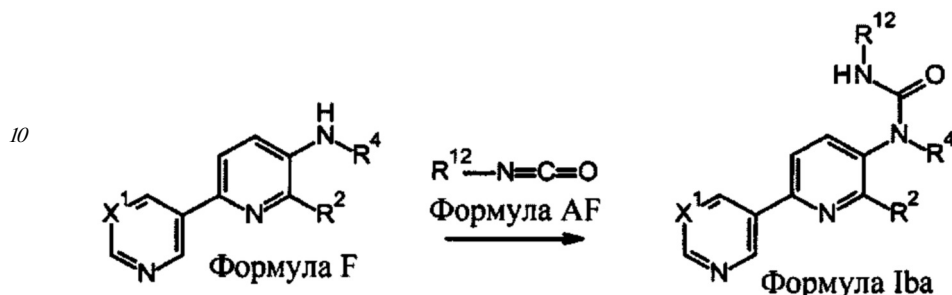


В дополнительном альтернативном подходе соединение формулы Id (соединение формулы I, где R⁴ не является водородом) может быть получено из соединения формулы 1 с (соединение формулы I, где R⁴ представляет собой водород) посредством осуществления реакции алкилирования с соединением формулы Z в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие основания могут включать гидрид натрия (см., например, Smithkline Beecham Corporation WO 2007/019098)
35 или гексаметилдисилазид натрия (см., например, Gilead Sciences Inc. US 2010/022508). Подходящие растворители могут включать THF и/или DMF. Соединения формулы Z являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.

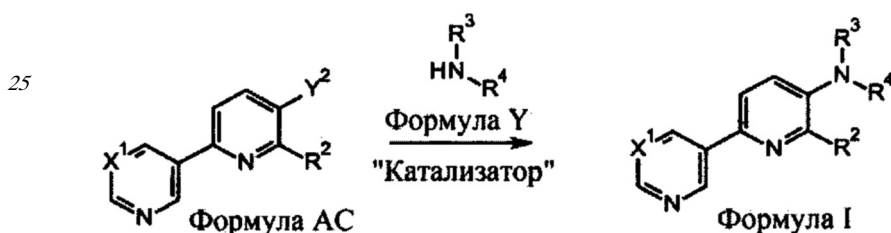


Соединение формулы Ic может быть получено из соединения формулы H посредством осуществления реакции ацилирования с соединением формулы AA (где LG = подходящая

уходящая группа, такая как Cl), необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие основания могут включать NaOH (см., например, Array Biopharma Inc. WO 2014/078408) или пиридин (см., например, Incyte Corporation US 2014/200216). Подходящие растворители могут включать ацетон, THF, EtOAc и/или воду. Соединения формулы AA являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.

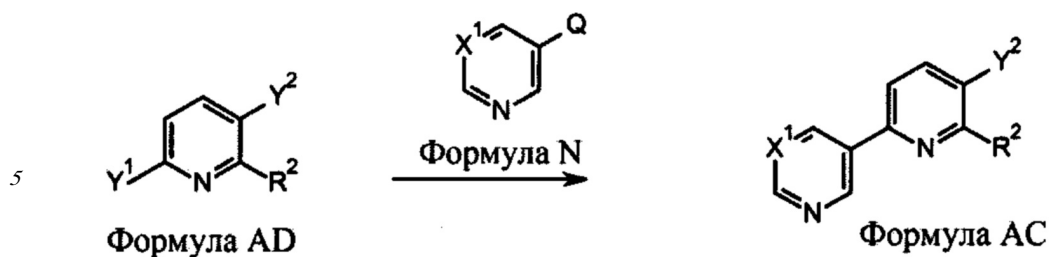


15 В альтернативном подходе соединение формулы Iba (соединение формулы Ib, где R⁹ представляет собой водород) может быть получено из соединения формулы F посредством осуществления реакции с соединением формулы AF, необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие основания могут включать триэтиламин или пиридин. Подходящие растворители могут включать дихлорметан, толуол или тетрагидрофуран. Соединения формулы AF являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.

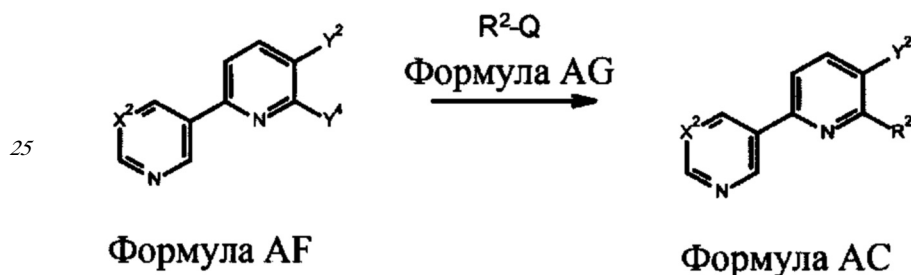


30 В еще одном дополнительном альтернативном подходе соединение формулы I может быть получено из соединения формулы AC (где Y² представляет собой подходящий галоген, такой как Cl, Br или I, или подходящий псевдогалоген, такой как OTf) посредством осуществления реакции кросс-сочетания с соединением формулы Y в присутствии подходящего катализатора/лиганда, необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие комбинации катализатор/лиганд могут включать трис-(дифенилиденацетон)дипалладий/9,9-диметил-4,5-бис(дифенилфосфино)ксантен (XantPhos) (см., например, F. Hoffmann-La Roche WO 2011/154327), Pd(OAc)₂/2-(дициклогексилфосфино)-2',4',6'-триизопропил-1,1'-бифенил (см., например, D. Zou et al, Tet. Lett. (2010) 4445) или йодид меди(I)/1,2-диаминоциклогексан (см., например, Novartis AG WO 2015/059668). Подходящие основания включают Cs₂CO₃ или K₃PO₄. Подходящие растворители включают 1,4-диоксан. Соединения формулы Y и формулы AC являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.

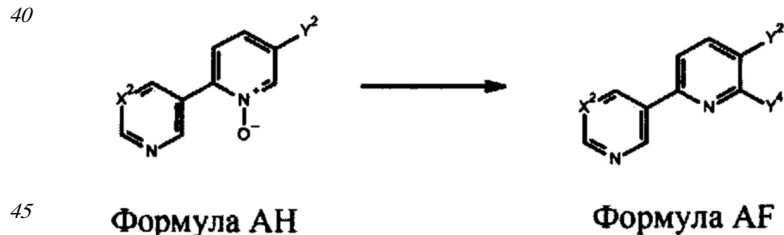
45



Соединение формулы AC может быть получено из соединения формулы AD (где Y^1 представляет собой подходящий галоген, такой как Cl или Br) посредством осуществления реакции кросс-сочетания с соединением формулы N (где Q представляет собой подходящую группу для сочетания, такую как $-B(OH)_2$, или $-B(OR)_2$, или $-SnR_3$) в присутствии подходящего катализатора, необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие катализаторы могут включать $Pd(PPh_3)_4$ (см., например, Vertex Pharmaceuticals Ltd. WO 2011087776), $Pd_2Cl_2(PPh_3)_2$ (см., например, Abbott Laboratories US 2012245124) или [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен] дихлорпалладий(II) (см., например, Dow Agro Sciences US 2013005574). Подходящие основания могут включать K_2CO_3 или CsF. Подходящие растворители могут включать диметилловый эфир этиленгликоля, ацетонитрил, DMF, этанол, 1,4-диоксан и/или воду. Соединения формулы AD и формулы N являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.

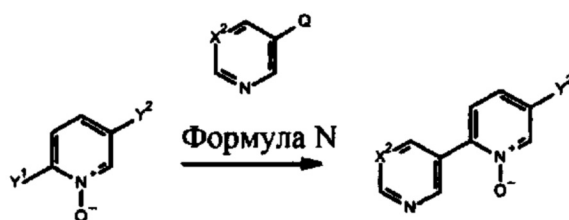


В альтернативном подходе соединение формулы AC может быть получено из соединения формулы AF (где Y^4 представляет собой подходящий галоген, такой как Cl) посредством осуществления реакции кросс-сочетания с соединением формулы AG (где Q представляет собой подходящую группу для сочетания, такую как $-B(OH)_2$ или $-B(OR)_2$) в присутствии подходящего катализатора (например, палладацикла XantPhos 4-го поколения), необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие основания могут включать K_2CO_3 . Подходящие растворители могут включать комбинации этанола, толуола и/или воды. Соединения формулы AG являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.



Соединение формулы AF (где Y^4 представляет собой подходящий галоген, такой как Cl) может быть получено из соединения формулы AN посредством осуществления

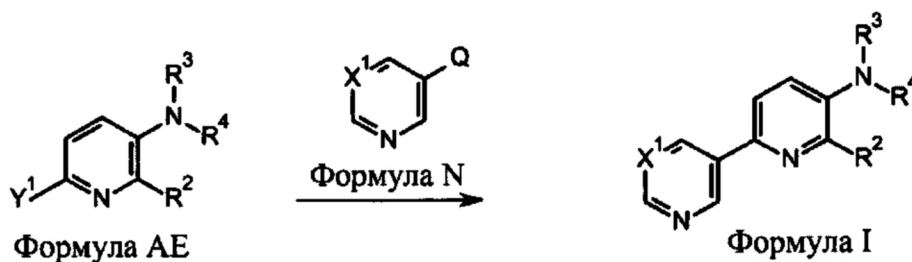
реакции галогенирования с применением подходящего реагента, необязательно в подходящем растворителе. Подходящие реагенты могут включать POCl_3 .



Формула AI

Формула AN

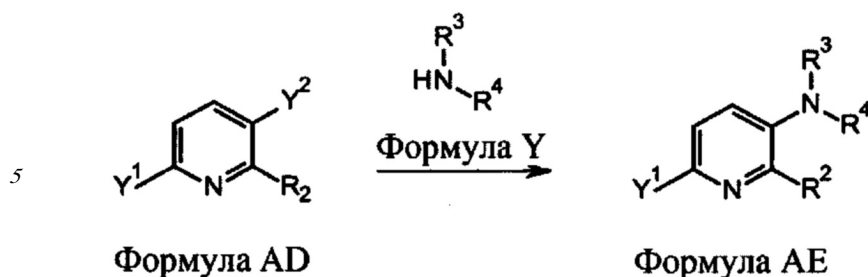
Соединение формулы AN может быть получено из соединения формулы AI (где Y^1 и Y^2 представляют собой подходящие галогены, такие как Cl) посредством осуществления реакции кросс-сочетания с соединением формулы N (где Q представляет собой подходящую группу для сочетания, такую как $-\text{B}(\text{OH})_2$ или $-\text{B}(\text{OR})_2$) в присутствии подходящего катализатора (например, палладацикла XantPhos 4-го поколения), необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие основания могут включать K_2CO_3 . Подходящие растворители могут включать комбинации этанола, толуола и/или воды. Соединения формулы AI и формулы N являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.



Формула AE

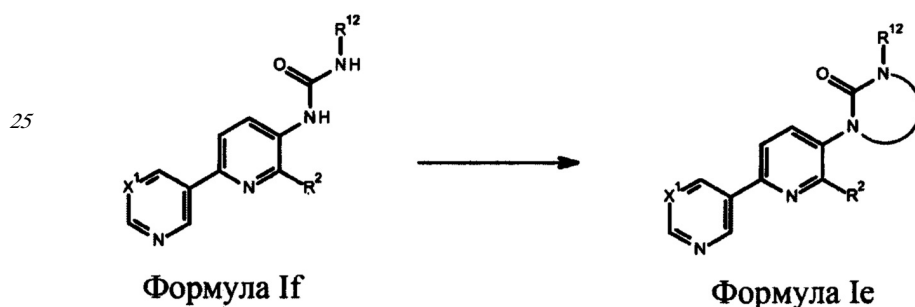
Формула I

В дополнительном альтернативном подходе соединение формулы I может быть получено из соединения формулы AE (где Y^1 представляет собой подходящий галоген, такой как Cl, Br или I, или подходящий псевдогалоген, такой как OTf) посредством осуществления реакции кросс-сочетания с соединением формулы N (где Q представляет собой подходящую группу для сочетания, такую как $-\text{B}(\text{OH})_2$, или $-\text{B}(\text{OR})_2$, или $-\text{SnR}_3$) в присутствии подходящего катализатора, необязательно в присутствии подходящего основания и в подходящем растворителе. Подходящие катализаторы могут включать $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (см., например, Vertex Pharmaceuticals Ltd. WO 2011087776 или S.M. Bromidge et al, J. Med. Chem. (2000) 1123), $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (см., например, Abbott Laboratories US 2012245124), [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]дихлорпалладий(II) (см., например, Dow Agro Sciences US 2013005574). Подходящие основания могут включать K_2CO_3 или CsF. Подходящие растворители могут включать диметиловый эфир этиленгликоля, ацетонитрил, DMF, этанол, 1,4-диоксан и/или воду. Соединения формулы N являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.



10 Соединение формулы AE может быть получено из соединения формулы AD (где Y² представляет собой подходящий галоген, такой как Br или I) посредством осуществления реакции с соединением формулы Y, необязательно в присутствии подходящего катализатора/лиганда, и необязательно в присутствии подходящего основания, и в подходящем растворителе. Подходящие комбинации катализатор/лиганд могут включать трис-(дибензилиденацетон)дипалладий/9,9-диметил-4,5-бис(дифенилфосфино)ксантен (XantPhos) (см., например, F. Hoffmann-La Roche WO 2011/154327), Pd(OAc)₂/2-(дициклогексилфосфино)-2',4',6',-триизопропил-1,1'-бифенил (см., например, D. Zou et al, Tet. Lett. (2010) 4445) или йодид меди(I)/1,2-диаминоциклогексан (см., например, Novartis AG WO 2015/059668). Подходящие основания включают Cs₂CO₃ или K₃PO₄. Подходящие растворители включают 1,4-диоксан. Соединения формулы Y и формулы AD являются коммерчески доступными или могут быть получены с помощью способов, широко известных в литературе.

20



Соединение формулы Ie (соединение формулы I, где R⁴ и R¹⁰ вместе с атомами азота, к которым они присоединены, образуют 5-, 6- или 7-членное кольцо, необязательно содержащее 1-3 дополнительных гетероатома, каждый из которых независимо выбран из O, N или S) может быть получено из соединения формулы If (соединение формулы I, где R⁴ и R¹⁰=H) посредством осуществления реакции циклизации с применением подходящего реагента, например, формальдегида (см., например, Nissan Chemical Industries US 2012/029187).

35

Соединения формулы (I), описанные в данном документе, можно применять в качестве гербицидов сами по себе, но обычно их составляют в гербицидные композиции с применением вспомогательных средств для составления, таких как носители, растворители и поверхностно-активные вещества (SFA). Таким образом, настоящее изобретение дополнительно предусматривает гербицидную композицию, содержащую гербицидное соединение, описанное в данном документе, и приемлемое с точки зрения сельского хозяйства вспомогательное средство для составления. Композиция может быть представлена в форме концентратов, которые разбавляют перед применением, хотя также можно получать готовые к применению композиции. Конечное разбавление обычно выполняют с помощью воды, но его также можно выполнять с использованием вместо воды или помимо воды, например, жидких удобрений, питательных

40

45

микроэлементов, биологических организмов, масла или растворителей.

Такие гербицидные композиции, как правило, содержат от 0,1 до 99% по весу, в частности, от 0,1 до 95% по весу соединений формулы (I) и от 1 до 99,9% по весу вспомогательного средства для составления, которое предпочтительно включает от 0 до 25% по весу поверхностно-активного вещества.

Композиции можно выбирать из множества типов составов, многие из которых известны из Руководства по разработке и применению спецификаций FAO в отношении препаратов для защиты растений (Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products), 5-е издание, 1999 г. Таковые включают распыляемые порошки (DP), растворимые порошки (SP), водорастворимые гранулы (SG), диспергируемые в воде гранулы (WG), смачиваемые порошки (WP), гранулы (GR) (с медленным или быстрым высвобождением), растворимые концентраты (SL), смешиваемые с маслом жидкости (OL), жидкости, применяемые в сверхнизком объеме (UL), эмульгируемые концентраты (EC), диспергируемые концентраты (DC), эмульсии (как "масло в воде" (EW), так и "вода в масле" (EO)), микроэмульсии (ME), суспензионные концентраты (SC), аэрозоли, капсульные суспензии (CS) и составы для обработки семян. Выбранный тип состава в любом случае будет зависеть от конкретного предусмотренного назначения, а также физических, химических и биологических свойств соединения формулы (I).

Распыляемые порошки (DP) можно получать посредством смешивания соединения формулы (I) с одним или несколькими твердыми разбавителями (например, природными глинами, каолином, пиррофиллитом, бентонитом, глиноземом, монтмориллонитом, кизельгуром, мелом, диатомовыми землями, фосфатами кальция, карбонатами кальция и магния, серой, известью, тонкодисперсными порошками, тальком и другими органическими и неорганическими твердыми носителями) и механического измельчения смеси в мелкий порошок.

Растворимые порошки (SP) можно получать посредством смешивания соединения формулы (I) с одной или несколькими водорастворимыми неорганическими солями (такими как бикарбонат натрия, карбонат натрия или сульфат магния) или с одним или несколькими водорастворимыми органическими твердыми веществами (такими как полисахарид) и необязательно с одним или несколькими смачивающими средствами, одним или несколькими диспергирующими средствами или смесью указанных средств для улучшения диспергируемости/растворимости в воде. Затем смесь измельчают до мелкодисперсного порошка. Подобные композиции можно также гранулировать с образованием водорастворимых гранул (SG).

Смачиваемые порошки (WP) можно получать посредством смешивания соединения формулы (I) с одним или несколькими твердыми разбавителями или носителями, одним или несколькими смачивающими средствами и предпочтительно одним или несколькими диспергирующими средствами, а также необязательно с одним или несколькими суспендирующими средствами для облегчения диспергирования в жидкостях. Затем смесь измельчают до мелкодисперсного порошка. Подобные композиции также можно гранулировать с образованием диспергируемых в воде гранул (WG).

Гранулы (GR) могут быть образованы либо посредством гранулирования смеси соединения формулы (I) и одного или нескольких порошкообразных твердых разбавителей или носителей, либо из предварительно образованных пустых гранул посредством абсорбции соединения формулы (I) (или его раствора в подходящем средстве) в пористом гранулированном материале (таком как пемза, аттапульгитовые глины, фуллерова земля, кизельгур, диатомовые земли или измельченные кукурузные

початки) или посредством адсорбции соединения формулы (I) (или его раствора в подходящем средстве) на твердом зернистом материале (таком как пески, силикаты, минеральные карбонаты, сульфаты или фосфаты) и высушивания в случае необходимости. Средства, которые обычно применяют для облегчения абсорбции или адсорбции, включают растворители (такие как алифатические и ароматические нефтяные растворители, спирты, простые эфиры, кетоны и сложные эфиры) и средства, способствующие прилипанию (такие как поливинилацетаты, поливиниловые спирты, декстрины, сахара и растительные масла). В гранулы также можно включать одну или несколько других добавок (например, эмульгирующее средство, смачивающее средство или диспергирующее средство).

Диспергируемые концентраты (DC) можно получать посредством растворения соединения формулы (I) в воде или органическом растворителе, таком как кетон, спирт или гликолевый эфир. Данные растворы могут содержать поверхностно-активное вещество (например, для улучшения разбавления водой или предотвращения кристаллизации в резервуаре опрыскивателя).

Эмульгируемые концентраты (EC) или эмульсии типа "масло в воде" (EW) можно получать посредством растворения соединения формулы (I) в органическом растворителе (необязательно содержащем одно или несколько смачивающих средств, одно или несколько эмульгирующих средств или смесь указанных средств). Подходящие органические растворители для применения в EC включают ароматические углеводороды (такие как алкилбензолы или алкилнафталины, например, SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 и SOLVESSO 200; причем SOLVESSO является зарегистрированной торговой маркой), кетоны (такие как циклогексанон или метилциклогексанон) и спирты (такие как бензиловый спирт, фурфуроловый спирт или бутанол), N-алкилпирролидоны (такие как N-метилпирролидон или N-октилпирролидон), диметиламины жирных кислот (такие как диметиламид C₈-C₁₀жирной кислоты) и хлорированные углеводороды. EC-продукт может самопроизвольно образовывать эмульсию при добавлении в воду с получением эмульсии, обладающей достаточной стабильностью, что позволяет наносить ее распылением с помощью подходящего оборудования.

Получение EW включает получение соединения формулы (I) либо в виде жидкости (если оно не является жидкостью при комнатной температуре, его можно расплавить при допустимой температуре, как правило, ниже 70°C), либо в растворе (посредством растворения его в соответствующем растворителе), а затем эмульгирование полученной жидкости или раствора в воде, содержащей одно или несколько SFA, с большим сдвиговым усилием с получением эмульсии. Подходящие растворители для применения в EW включают растительные масла, хлорированные углеводороды (такие как хлорбензолы), ароматические растворители (такие как алкилбензолы или алкилнафталины) и другие соответствующие органические растворители, которые характеризуются низкой растворимостью в воде.

Микроэмульсии (ME) можно получать посредством смешивания воды со смесью одного или нескольких растворителей с одним или несколькими SFA с самопроизвольным образованием термодинамически стабильного изотропного жидкого состава. Соединение формулы (I) изначально присутствует либо в воде, либо в смеси растворитель/SFA. Подходящие растворители для применения в ME включают растворители, описанные в данном документе выше для применения в EC или в EW. ME может представлять собой систему либо типа "масло в воде", либо типа "вода в масле" (при этом система может быть определена посредством измерений электрической проводимости) и может быть подходящей для смешивания водорастворимых и

маслорастворимых пестицидов в этом же составе. МЕ является подходящей для разбавления в воде, при этом она либо остается в виде микроэмульсии, либо образует обычную эмульсию типа "масло в воде".

Суспензионные концентраты (SC) могут содержать водные или неводные суспензии мелкоизмельченных нерастворимых твердых частиц соединения формулы (I). SC можно получать посредством размалывания в шаровой или бисерной мельнице твердого соединения формулы (I) в подходящей среде, необязательно с одним или несколькими диспергирующими средствами, с получением тонкодисперсной суспензии соединения. В композицию можно включать одно или несколько смачивающих средств, а также можно включать суспендирующее средство для снижения скорости оседания частиц. В качестве альтернативы, соединение формулы (I) можно подвергать сухому помолу и добавлять в воду, содержащую средства, описанные в данном документе выше, с получением требуемого конечного продукта.

Аэрозольные составы содержат соединение формулы (I) и подходящий газ-вытеснитель (например, н-бутан). Соединение формулы (I) также можно растворять или диспергировать в подходящей среде (например, в воде или в смешивающейся с водой жидкости, такой как н-пропанол) с получением композиций для применения в не находящихся под давлением насосах для опрыскивания с ручным управлением.

Капсульные суспензии (CS) можно получать аналогично получению составов EW, но с дополнительной стадией полимеризации с получением водной дисперсии капель масла, в которой каждая капля масла инкапсулируется полимерной оболочкой и содержит соединение формулы (I) и необязательно его носитель или разбавитель. Полимерную оболочку можно получать либо с помощью осуществления реакции межфазной поликонденсации, либо с помощью процедуры коацервации. Композиции могут обеспечивать контролируемое высвобождение соединения формулы (I), и их можно применять для обработки семян. Соединение формулы (I) также может быть составлено в биоразлагаемую полимерную матрицу для обеспечения медленного контролируемого высвобождения соединения.

Композиция может включать одну или несколько добавок для улучшения биологического действия композиции, например, посредством улучшения смачивания, удержания на поверхностях или распределения по поверхностям; устойчивости к смыванию дождем с обработанных поверхностей или же поглощения или подвижности соединения формулы (I). Такие добавки включают поверхностно-активные вещества (SFA), добавки для опрыскивания на основе масел, например, определенные минеральные масла или природные растительные масла (такие как соевое и рапсовое масло), и их смеси с другими биоусиливающими вспомогательными средствами (ингредиентами, которые могут способствовать действию соединения формулы (I) или модифицировать его).

Смачивающие средства, диспергирующие средства и эмульгирующие средства могут представлять собой SFA катионного, анионного, амфотерного или неионного типа.

Подходящие SFA катионного типа включают четвертичные соединения аммония (например, бромид цетилтриметиламмония), имидазолины и соли аминов.

Подходящие анионные SFA включают соли щелочных металлов жирных кислот, соли алифатических сложных моноэфиров серной кислоты (например, лаурилсульфат натрия), соли сульфонированных ароматических соединений (например, додецилбензолсульфонат натрия, додецилбензолсульфонат кальция, бутилнафталинсульфонат и смеси диизопропил- и триизопропилнафталинсульфонатов натрия), эфирсульфаты, эфирсульфаты спиртов (например, лаурет-3-сульфат натрия),

эфиркарбоксилаты (например, лаурет-3-карбоксилат натрия), сложные эфиры фосфорной кислоты (продукты реакции между одним или несколькими жирными спиртами и фосфорной кислотой (преимущественно сложные моноэфиры) или пентаоксидом фосфора (преимущественно сложные диэфиры), например, при реакции между лауриловым спиртом и тетрафосфорной кислотой; дополнительно эти продукты могут быть этоксилированы), сульфосукцинаматы, парафин- или олефинсульфонаты, таураты и лигносульфонаты.

Подходящие SFA амфотерного типа включают бетаины, пропионаты и глицинаты.

Подходящие SFA неионного типа включают продукты конденсации алкиленоксидов, таких как этиленоксид, пропиленоксид, бутиленоксид или их смеси, с жирными спиртами (такими как олеиловый спирт или цетиловый спирт) или с алкилфенолами (такими как октилфенол, нонилфенол или октилкрезол); неполные сложные эфиры, полученные из длинноцепочечных жирных кислот или ангидридов гексита; продукты конденсации указанных неполных сложных эфиров с этиленоксидом; блок-сополимеры (содержащие этиленоксид и пропиленоксид); алканоламида; сложные эфиры с простой структурой (например, сложные эфиры жирной кислоты и полиэтиленгликоля); аминоксиды (например, лаурилдиметиламиноксид) и лецитины.

Подходящие суспендирующие средства включают гидрофильные коллоиды (такие как полисахариды, поливинилпирролидон или карбоксиметилцеллюлоза натрия) и набухающие глины (такие как бентонит или аттапульгит).

Гербицидные композиции, описанные в данном документе, могут дополнительно содержать по меньшей мере один дополнительный пестицид. Например, соединения формулы (I) также можно применять в комбинации с другими гербицидами или регуляторами роста растений. В предпочтительном варианте осуществления дополнительным пестицидом является гербицид и/или антидот гербицида. Примерами таких смесей, в которых 'I' представляет соединение формулы (I), являются I + ацетохлор, I + ацифлуорфен, I + ацифлуорфен-натрий, I + аклонифен, I + акролеин, I + алахлор, I + аллоксидим, I + аметрин, I + амикарбазон, I + амидосульфурон, I + аминокипиралид, I + амитрол, I + анилофос, I + асулам, I + атразин, I + азафенидин, I + азимсульфурон, I + ВСПС, I + бефлубутамид, I + беназолин, I + бенкарбазон, I + бенфлуралин, I + бенфуресат, I + бенсульфурон, I + бенсульфурон-метил, I + бенсулид, I + бентазон, I + бензфендизон, I + бензобициклон, I + бензофенап, I + бициклопирон, I + бифенокс, I + биланафос, I + биспирибак, I + биспирибак-натрий, I + бура, I + бромацил, I + бромобутид, I + бромоксинил, I + бутахлор, I + бутамифос, I + бутралин, I + бутроксидам, I + бутилат, I + какадиловая кислота, I + хлорат кальция, I + кафенстрол, I + карбетамид, I + карфентразон, I + карфентразон-этил, I + хлорфлуренол, I + хлорфлуренол-метил, I + хлоридазон, I + хлоримурон, I + хлоримурон-этил, I + хлоруксусная кислота, I + хлоротолурон, I + хлорпрофам, I + хлорсульфурон, I + хлортал, I + хлортал-диметил, I + цинидон-этил, I + цинметилин, I + циносульфурон, I + цисанилид, I + клетодим, I + клодинафоп, I + клодинафоп-пропаргил, I + кломазон, I + кломепроп, I + клопиралид, I + клорансулам, I + клорансулам-метил, I + цианазин, 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 + дихлобензил, I + дихлорпроп, I + дихлорпроп-Р, I + диклофоп, I + диклофоп-метил, I + диклосулам, I + дифензокват, I + дифензокват метилсульфат, I + дифлуфеникан, I + дифлуфензопир, I + димефурон, I + димепиперат, I + диметаклор, I + диметаметрин, I + диметенамид, I + диметенамид-Р, I + диметипин, I + диметиларсиновая кислота, I + динитрамин, I + динотерб, I + дифенамид, I + дипропетрин, I + дикват, I + дикват дибромид, I + дитиопир, I + диурон,

I + эндотал, I + ЕРТС, I + эспрокарб, I + эталфлуралин, I + этаметсульфурон, I +
 этаметсульфурон-метил, I + этефон, I + этофумезат, I + этоксифен, I + этокисульфурон,
 I + этобензанид, I + феноксапроп-Р, I + феноксапроп-Р-этил, I + фентразамид, I + сульфат
 5 железа, I + флампроп-М, I + флазасульфурон, I + флорасулам, I + флуазифоп, I +
 флуазифоп-бутил, I + флуазифоп-Р, I + флуазифоп-Р-бутил, I + флуазолат, I +
 флукарбазон, I + флукарбазон-натрий, I + флуцетосульфурон, I + флухлоралин, I +
 флуфенацет, I + флуфенпир, I + флуфенпир-этил, I + флуметралин, I + флуметсулам, I +
 флумиклорак, I + флумиклорак-пентил, I + флумиоксазин, I + флумипропин, I +
 флуометурон, I + флуорогликофен, I + флуорогликофен-этил, I + флуоксапроп, I +
 10 флупоксам, I + флупропацил, I + флупропанат, I + флупирсульфурон, I +
 флупирсульфурон-метил-натрий, I + флуренол, I + флуридон, I + флурохлоридон, I +
 флуроксипир, I + флуртамон, I + флутиацет, I + флутиацет-метил, I + фомесафен, I +
 форамсульфурон, I + фосамин, I + глюфосинат, I + глюфосинат-аммоний, I + глифосат,
 I + галоксифен, I + галосульфурон, I + галосульфурон-метил, I + галоксифоп, I +
 15 галоксифоп-Р, I + гексазинон, I + имазаметабенз, I + имазаметабенз-метил, I + имазамокс,
 I + имазапик, I + имазапир, I + имазаквин, I + имазетапир, I + имазосульфурон, I +
 инданофан, I + индазифлам, I + йодметан, I + йодосульфурон, I + йодосульфурон-метил-
 натрий, I + иоксинил, I + изопротурон, I + изоурон, I + изоксабен, I + изоксахлортол, I +
 изоксафлутол, I + изоксапирифоп, I + карбутилат, I + лактофен, I + ленацил, I +
 20 линурон, I + мекопроп, I + мекопроп-Р, I + мефенацет, I + мефлуидид, I + мезосульфурон,
 I + мезосульфурон-метил, I + мезотрион, I + метам, I + метамифоп, I + метамитрон, I +
 метазахлор, I + метабензтиазурон, I + метазол, I + метиларсиновая кислота, I +
 метилдимрон, I + метилизотиоцианат, I + метолахлор, I + S-метолахлор, I + метосулам,
 I + метоксурон, I + метрибузин, I + метсульфурон, I + метсульфурон-метил, I + молинат,
 25 I + монолинурон, I + напроанилид, I + напропамид, I + напалам, I + небурон, I +
 никосульфурон, I + н-метилглифосат, I + нонановая кислота, I + норфлуразон, I +
 олеиновая кислота (жирные кислоты), I + орбенкарб, I + ортосульфамурон, I + оризалин,
 I + оксадиаргил, I + оксадиазон, I + оксасульфурон, I + оксацикломефон, I +
 оксифлуорфен, I + паракват, I + паракват дихлорид, I + пебулат, I + пендиметалин, I +
 30 пеноксулам, I + пентахлорфенол, I + пентанохлор, I + пентоксазон, I + петоксамид, I +
 фенмедифам, I + пиклорам, I + пиколинафен, I + пиноксаден, I + пиперофос, I +
 претилахлор, I + примисульфурон, I + примисульфурон-метил, I + продиамин, I +
 профоксидим, I + прогексадион-кальций, I + прометон, I + прометрин, I + пропахлор,
 I + пропанил, I + пропаквизафоп, I + пропазин, I + профам, I + пропизохлор, I +
 35 пропоксикарбазон, I + пропоксикарбазон-натрий, I + пропизамид, I + просульфокарб,
 I + просульфурон, I + пираклонил, I + пирафлуфен, I + пирафлуфен-этил, I +
 пирасульфотол, I + пиразолинат, I + пиразосульфурон, I + пиразосульфурон-этил, I +
 пиразоксифен, I + пирибензоксим, I + пирибутикарб, I + пиридафол, I + пиридат, I +
 пирифталид, I + пириминобак, I + пириминобак-метил, I + пиримисульфам, I +
 40 пиритиобак, I + пиритиобак-натрий, I + пироксасульфон, I + пироксулам, I + квинклорак,
 I + квинмерак, I + квинокламин, I + квизалофоп, I + квизалофоп-Р, I + римсульфурон,
 I + сафлуфенацил, I + сетоксидим, I + сидурон, I + симазин, I + симетрин, I + хлорат
 натрия, I + сулькотрион, I + сульфентразон, I + сульфометурон, I + сульфометурон-
 метил, I + сульфосат, I + сульфосульфурон, I + серная кислота, I + тебутиурон, I +
 45 тефурилтрион, I + темботрион, I + тепралоксидим, I + тербацил, I + тербуметон, I +
 тербутилазин, I + тербутрин, I + тенилхлор, I + тиазопир, I + тифенсульфурон, I +
 тиенкарбазон, I + тифенсульфурон-метил, I + тиобенкарб, I + топрамезон, I +
 тралкоксидим, I + триаллат, I + триасульфурон, I + триазифлам, I + трибенурон, I +

трибенурон-метил, I + триклопир, I + триэтазин, I + трифлорисульфурон, I + трифлорисульфурон-натрий, I + трифлуралин, I + трифлусульфурон, I + трифлусульфурон-метил, I + тригидрокситриазин, I + тринексапак-этил, I + тритосульфурон, I + сложный этиловый эфир [3-[2-хлор-4-фтор-5-(1-метил-6-трифторметил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-3-ил)феноксид]-2-пиридилокси]уксусной кислоты (CAS RN 353292-31-6). Соединения формулы (I) и/или композиции по настоящему изобретению также можно объединять с гербицидными соединениями, раскрытыми в WO 06/024820 и/или WO 07/096576.

Смешиваемые компоненты соединения формулы (I) могут также находиться в форме сложных эфиров или солей, упоминаемых, например, в The Pesticide Manual, Sixteenth Edition, British Crop Protection Council, 2012.

Соединение формулы (I) также можно применять в смесях с другими агрохимическими средствами, такими как фунгициды, нематоциды или инсектициды, примеры которых приведены в The Pesticide Manual (выше).

Соотношение в смеси соединения формулы (I) и смешиваемого компонента предпочтительно составляет от 1:100 до 1000:1.

Смеси преимущественно можно применять в упомянутых выше составах (в случае чего "активный ингредиент" относится к соответствующей смеси соединения формулы I со смешиваемым компонентом).

Соединения формулы (I), описанные в данном документе, можно также применять в комбинации с одним или несколькими антидотами. Аналогично, смеси соединения формулы (I), описанные в данном документе, с одним или несколькими дополнительными гербицидами также можно применять в комбинации с одним или несколькими антидотами. Антидотами могут быть AD 67 (MON 4660), беноксакор, клоквиносет-мексил, ципросульфамид (CAS RN 221667-31-8), дихлормид, фенхлоразол-этил, фенклорим, флуксофенил, фуриазол и соответствующий R-изомер, изоксадифен-этил, мефенпир-диэтил, оксабетринил, N-изопропил-4-(2-метоксибензоилсульфамоил)бензамид (CAS RN 221668-34-4). Другие возможные варианты включают соединения-антидоты, раскрытые, например, в EP0365484, например, N-(2-метоксибензоил)-4-[(метиламинокарбонил)амино]бензолсульфонамид. Особенно предпочтительными являются смеси соединения формулы I с ципросульфамидом, изоксадифен-этилом, клоквиносет-мексилом и/или N-(2-метоксибензоил)-4-[(метил-аминокарбонил)амино]бензолсульфонамидом.

Антидоты соединения формулы (I) могут также находиться в форме сложных эфиров или солей, упоминаемых, например, в The Pesticide Manual (выше). Ссылка на клоквиносет-мексил также относится к его соли лития, натрия, калия, кальция, магния, алюминия, железа, аммония, четвертичного аммония, сульфония или фосфония, как раскрыто в WO 02/34048, а ссылка на фенхлоразол-этил также относится к фенхлоразолу и т.д.

Предпочтительно соотношение в смеси соединения формулы (I) и антидота составляет от 100:1 до 1:10, в частности, от 20:1 до 1:1.

Смеси преимущественно можно применять в вышеупомянутых составах (в случае чего выражение "активный ингредиент" относится к соответствующей смеси соединения формулы (I) с антидотом).

Как описано выше, соединения формулы (I) и/или композиции, содержащие такие соединения, можно применять в способах контроля роста нежелательных растений и, в частности, в контроле роста нежелательных растений в культурах полезных растений. Таким образом, настоящее изобретение дополнительно предусматривает способ

избирательного контроля сорняков в месте произрастания культурных растений и сорняков, где способ предусматривает применение по отношению к месту произрастания достаточного для контроля сорняка количества соединения формулы (I) или композиции, описанной в данном документе. "Контроль" означает уничтожение, сокращение или замедление роста или предупреждение или сокращение прорастания. Обычно растениями, подлежащими контролю, являются нежелательные растения (сорняки). "Место произрастания" означает территорию, на которой растения произрастают или будут произрастать.

Нормы применения соединений формулы (I) могут варьировать в широких пределах и зависят от характера почвы, способа применения (до или после появления всходов; протравливание семян; внесение в борозду для семян; применение при беспашотной обработке и т.д.), культурного растения, сорняка(сорняков), который(которые) подлежит(подлежат) контролю, преобладающих климатических условий и других факторов, определяемых способом применения, временем применения и целевой сельскохозяйственной культурой. Соединения формулы I согласно настоящему изобретению обычно применяют при норме от 10 до 2000 г/га, в частности, от 50 до 1000 г/га.

Применение обычно осуществляют посредством распыления композиции, как правило, с помощью установленного на тракторе опрыскивателя для больших территорий, но также можно применять другие способы, такие как опыление (для порошков), капельный полив или орошение.

Полезные растения, по отношению к которым можно применять композицию согласно настоящему изобретению, включают сельскохозяйственные культуры, такие как зерновые, например, ячмень и пшеница, хлопчатник, масличный рапс, подсолнечник, маис, рис, соя, сахарная свекла, сахарный тростник и дерновой покров.

Культурные растения могут также включать деревья, такие как плодовые деревья, пальмовые деревья, кокосовые пальмы или другие орехи. Также включены вьющиеся растения, такие как виноград, плодовые кустарники, плодовые растения и овощи.

Следует понимать, что сельскохозяйственные культуры также включают те сельскохозяйственные культуры, которым придали выносливость к гербицидам или классам гербицидов (например, ALS-, GS-, EPSPS-, PPO-, ACCаза- и HPPD-ингибиторы) с помощью традиционных способов селекции или с помощью генетической инженерии. Примером сельскохозяйственной культуры, которой придали выносливость к имидазолинонам, например, имазамоксу, с помощью традиционных способов селекции, является сурепица (канола) Clearfield®. Примеры сельскохозяйственных культур, которым придали выносливость к гербицидам с помощью способов генетической инженерии, включают, например, устойчивые к глифосату и глюфосинату сорта маиса, коммерчески доступные под торговыми названиями RoundupReady® и LibertyLink®, а также культурное растение, которое сконструировано для сверхэкспрессии гомогентизатсоланезилтрансферазы, как изложено, например, в WO 2010/029311.

Под сельскохозяйственными культурами также следует понимать те, которым с помощью способов генетической инженерии была придана устойчивость к вредным насекомым, например, Bt-маис (устойчивый к мотыльку кукурузному), Bt-хлопчатник (устойчивый к долгоносику хлопковому), а также разновидности Bt-картофеля (устойчивые к колорадскому жуку). Примерами Bt-маиса являются гибриды маиса Bt 176 NK® (Syngenta Seeds). Токсин Bt представляет собой белок, который в природе образуют почвенные бактерии *Bacillus thuringiensis*. Примеры токсинов или трансгенных растений, способных синтезировать такие токсины, описаны в EP-A-451878, EP-A-

374753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 и EP-A-427529. Примерами трансгенных растений, содержащих один или несколько генов, кодирующих устойчивость к насекомым, и экспрессирующих один или несколько токсинов, являются KnockOut® (маис), Yield Gard® (маис), NuCOTIN33B® (хлопчатник), Bollgard® (хлопчатник), NewLeaf® (разновидности картофеля), NatureGard® и Protexcta®. Растительные культуры или их семенной материал могут быть устойчивыми к гербицидам и в то же время устойчивыми к поеданию насекомыми (трансгенные объекты с "пакетированными" генами). Например, семя может обладать способностью экспрессировать инсектицидный белок Cry3, в то же время будучи выносливым к глифосату.

Также следует понимать, что сельскохозяйственные культуры включают те, которые получены традиционными способами селекции или генетической инженерии и обладают так называемыми привнесенными признаками (например, улучшенной стабильностью при хранении, более высокой питательной ценностью и улучшенным вкусом).

Другие полезные растения включают газонную траву, например, на гольф-площадках, лужайках, в парках и на обочинах дороги или коммерчески выращиваемую для газона, и декоративные растения, такие как цветы или кустарники.

Композиции можно применять для контроля нежелательных растений (обобщенно "сорняков"). Сорняки, подлежащие контролю, включают как однодольные (например, травянистые) виды, например, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Lolium*, *Monochoria*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria* и *Sorghum*; так и двудольные виды, например, *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Conyza*, *Galium*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Nasturtium*, *Polygonum*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* и *Xanthium*. Сорняки также могут включать растения, которые можно считать культурными растениями, но которые произрастают за пределами посевной площади ("беглецы"), или которые произрастают из семян, оставшихся от предыдущего посева другой сельскохозяйственной культуры ("растения-самосевы"). Такие растения-самосевы или беглецы могут быть выносливыми в отношении некоторых других гербицидов.

Предпочтительно сорняки, подлежащие контролю и/или подавлению роста, включают однодольные сорняки, более предпочтительно травянистые однодольные сорняки, в частности, сорняки следующих родов: *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus* (род осок), *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Fimbristylis* (род осок), *Juncus* (род тростников), *Leptochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Ottlochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus* (род осок), *Setaria* и/или *Sorghum*, и/или сорняки, представляющие собой самосевную кукурузу (самосевный маис); в частности, *Alopecurus myosuroides* (ALOMY, русское название "лисохвост мышехвостниковидный"), *Apera spica-venti*, *Avena fatua* (AVEFA, русское название "дикие виды овса"), *Avena ludoviciana*, *Avena sterilis*, *Avena sativa* (русское название "виды овса" (самосевные)), *Brachiaria decumbens*, *Brachiaria plantaginea*, *Brachiaria platyphylla* (BRAPP), *Bromus tectorum*, *Digitaria horizontalis*, *Digitaria insularis*, *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (русское название "ежовник обыкновенный", ECHCG), *Echinochloa oryzoides*, *Echinochloa colona wu colonum*, *Eleusine indica*, *Eriochloa villosa* (русское название "шерстняк мохнатый"), *Leptochloa chinensis*, *Leptochloa panicoides*, *Lolium perenne* (LOLPE, русское название "плевел пастбищный"), *Lolium multiflorum* (LOLMU, русское название "плевел итальянский"), *Lolium persicum* (русское название "плевел персидский"), *Lolium rigidum*, *Panicum dichotomiflorum* (PANDI), *Panicum miliaceum* (русское название "дикое просо обыкновенное"), *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Poa annua* (POAAN, русское

название "мятлик однолетний"), *Scirpus maritimus*, *Scirpus juncoides*, *Setaria viridis* (SETVI, русское название "щетинник зеленый"), *Setaria faberi* (SETFA, русское название "лисохвост высокий"), *Setaria glauca*, *Setaria lutescens* (русское название "щетинник желтый"). *Sorghum bicolor*, и/или *Sorghum halepense* (русское название "джонсонова трава"), и/или *Sorghum*

5 *vulgare*; и/или сорняки, представляющие собой самосевную кукурузу (самосевный маис).

В одном варианте осуществления травянистые однодольные сорняки, подлежащие контролю, включают сорняки рода *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Setaria* и/или *Sorghum*, и/или сорняки, представляющие собой самосевную кукурузу (самосевный маис); в частности, сорняки рода *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Panicum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Setaria*, и/или *Sorghum*, и/или сорняки, представляющие собой самосевную кукурузу (самосевный маис).

В дополнительном варианте осуществления травянистые однодольные сорняки являются "вегетирующими в теплый сезон" (вегетирующими в теплом климате) травянистыми сорняками; в случае чего они предпочтительно включают (например, представляют собой) сорняки рода *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Rottboellia*, *Setaria* и/или *Sorghum*, и/или сорняки, представляющие собой самосевную кукурузу (самосевный маис). Более предпочтительно, травянистые однодольные сорняки, например, подлежащие контролю и/или подавлению роста, являются "вегетирующими в теплый сезон" (вегетирующими в теплом климате) травянистыми сорняками, включающими (например, представляющими собой) сорняки рода *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Panicum*, *Setaria* и/или *Sorghum*; и/или сорняки, представляющие собой самосевную кукурузу (самосевный маис).

В другом конкретном варианте осуществления травянистые однодольные сорняки представляют собой "вегетирующие в холодный сезон" (вегетирующие в холодном климате) травянистые сорняки; в случае чего они, как правило, включают сорняки рода *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Bromus*, *Lolium* и/или *Poa*.

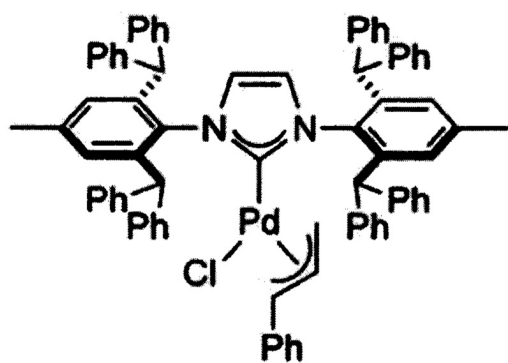
30 Различные аспекты и варианты осуществления настоящего изобретения далее будут более подробно проиллюстрированы в качестве примера. Следует понимать, что можно осуществлять модификацию некоторых подробностей без отступления от объема настоящего изобретения.

ПРИМЕРЫ ПОЛУЧЕНИЯ

35 Специалистам в данной области техники будет понятно, что, в зависимости от природы заместителей 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 и q , соединения формулы I могут существовать в различных взаимопревращаемых ротамерных формах, описанных, например, в S.A. Richards and J.C. Hollerton, *Essential Practical NMR for Organic Chemistry*, John Wiley and sons (2010). Для ясности упоминаются только данные спектрального анализа преобладающей ротамерной формы.

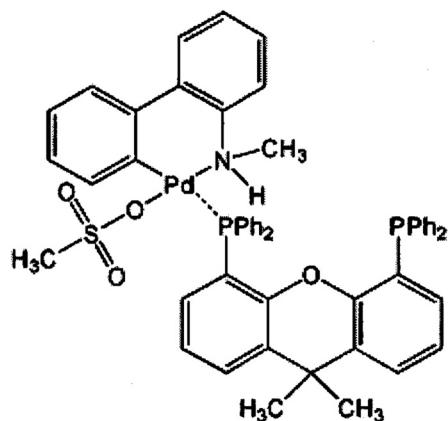
Общие способы

[Pd(IPr*)(cin)Cl] означает катализатор, представленный ниже - см. Chem. Eur. J. 2012, 18, 4517.

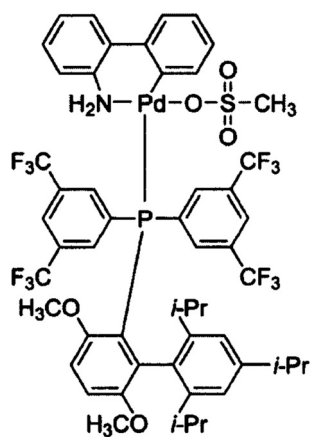


[Pd(IPr*)(cin)Cl]

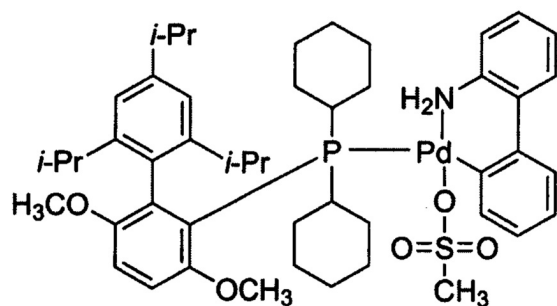
Палладацикл Xantphos 4-го поколения означает катализатор, представленный ниже - см. Org. Lett. 2014, 16, 4296 и WO 13184198.



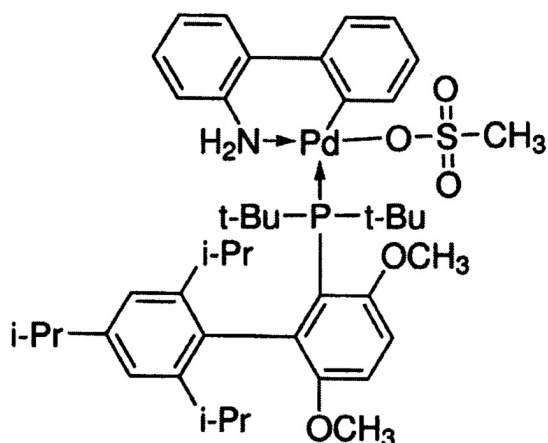
JackiePhos Pd G3 означает катализатор, представленный ниже - см. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 16720.



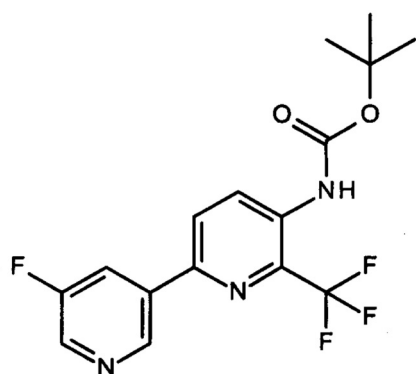
BrettPhos Pd G3 означает катализатор, представленный ниже - см. Org. Lett., 2014, 16, 3844.



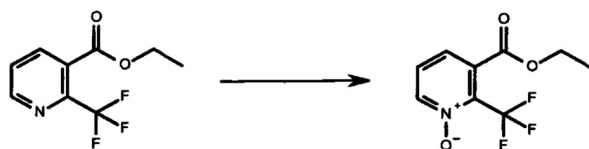
tBuBrettPhos Pd G3 означает катализатор, представленный ниже - см. Org. Lett., 2013, 15, 1394.



ПРИМЕР P1. Синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]карбамата (соединение B30)



Стадия 1. Синтез этил-1-оксидо-2-(трифторметил)пиридин-1-ий-3-карбоксилата

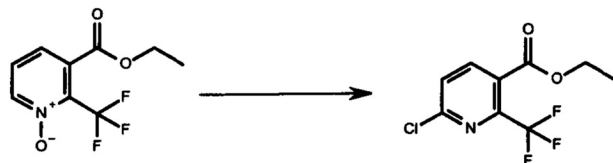


К перемешиваемой суспензии свежемолотого аддитивного соединения пероксигидрата мочевины (0,099 г, 1,05 ммоль) в DCM (10 мл) при 0°C добавляли этил-2-(трифторметил)пиридин-3-карбоксилат (0,1 г, 0,46 ммоль) с последующим медленным добавлением (за примерно 5 минут) раствора трифторуксусного ангидрида (0,13 мл, 0,91 ммоль) в DCM (5 мл). Обеспечивали нагревание реакционной смеси до температуры окружающей среды и перемешивание в течение ночи. Реакционную смесь промывали 2 М водным раствором карбоната натрия (5 мл) и 2 М водн. раствором метабисульфита натрия (2×10 мл) и растворитель удаляли in vacuo. Неочищенный продукт очищали с

помощью колоночной флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc/изогексан в качестве элюента с получением требуемого продукта (76 мг, 73%) в виде густого бесцветного масла.

^1H ЯМР (400МГц, CDCl_3) δ 8,28 (1H, d), 7,44 (1H, dd), 7,21 (1H, d), 4,43 (2H, q), 1,44 (3H, t)

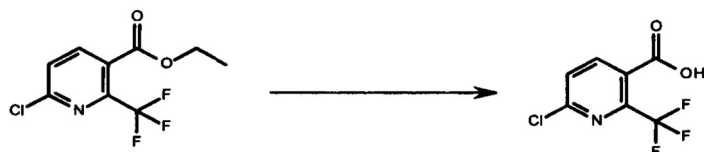
Стадия 2. Синтез этил-6-хлор-2-(трифторметил)пиридин-3-карбоксилата



Смесь этил-1-оксидо-2-(трифторметил)пиридин-1-ий-3-карбоксилата (0,2 г, 0,85 ммоль) и POCl_3 (2 мл, 21,24 ммоль) нагревали до 80°C в течение 6 часов и затем охлаждали до температуры окружающей среды. Реакцию гасили 2 М водн. раствором Na_2CO_3 и затем экстрагировали с помощью Et_2O (3×15 мл). Объединенные органические экстракты высушивали над Na_2SO_4 и предварительно абсорбировали на силикагеле для очистки с помощью колоночной флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc/изогексан в качестве элюента с получением требуемого продукта (0,14 г, 61%) в виде бесцветного масла.

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

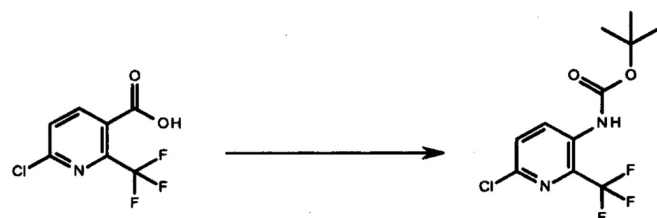
Стадия 3. Синтез 6-хлор-2-(трифторметил)пиридин-3-карбоновой кислоты



К раствору этил-6-хлор-2-(трифторметил)пиридин-3-карбоксилата (190 мг, 0,75 ммоль) в THF (4 мл) и H_2O (2 мл) добавляли $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (72 мг, 1,72 ммоль) и реакционную смесь перемешивали при к.т. в течение 3 ч. Реакционную смесь концентрировали при пониженном давлении и медленно добавляли 2 н. HCl с достижением pH 3-4, затем экстрагировали с помощью EtOAc (2×10 мл). Объединенные органические экстракты высушивали над MgSO_4 и концентрировали до сухого состояния при пониженном давлении с получением требуемого продукта (170 мг, колич.) в виде белого твердого вещества.

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

Стадия 4. Синтез трет-бутил-N-[6-хлор-2-(трифторметил)-3-пиридил]карбамата

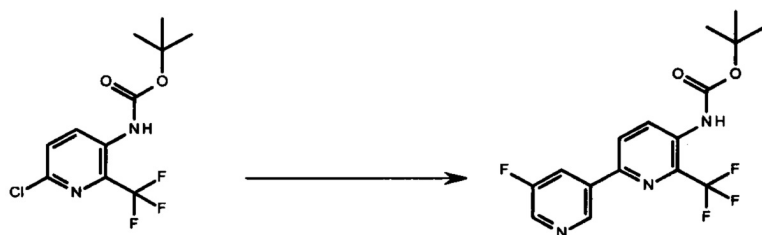


К перемешиваемому раствору 6-хлор-2-(трифторметил)пиридин-3-карбоновой кислоты (3,0 г, 13,3 ммоль) в трет-бутаноле (25 мл) добавляли триэтиламин (2,41 мл, 17,29 ммоль) и дифенилфосфорилазид (DPPA) (3,73 мл, 17,29 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 90°C в течение 2 ч. и затем обеспечивали ее охлаждение до к.т. в

течение ночи. Реакционную смесь разбавляли с помощью EtOAc и промывали водой (x2), затем соевым раствором (x1), высушивали над $MgSO_4$ и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении. Неочищенный продукт адсорбировали на силикагеле и очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента от 5 до 50% EtOAc в изогексане в качестве элюента с получением требуемого продукта (3,24 г, 82%) в виде бесцветного 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)

Стадия 5. Синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил] карбамата

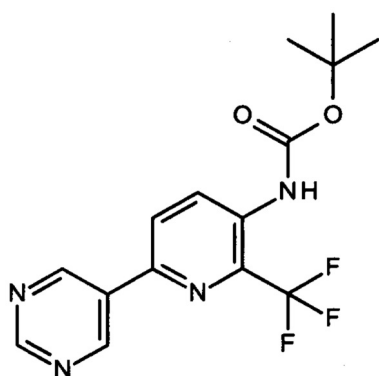


К перемешиваемой суспензии (5-фтор-3-пиридил)бороновой кислоты (1,70 г, 12 ммоль), палладицикла Xantphos 4-го поколения (0,2 г, 0,21 ммоль) и трет-бутил-N-[6-хлор-2-(трифторметил)-3-пиридил]карбамата (2,50 г, 8,4 ммоль) в смеси этанола (6,8 мл) и толуола (25 мл) добавляли K_2CO_3 (8,4 мл 2М раствора в воде, 17 ммоль).

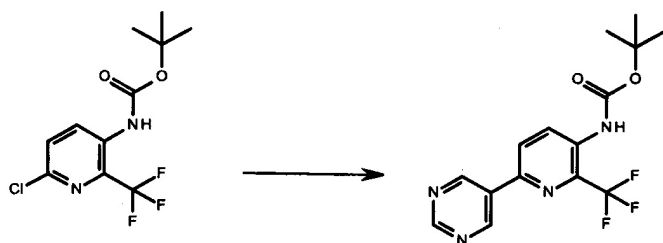
Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и концентрировали до сухого состояния. Остаток адсорбировали на силикагеле и очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc/изогексан, от 5 до 100%, в качестве элюента с получением требуемого соединения (2,57 г, 85%).

1H ЯМР (400МГц, $CDCl_3$) 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)

ПРИМЕР Р2. Синтез трет-бутил-N-[6-пиримидин-5-ил-2-(трифторметил)-3-пиридил] карбамата (соединение В32)



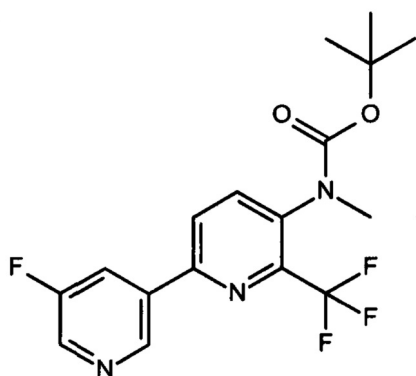
Стадия 1. Синтез трет-бутил-N-[6-пиримидин-5-ил-2-(трифторметил)-3-пиридил] карбамата



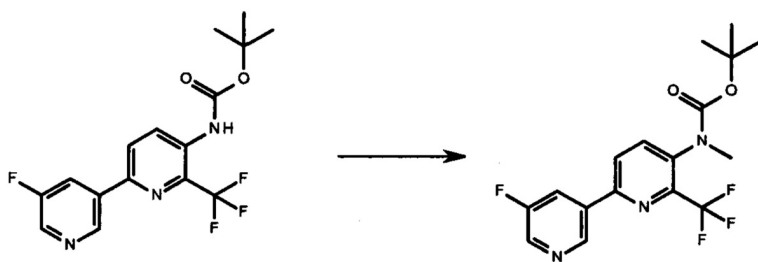
К перемешиваемой суспензии трет-бутил-N-[6-хлор-2-(трифторметил)-3-пиридил] карбамата (2,0 г, 6,74 ммоль), пиримидин-5-илбороновой кислоты (1,25 г, 10,1 ммоль) и [Pd(IPr*)(cin)Cl] (0,395 г, 0,34 ммоль) в этаноле (50 мл) добавляли K_2CO_3 (2,07 г, 14,8 ммоль). Затем данную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 2 ч. Реакционную смесь адсорбировали непосредственно на силикагеле и очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc/изогексан, от 5 до 100%, в качестве элюента с получением требуемого продукта (1,98 г, 86%) в виде бледно-желтого твердого вещества.

1H ЯМР (400МГц, $CDCl_3$) 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)

ПРИМЕР Р3. Синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-N-метилкарбамата (соединение В29)



Стадия 1. Синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-N-метилкарбамата

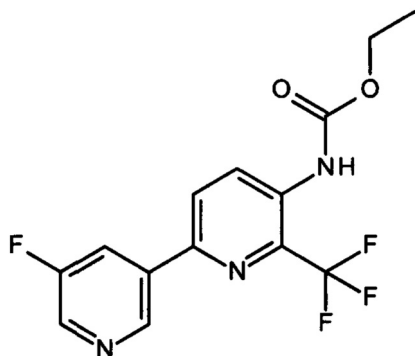


Раствор трет-бутил-N-[6-пиримидин-5-ил-2-(трифторметил)-3-пиридил]карбамата (422 мг, 1,24 ммоль) в N,N-диметилформамиде (4,2 мл) охлаждали до 5°C (ледяная баня) в атмосфере азота. Добавляли одной порцией гидрид натрия (60% дисперсия в минеральном масле) (1,49 ммоль, 0,060 г). Обеспечивали нагревание данной смеси до комнатной температуры и перемешивание в течение 1 часа, затем добавляли йодметан (1,860 ммоль) и реакционную смесь перемешивали в течение дополнительных 2 часов. Реакционную смесь осторожно разбавляли водой и экстрагировали с помощью EtOAc (x3). Органические вещества объединяли, промывали солевым раствором, высушивали

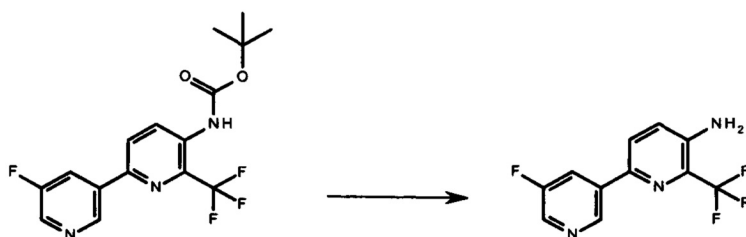
над MgSO_4 и концентрировали с получением желтой смолы. Неочищенный продукт адсорбировали непосредственно на силикагеле и очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента от 5 до 100% EtOAc в изогексане в качестве элюента с получением требуемого продукта (354 мг, 81%) в виде смолы.

^1H ЯМР (400МГц, CDCl_3 , основной 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)

ПРИМЕР Р4. Синтез этил-N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил] карбамата (соединение B15)



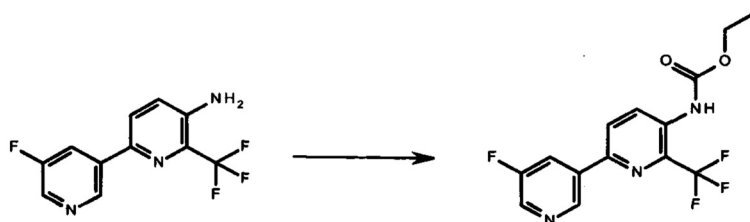
Стадия 1. Синтез 6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)пиридин-3-амина



Добавляли трифторуксусную кислоту (1,4 мл, 18 ммоль) к трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]карбамату (685 мг, 1,92 ммоль) в DCM (7 мл) и реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 3 ч., после чего обеспечивали ее охлаждение до комнатной температуры. Реакционную смесь разделяли между 2 М NaOH (так, что pH водного раствора составлял выше 12) и DCM. Водный слой дважды экстрагировали с помощью DCM и объединенные органические экстракты высушивали над MgSO_4 и в сухом виде загружали на целит. При очистке с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента от 0 до 30% EtOAc в изогексане в качестве элюента получали требуемое соединение (472 мг, 96%) в виде белого твердого вещества.

^1H ЯМР (400МГц, CDCl_3) 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)

Стадия 2. Синтез этил-N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил] карбамата

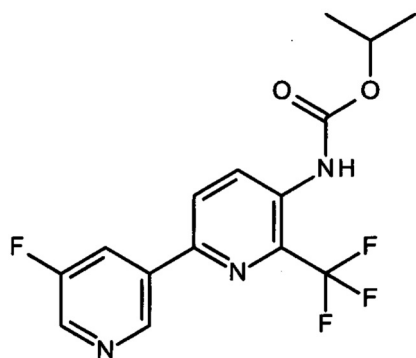


К перемешиваемому раствору 6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)пиридин-3-амина (100 мг, 0,39 ммоль) и триэтиламина (0,065 мл, 0,47 ммоль) в DCM (2 мл) при комнатной температуре добавляли этилхлорформиат (0,045 мл, 0,47 ммоль).

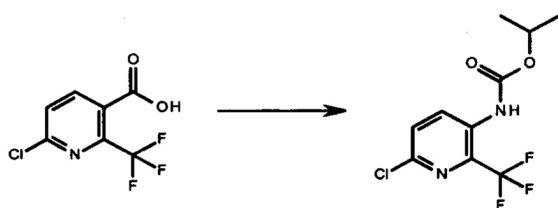
Реакционную смесь перемешивали при к.т. в течение ночи. Добавляли дополнительно 0,05 мл этилхлорформиата и 0,07 мл триэтиламина в реакционную смесь вместе с 5 мг DMAР и полученное нагревали до 40°C в течение 8 часов и затем оставляли при комнатной температуре в течение ночи. Добавляли дополнительно 0,20 мл этилхлорформиата в реакционную смесь и реакционную смесь нагревали при 40°C в течение 7 часов и затем обеспечивали ее отстаивание в течение ночи при комнатной температуре. Реакционную смесь медленно гасили водой и затем три раза экстрагировали с помощью DCM. Объединенные органические слои промывали солевым раствором и затем высушивали над MgSO₄ и в сухом виде загружали на целит. При очистке с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента от 0 до 30% EtOAc в изогексане в качестве элюента получали требуемый продукт (48 мг, 38%) в виде белого твердого вещества.

¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃) 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)

ПРИМЕР Р5. Синтез изопропил-N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]карбамата (соединение В16)



Стадия 1. Синтез изопропил-N-[6-хлор-2-(трифторметил)-3-пиридил]карбамата

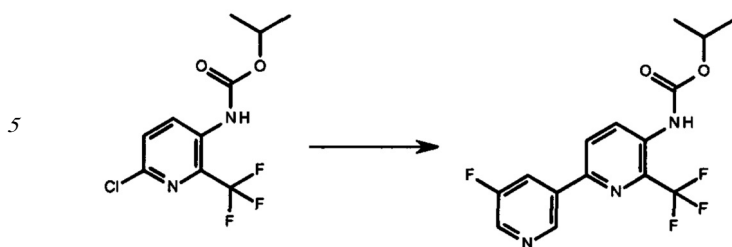


К раствору 6-хлор-2-(трифторметил)пиридин-3-карбоновой кислоты (300 мг, 1,33 ммоль) в пропан-2-оле (5 мл) добавляли DPPA (0,42 г, 1,73 ммоль) и триэтиламин (0,24 мл, 1,73 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 70°C в течение 2,5 часов, после чего обеспечивали ее охлаждение до комнатной температуры и отстаивание в течение ночи. Реакционную смесь в сухом виде загружали на целит и очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с применением градиента от 0 до 20% EtOAc в изогексане в качестве элюента с получением требуемого продукта (278 мг, 74%) в виде бесцветного масла.

¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃) δ 8,66 (d, 1H), 7,50 (d, 1H), 6,98 (br.s, 1H), 5,04 (m, 1H), 1,34 (d, 6H).

Стадия 2. Синтез изопропил-N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]

карбамата



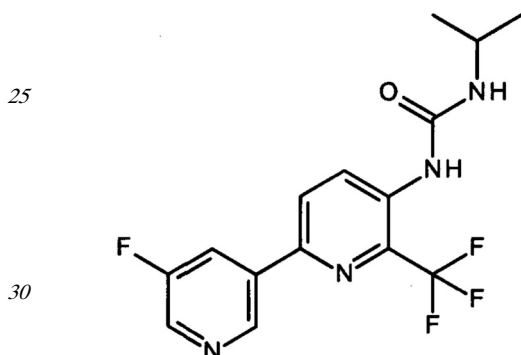
10 В суспензию изопропил-N-[6-хлор-2-(трифторметил)-3-пиридил]карбамата (100 мг, 0,35 ммоль), (5-фтор-3-пиридил)бороновой кислоты (75 мг, 0,53 ммоль) и [Pd(IPr*)(cin) Cl] (20 мг, 0,018 ммоль) в этаноле (3 мл) добавляли карбонат калия (109 мг, 0,78 ммоль). Затем смесь нагревали до 80°C в течение 2 ч. Смесь фильтровали и затем концентрировали *in vacuo* на целите. При очистке с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента 20% EtOAc в изогексане в качестве элюента, с

15 последующей второй стадией очистки с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с применением градиента от 0 до 15% EtOAc в изогексане в качестве элюента получали требуемое соединение (45 мг, 37%) в виде белого твердого вещества.

¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃) 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)

20

ПРИМЕР Р6. Синтез 1-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-3-изопропилмочевины (соединение В37)



Стадия 1. Синтез 1-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-3-изопропилмочевины



К перемешиваемому раствору 6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)пиридин-3-амин (200 мг, 0,78 ммоль) DCM (10 мл) добавляли пиридин (0,252 мл, 3,11 ммоль), DMAР (0,010 г, 0,07 ммоль) и 4-нитрофенилхлорформат (0,313 г, 1,56 ммоль).

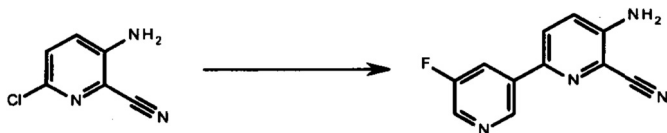
45 Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи и затем добавляли изопропиламин (0,334 мл, 3,89 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение дополнительных 72 ч., выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении и очищали с помощью флэш-хроматографии на

SiO₂ с применением градиента EtOAc/изогексан в качестве элюента с получением требуемого соединения (117 мг, 44%) в виде бледно-желтого твердого вещества.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) 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)

ПРИМЕР Р7. Синтез трет-бутил-N-[2-циано-6-(5-фтор-3-пиридил)-3-пиридил] карбамата (соединение В34)

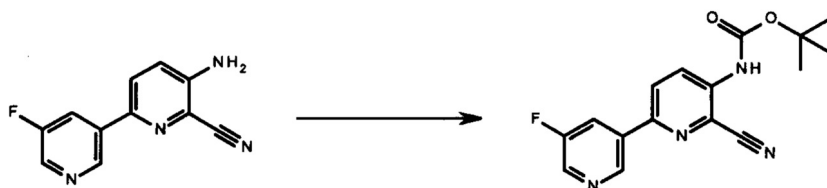
Стадия 1. Синтез 3-амино-6-(5-фтор-3-пиридил)пиридин-2-карбонитрила



В сосуд для микроволнового реактора загружали 3-амино-6-хлорпиридин-2-карбонитрил (210 мг, 1,37 ммоль), (5-фтор-3-пиридил)бороновую кислоту (301 мг, 2,05 ммоль), карбонат калия (756 мг, 5,47 ммоль), Pd(PPh₃)₄ (158 мг, 0,137 ммоль) и толуол (5 мл). Реакционную смесь нагревали с помощью микроволнового излучения при 150°C в течение 15 минут. Реакционную смесь фильтровали через целит, выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении и очищали с помощью флэш-хроматографии на SiO₂ с применением градиента EtOAc/изогексан в качестве элюента с получением требуемого соединения (101 мг, 34%) в виде бледно-желтого твердого вещества.

¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃) 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)

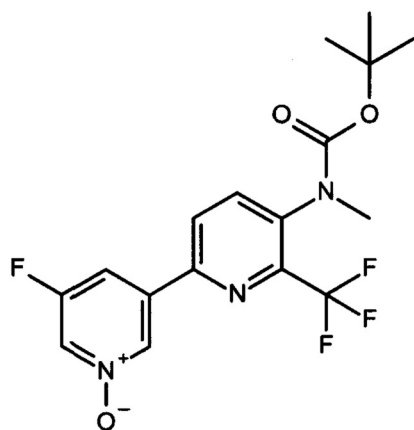
Стадия 2. Синтез N-[2-циано-6-(5-фтор-3-пиридил)-3-пиридил]карбамата



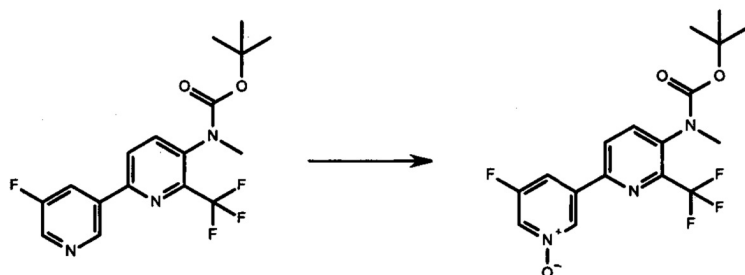
К перемешиваемому раствору 3-амино-6-(5-фтор-3-пиридил)пиридин-2-карбонитрила (87 мг, 0,41 ммоль) в THF (10 мл) добавляли NaHMDS (0,81 мл 1 М раствора в THF, 0,81 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут и затем добавляли одной порцией раствор трет-бутоксикарбонил-трет-бутилкарбоната (90 мг, 0,41 ммоль) в THF (2 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов, затем добавляли H₂O (20 мл) и реакцию смесь экстрагировали с помощью EtOAc (2×20 мл). Объединенные органические экстракты высушивали над MgSO₄ и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении. Неочищенный продукт очищали с помощью флэш-хроматографии на SiO₂ с применением градиента EtOAc/изогексан в качестве элюента с получением требуемого соединения (13 мг, 10%) в виде белого твердого вещества.

¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃) 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)

ПРИМЕР Р8. Синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-1-оксидопиридин-1-ий-3-ил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-N-метилкарбамата (соединение В1)



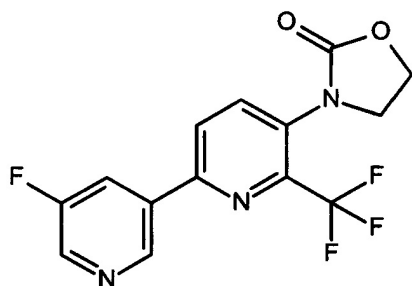
Стадия 1. Синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-1-оксидопиридин-1-ий-3-ил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-N-метилкарбамата



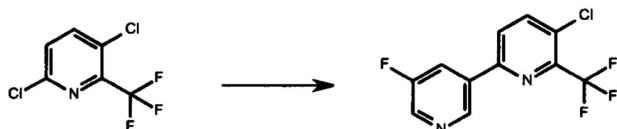
К перемешиваемому раствору трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-N-метилкарбамата (234 мг, 0,631 ммоль) CHCl_3 (5 мл) добавляли одной порцией mCPBA (233 мг, 0,95 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 72 ч., гасили насыщенным водн. раствором NaHCO_3 (10 мл) и экстрагировали с помощью DCM (2×10 мл). Объединенные органические экстракты промывали 10% водн. раствором метабисульфита натрия (10 мл), соевым раствором (10 мл), высушивали над MgSO_4 и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью флэш-хроматографии на SiO_2 с применением градиента от 0 до 10% MeOH в DCM в качестве элюента. Неочищенный продукт растворяли в DCM (10 мл) и промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 (3×10 мл), водой (10 мл) и соевым раствором (10 мл). Органическую фазу высушивали над MgSO_4 и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении с получением требуемого продукта (64 мг, 26%) в виде белого твердого вещества.

^1H ЯМР (400МГц, CD_3OD , основной 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)

ПРИМЕР Р9. Синтез 3-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил] оксазолидин-2-она (соединение В45)



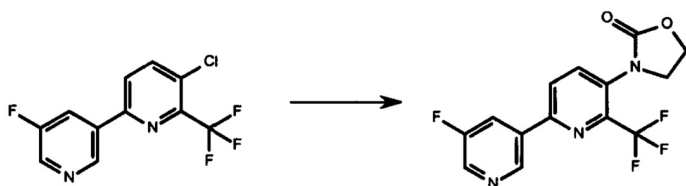
Стадия 1. Синтез 3-хлор-6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)пиридина



Суспензию 3,6-дихлор-2-(трифторметил)пиридина (2,0 г, 9,26 ммоль) и (5-фтор-3-пиридил)бороновой кислоты (1,44 г, 10,19 ммоль) в смеси EtOH (5,4 мл), толуола (20 мл) и воды (9,25 мл) барботировали с помощью N₂ в течение 30 минут при к.т. Добавляли K₂CO₃ (2,56 г, 18,52 ммоль) и палладацикл Xantphos 4-го поколения (222 мг, 0,232 ммоль) и реакционную смесь нагревали до 80°C в течение 2,5 часов. Обеспечивали охлаждение реакционной смеси до к.т., разбавляли с помощью EtOAc (100 мл) и промывали водой (100 мл). Водную фазу экстрагировали с помощью дополнительного количества EtOAc (2×100 мл). Объединенные органические экстракты высушивали над MgSO₄ и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении. Неочищенный материал очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc/изогексан в качестве элюента с получением требуемого продукта (2,16 г, 84%) в виде бледно-оранжевого масла, которое затвердевало при отстаивании.

¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃) δ 9,03 (s, 1H), 8,58 (s, 1H), 8,15 (d, 1H), 7,98 (d, 1H), 7,92 (d, 1H).

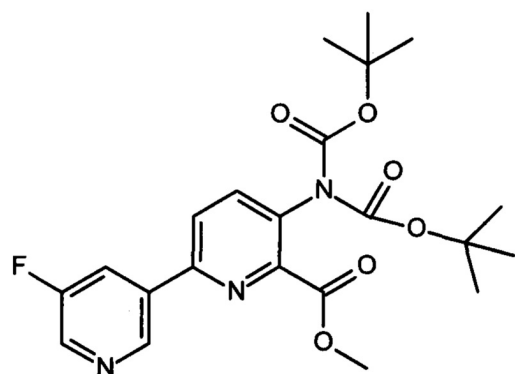
Стадия 2. Синтез 3-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]оксазолидин-2-она



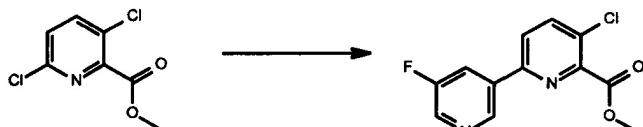
В сосуд для микроволнового реактора загружали 3-хлор-6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)пиридин (100 мг, 0,362 ммоль), JackiePhos Pd G3 (16,9 мг, 0,0145 ммоль), Cs₂CO₃ (236 мг, 0,723 ммоль), оксазолидин-2-он (79 мг, 0,904 ммоль) и толуол (1 мл), закрывали и нагревали до 150°C в течение 1 часа с помощью микроволнового излучения. Реакционную смесь охлаждали до к.т., разбавляли с помощью EtOAc (25 мл), фильтровали через слой целита и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении. Неочищенный материал очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc/изогексан в качестве элюента. Полученное в результате бесцветное твердое вещество растирали с водой, оставшееся твердое вещество собирали посредством фильтрации, промывали дополнительным количеством воды и затем растворяли в DCM. Раствор высушивали над MgSO₄ и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении с получением требуемого продукта (24 мг, 20%) в виде бесцветного твердого вещества.

¹H ЯМР (400МГц, CDCl₃) 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)

ПРИМЕР P10. Синтез метил-3-[бис(трет-бутоксикарбонил)амино]-6-(5-фтор-3-пиридил)пиридин-2-карбоксилата (соединение B76)



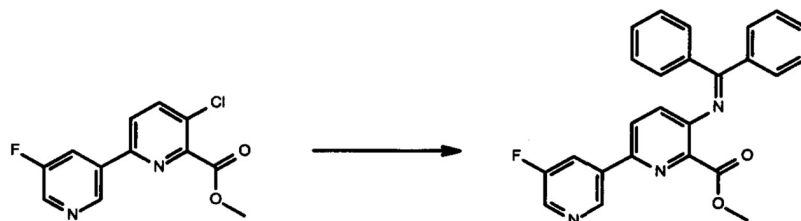
Стадия 1. Синтез метил-3-хлор-6-(5-фтор-3-пиридил)пиридин-2-карбоксилата



Смесь метил-3,6-дихлорпиридин-2-карбоксилата (1,00 г, 4,85 ммоль) и (5-фтор-3-пиридил)бороновой кислоты (0,752 г, 5,34 ммоль) в этаноле (2,7 мл), толуоле (10,0 мл) и воде (4,6 мл) барботировали с помощью N_2 в течение 30 мин. при к.т. Затем добавляли K_2CO_3 (1,342 г, 9,71 ммоль) и палладацикл Xantphos G4 (0,117 г, 0,121 ммоль) и раствор желтого цвета нагревали до 85°C в атмосфере N_2 в течение 2 часов. Обеспечивали охлаждение реакционной смеси до к.т., разбавляли с помощью EtOAc (50 мл) и промывали водой (50 мл). Водную фазу дополнительно экстрагировали с помощью EtOAc (2×50 мл). Объединенные органические экстракты высушивали над $MgSO_4$ и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении. Неочищенный материал очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc/изогексан в качестве элюента с получением требуемого продукта (0,94 г, 73%) в виде бесцветного твердого вещества.

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).

Стадия 2. Синтез метил-3-(бензгидрилиденамино)-6-(5-фтор-3-пиридил)пиридин-2-карбоксилата

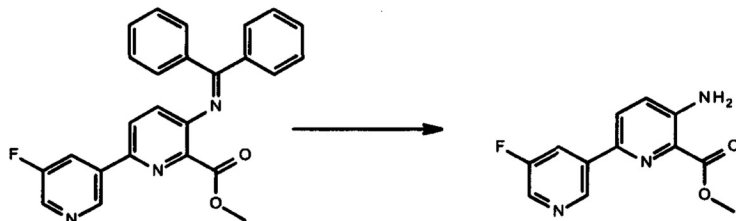


В сосуд для микроволнового реактора загружали метил-3-хлор-6-(5-фтор-3-пиридил)пиридин-2-карбоксилат (50 мг, 0,19 ммоль), палладацикл BrettPhos G3 (8,5 мг, 0,0094 ммоль), BrettPhos (5,1 мг, 0,0094 ммоль), K_2CO_3 (36 мг, 0,26 ммоль), бензофенонимин (41 мг, 0,23 ммоль) и безводный tBuOH (1 мл) и нагревали в течение 1 часа при 160°C с помощью микроволнового излучения. Реакционную смесь охлаждали до к.т., разбавляли с помощью DCM (20 мл) и промывали водой (20 мл). Водный слой экстрагировали с помощью дополнительных порций DCM (2×20 мл) и затем объединенные органические экстракты высушивали над $MgSO_4$ и выпаривали до сухого состояния при пониженном

давлении. Неочищенный продукт очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc/изогексан в качестве элюента с получением требуемого продукта (29 г, 38%) в виде желтой смолы.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) 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).

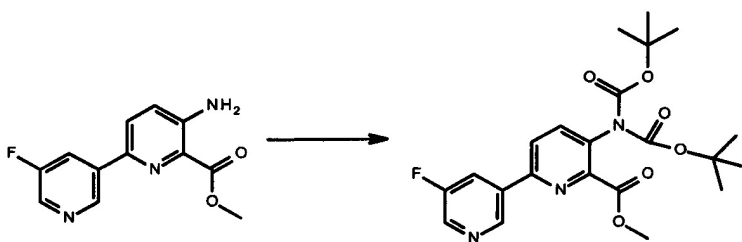
Стадия 3. Синтез метил-3-амино-6-(5-фтор-3-пиридил)пиридин-2-карбоксилата



К перемешиваемому раствору метил-3-(бензгидрилиденамино)-6-(5-фтор-3-пиридил)пиридин-2-карбоксилата (121 мг, 0,294 ммоль) в MeOH (3 мл) добавляли тригидрат ацетата натрия (96 мг, 0,706 ммоль) и гидрохлорид гидроксилamina (37 мг, 0,529 ммоль) и реакцию смесь перемешивали при к.т. в течение 2 часов. Добавляли дополнительное количество тригидрата ацетата натрия (40 мг) и гидрохлорида гидроксилamina (15 мг) и реакцию смесь перемешивали при к.т. в течение 16 часов. Реакционную смесь разбавляли с помощью DCM (20 мл) и промывали водным раствором NaOH (0,1 М, 20 мл). Водный слой экстрагировали с помощью дополнительного количества DCM (2×20 мл) и затем объединенные органические вещества высушивали над MgSO₄ и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении. Неочищенный продукт очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc/изогексан в качестве элюента с получением требуемого продукта (57 мг, 78%) в виде грязно-белого твердого вещества.

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).

Стадия 4. Синтез метил-3-[бис(трет-бутоксикарбонил)амино]-6-(5-фтор-3-пиридил)пиридин-2-карбоксилата (B76)

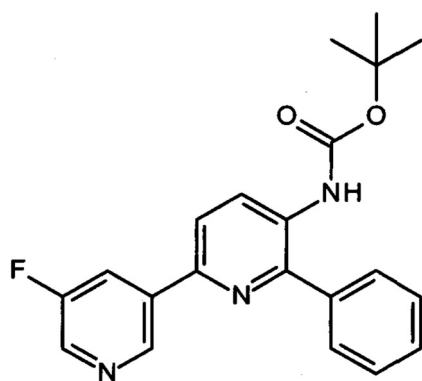


К перемешиваемой суспензии метил-3-амино-6-(5-фтор-3-пиридил)пиридин-2-карбоксилата (30 мг, 0,12 ммоль), DMAP (1,5 мг) и пиридина (0,04 мл, 0,49 ммоль) в дихлорметане (1 мл) добавляли дитрет-бутилдикарбонат (53 мг, 0,24 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при к.т. в течение 2 часов и затем добавляли дополнительное количество DMAP (14 мг) и 1 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали при к.т. в течение дополнительных 3 часов и затем добавляли дополнительное количество трет-бутоксикарбонил-трет-бутилкарбоната (53 мг). Реакционную смесь перемешивали при к.т. в течение 17 часов и затем разбавляли с помощью DCM (20 мл) и промывали водой (20 мл). Водную фазу экстрагировали с помощью дополнительного количества DCM (2×20 мл) и затем объединенные

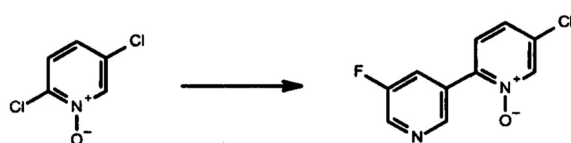
органические экстракты высушивали над MgSO_4 и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении. Неочищенный продукт очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc /изогексан в качестве элюента с получением требуемого продукта (28 мг, 52%) в виде бесцветного твердого вещества.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 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).

ПРИМЕР P11. Синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-фенил-3-пиридил] карбамата (соединение B112)



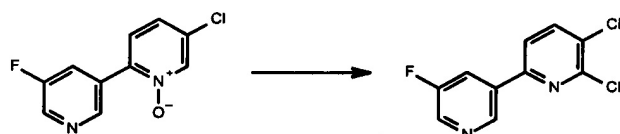
Стадия 1. Синтез 5-хлор-2-(5-фтор-3-пиридил)-1-оксидопиридин-1-ия



Смесь 2,5-дихлор-1-оксидопиридин-1-ия (0,25 г, 1,52 ммоль) и (5-фтор-3-пиридил) бороновой кислоты (0,258 г, 1,83 ммоль) в EtOH (0,675 мл), толуоле (2,5 мл) и воде (1,15 мл) барботировали с помощью N_2 в течение 30 мин. при к.т. Затем добавляли K_2CO_3 (0,421 г, 3,05 ммоль) и палладацикл Xantphos G4 (37 мг, 0,0381 ммоль) и раствор желтого цвета нагревали до 85°C в атмосфере N_2 в течение 22 часов. Обеспечивали охлаждение реакционной смеси до к.т. и ее разбавляли с помощью EtOAc (150 мл) и промывали водой (100 мл). Водную фазу дополнительно экстрагировали с помощью EtOAc (2×100 мл). Объединенные органические экстракты высушивали над MgSO_4 и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении. Неочищенный продукт очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc /изогексан в качестве элюента с получением требуемого продукта (0,21 г, 61%) в виде бесцветного твердого вещества.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 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).

Стадия 2. Синтез 2,3-дихлор-6-(5-фтор-3-пиридил)пиридина

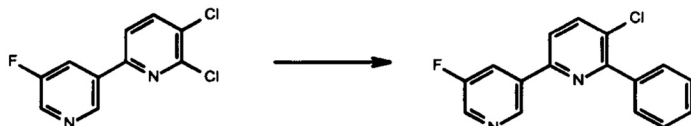


Смесь 5-хлор-2-(5-фтор-3-пиридил)-1-оксидопиридин-1-ия (0,205 г, 0,913 ммоль) и POCl_3 (2 мл) нагревали с обратным холодильником в течение 90 минут. Затем смесь

охлаждали и гасили посредством добавления по каплям в охлажденный нас. водн. NaHCO_3 (250 мл). После окончания выделения газа раствор экстрагировали порциями EtOAc (3×100 мл). Объединенные органические экстракты высушивали над MgSO_4 и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении. Неочищенный продукт очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc /изогексан в качестве элюента с получением требуемого продукта (112 мг, 51%) в виде бесцветного твердого вещества.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8,99 (s, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,13-8,08 (m, 1H), 7,90 (d, 1H), 7,69 (d, 1H).

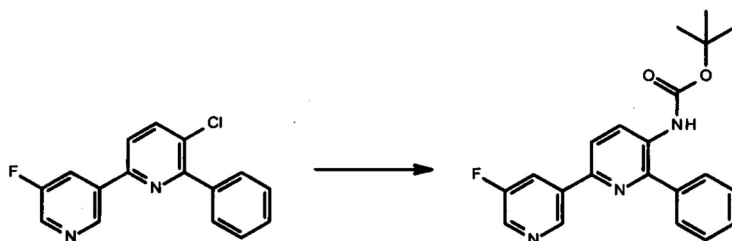
Стадия 3. Синтез 3-хлор-6-(5-фтор-3-пиридил)-2-фенилпиридина



Смесь 2,3-дихлор-6-(5-фтор-3-пиридил)пиридина (0,17 г, 0,70 ммоль) и фенилбороновой кислоты (0,094 г) в EtOH (0,46 мл), толуоле (1,70 мл) и воде (0,78 мл) барботировали с помощью N_2 в течение 30 мин. при к.т. Затем добавляли K_2CO_3 (0,193 г, 1,40 ммоль) и палладацикл Xantphos G4 (17 мг, 0,0175 ммоль) и раствор желтого цвета нагревали до 85°C в атмосфере N_2 в течение 2 часов. Реакционную смесь охлаждали до к.т. и затем разбавляли с помощью EtOAc (30 мл) и промывали водой (30 мл). Водную фазу дополнительно экстрагировали с помощью EtOAc (2×30 мл). Объединенные органические экстракты высушивали над MgSO_4 и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении. Неочищенный продукт очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc /изогексан в качестве элюента с получением требуемого продукта (0,185 г, 93%) в виде бледно-желтого твердого вещества.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 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).

Стадия 4. Синтез трет-бутил-N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-фенил-3-пиридил]карбамата (соединение B112)

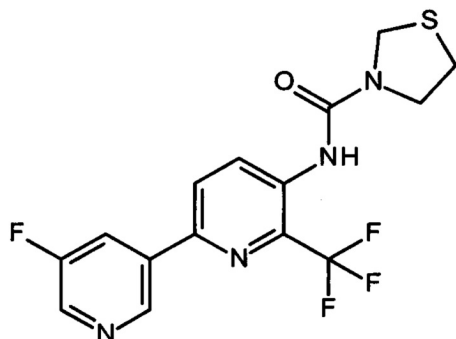


В сосуд для микроволнового реактора загружали смесь 3-хлор-6-(5-фтор-3-пиридил)-2-фенилпиридина (150 мг, 0,53 ммоль) $t\text{BuBrettPhos Pd G3}$ (18 мг, 0,021 ммоль), цианата натрия (72 мг, 1,05 ммоль) и безводного $t\text{BuOH}$ (2 мл) и нагревали в течение 1 часа при 140°C с помощью микроволнового излучения. Реакционную смесь охлаждали до к.т., разбавляли с помощью DCM (10 мл) и фильтровали через слой целита, который затем промывали дополнительными порциями DCM (2×7,5 мл). Объединенный элюант выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении и очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc /изогексан в качестве элюента с получением требуемого продукта (121 мг, 63%) в виде бесцветного

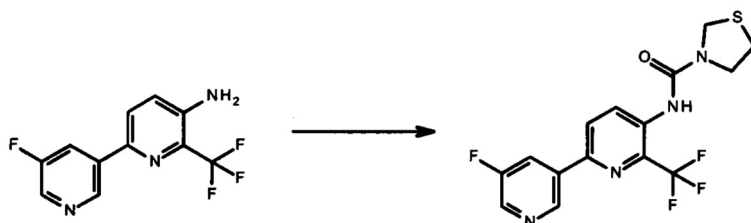
твёрдого вещества.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) 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).

ПРИМЕР Р12. Синтез N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]тиазолидин-3-карбоксамида (соединение В68)



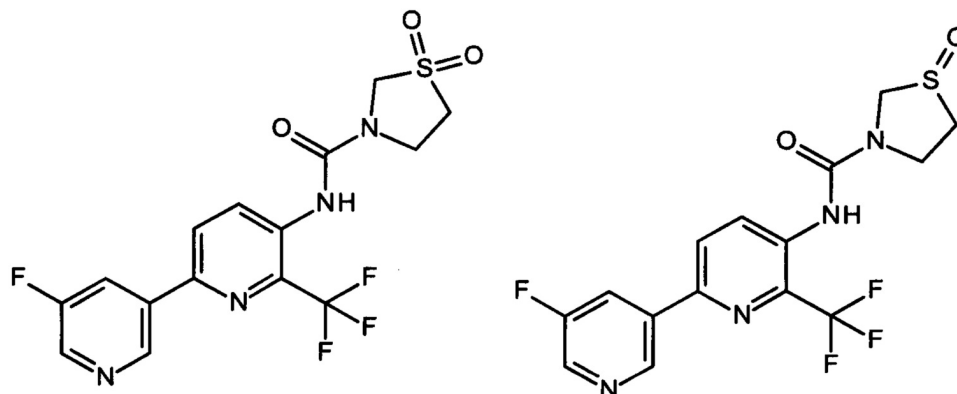
Стадия 1. Синтез N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]тиазолидин-3-карбоксамида (соединение В68)



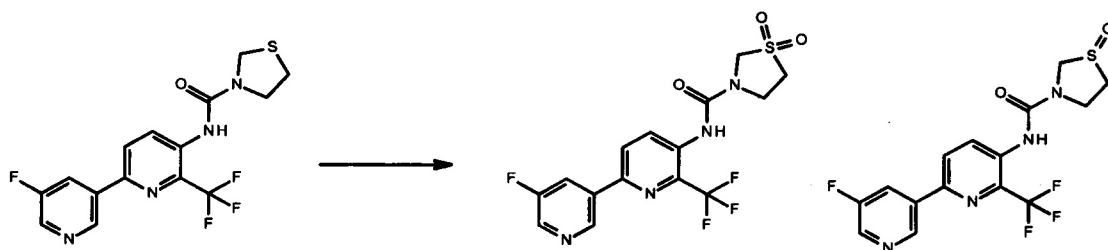
К перемешиваемому раствору 6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)пиридин-3-амина (250 мг, 0,97 ммоль) в 1,4-диоксане (6,25 мл) добавляли дифосген (115 мг, 0,58 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1,5 часов и затем добавляли по каплям тиазолидин (0,867 г, 9,7204 ммоль) и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 72 часов. Реакционную смесь выпаривали до сухого состояния и неочищенный материал очищали с помощью обращенно-фазовой HPLC с градиентом массы с получением требуемого продукта (168 мг, 46%) в виде белого твёрдого вещества.

^1H ЯМР (400 МГц, CD_3OD) 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).

ПРИМЕР Р13. Синтез N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-1,1-диоксо-1,3-тиазолидин-3-карбоксамида (соединение В116) и N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-1-оксо-1,3-тиазолидин-3-карбоксамида (соединение В117)



Стадия 1. Синтез N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-1,1-диоксо-1,3-тиазолидин-3-карбоксамида (соединение B116) и N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-1-оксо-1,3-тиазолидин-3-карбоксамида (соединение B117)

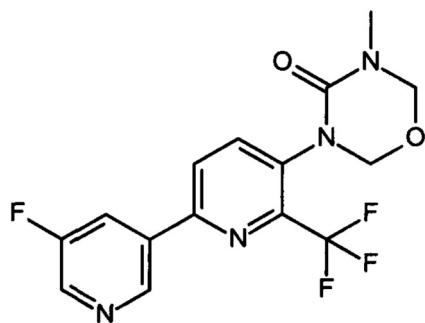


К перемешиваемому раствору N-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил] тиазолидин-3-карбоксамида (200 мг, 0,54 ммоль) в DCM (10 мл) добавляли mCPBA (265 мг, 1,07 ммоль) и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 18 часов. Реакционную смесь разбавляли с помощью DCM (20 мл) и затем осторожно повышали ее основность насыщенным водным раствором бикарбоната натрия. Два слоя разделяли и водный слой снова экстрагировали с помощью DCM (10 мл). Объединенные органические экстракты промывали 10% раствором метабисульфата натрия, высушивали над $MgSO_4$ и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении. Неочищенный продукт очищали с помощью обращенно-фазовой HPLC с градиентом массы с получением требуемых продуктов: B116 (40 мг, 19%) в виде белого твердого вещества; B117 (30 мг, 15%) в виде грязно-белого твердого вещества.

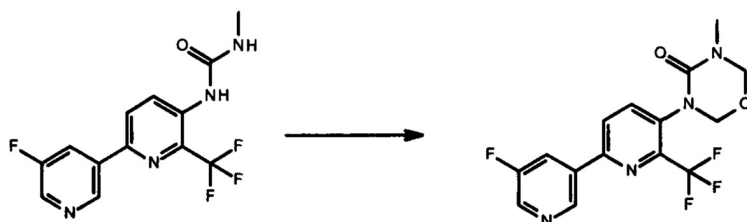
B116 1H ЯМР (400 МГц, CD_3OD) δ 9,13 (s, 1H), 8,58 (d, 1H), 8,38-8,31 (m, 1H), 8,29 (d, 1H), 8,14 (d, 1H), 4,58 (s, 2H), 4,10 (t, 2H), 3,97 (t, 2H).

B117 1H ЯМР (400 МГц, CD_3OD) 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).

ПРИМЕР P14. Синтез 3-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-5-метил-1,3,5-оксадиазинан-4-она (соединение B121)



Стадия 1. Синтез 3-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-5-метил-1,3,5-оксадиазинан-4-она (соединение B121)



К перемешиваемому раствору 1-[6-(5-фтор-3-пиридил)-2-(трифторметил)-3-пиридил]-3-метилмочевины (200 мг, 0,6365 ммоль) в DCM (10 мл) добавляли параформальдегид

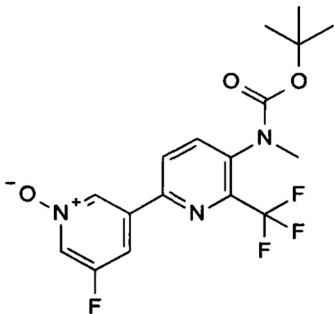
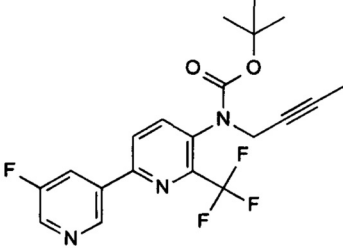
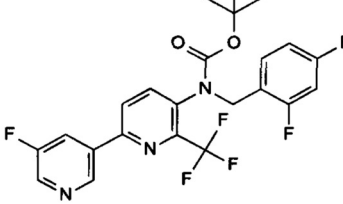
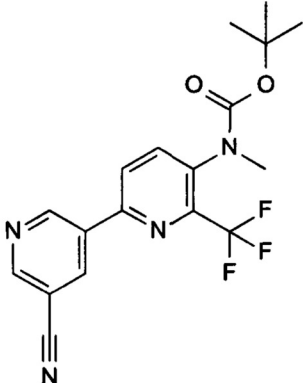
(172 мг, 1,91 ммоль) и трифторуксусную кислоту (0,32 мл) и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение ночи. Реакционную смесь гасили водой (10 мл) и два слоя разделяли. Водный слой снова экстрагировали с помощью DCM (2×10 мл) и объединенные органические экстракты промывали солевым раствором, высушивали над $MgSO_4$ и выпаривали до сухого состояния при пониженном давлении.

Неочищенный материал очищали с помощью флэш-хроматографии на силикагеле с применением градиента EtOAc/изогексан с последующим градиентом MeOH/DCM в качестве элюента. Неочищенный продукт дополнительно очищали с помощью обращенно-фазовой HPLC с градиентом массы с получением требуемого соединения (13 мг, 6%) в виде белого твердого вещества.

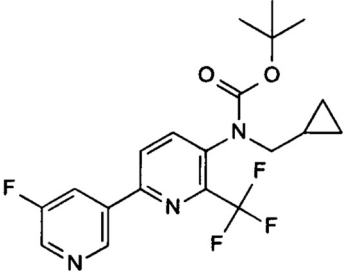
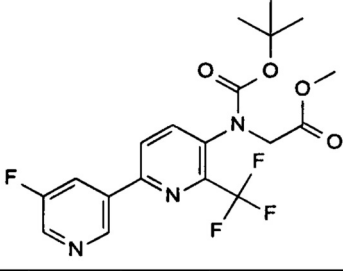
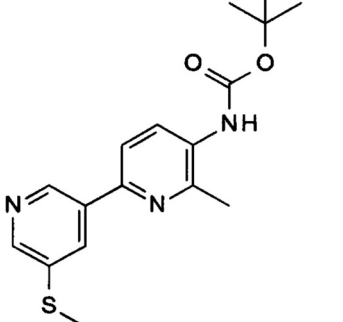
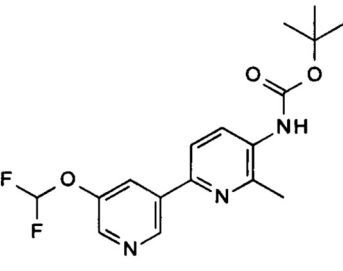
1H ЯМР (400 МГц, CD_3OD) δ 9,17 (s, 1H), 8,59 (d, 1H), 8,40-8,32 (m, 2H), 8,03 (s, 1H), 5,19-5,05 (br.m, 2H), 4,99 (s, 2H), 2,94 (s, 3H).

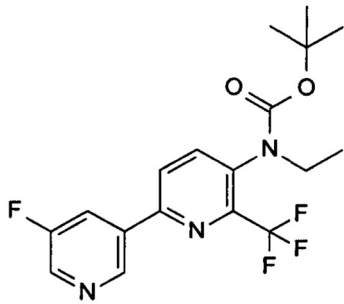
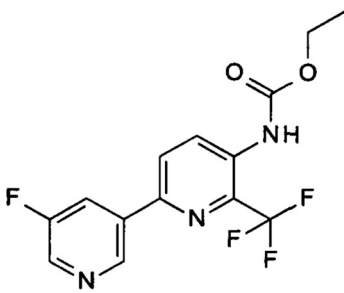
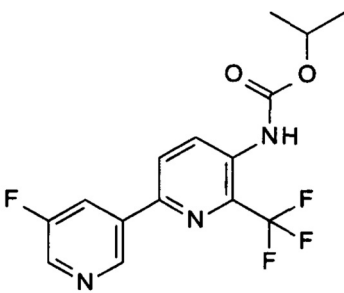
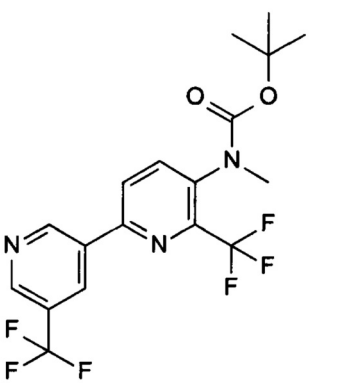
Дополнительные примеры настоящего изобретения были проведены аналогичным образом с применением способов, описанных выше в примерах P1-P14 по отношению к соединениям B1, B15, B16, B29, B30, B32, B34, B37, B45, B76, B112, B68, B116, B117 и B121. В таблице 2 ниже показана структура таких соединений и данные физической характеристики, полученные с применением одного или нескольких из способов A-C, указанных ниже.

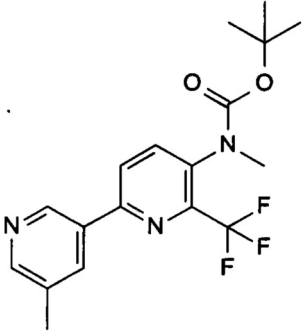
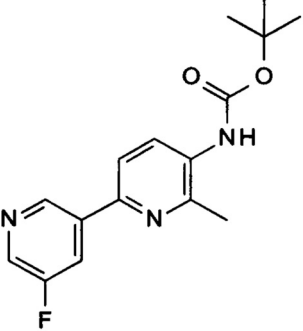
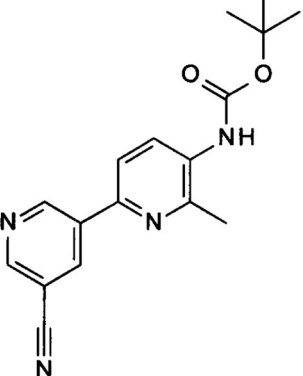
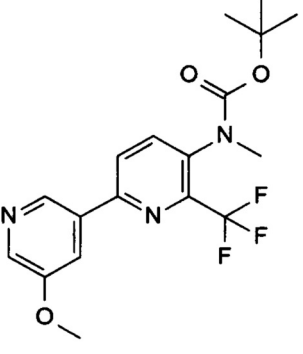
Таблица 2. Данные характеристики для соединений формулы (I), полученные с помощью способов, описанных выше

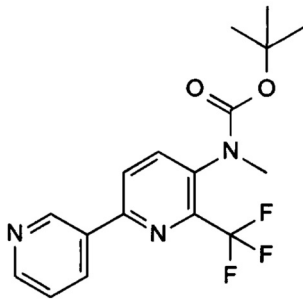
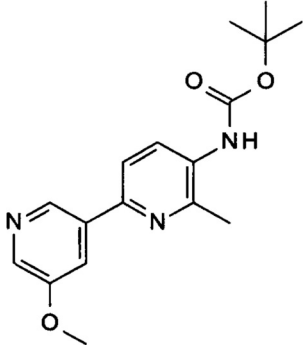
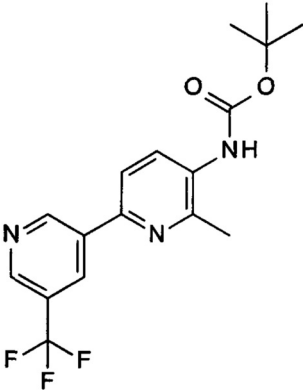
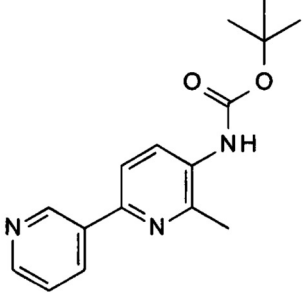
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/заряд	Способ получения массы/заряда
B1		(CD_3OD , основной ротамер) 8,97 (s, 1H), 8,53 (dd, 1H), 8,36 (d, 1H), 8,19 (d, 1H), 8,09 (d, 1H), 3,12 (s, 3H), 1,32 (s, 9H)	387,1	$[\text{MH}]^+$ 388; tr 0,86 мин	B
B2		(основной 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	$[\text{MH}]^+$ 410; tr 0,88 мин	C
B3		(основной ротамер) 9,02 (br. s, 1H), 8,54 (s, 1H), 8,19 (br.d, 1H), 7,88 (d, 1H), 7,754-7,729 (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	$[\text{MH}]^+$ 484; tr 0,96 мин	C
B4		(основной 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	$[\text{MH}]^+$ 379; tr 0,77 мин	C

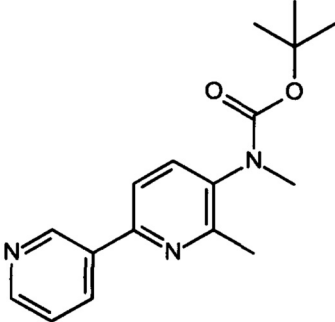
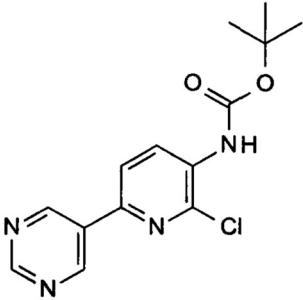
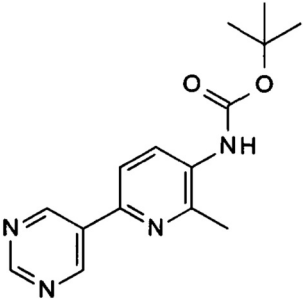
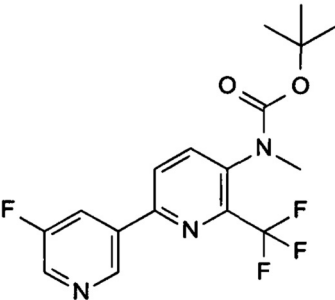
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B5		9,36 (s, 1H), 8,87-8,79 (m, 2H), 8,59 (s, 1H), 7,99 (d, 1H), 7,03 (br.s, 1H), 6,83 (t, 1H), 1,55 (s, 9H)	389,1	-	-
B6		9,06 (d, 1H), 8,78 (d, 1H), 8,61 (d, 1H), 8,36 (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		(основной пик) 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	$[\text{MH}]^+$ 398 ; tr 1,28 мин	B

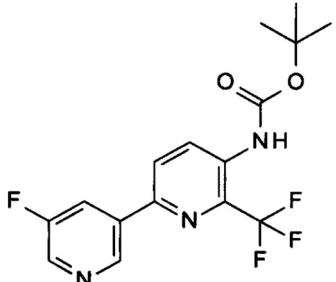
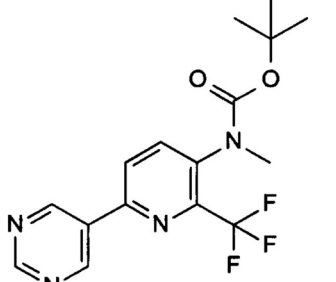
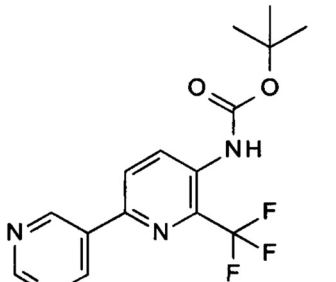
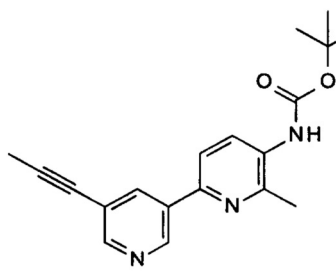
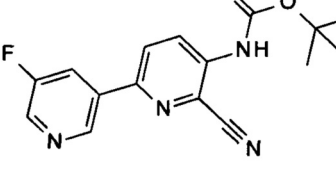
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B10		(основной ротамер) 9,05 (br.s, 1H), 8,54 (s, 1H), 8,21 (br.d, 1H), 7,99 (d, 1H), 7,82 (br.d, 1H), 3,91- 3,80 (m, 1H), 3,20- 3,10 (m, 1H), 1,32 (br.s, 9H), 1,00 (br. s, 1H), 0,48 (br.d, 2H), 0,13 (br.d, 2H)	411,2	$[\text{MH}]^+$ 412 ; tr 0,91 мин	C
B11		(CD_3OD , 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	$[\text{MH}]^+$ 430; tr 0,81 мин	C
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 [#]	 TFA-соль	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	-	-

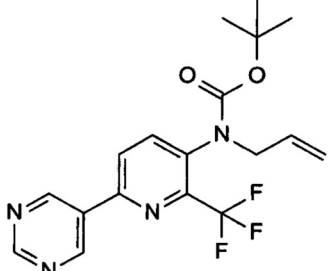
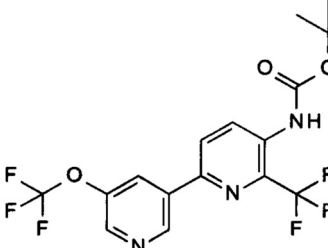
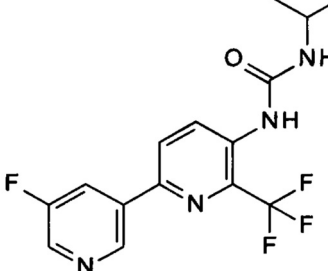
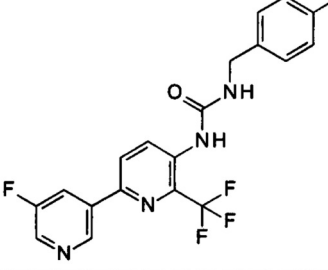
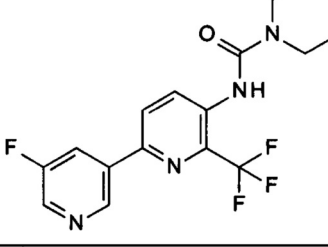
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B14		(основной ротамер) 9,07 (br.s, 1H), 8,57 (d, 1H), 8,21 (br.d, 1H), 8,01 (d, 1H), 7,72 (br.d, 1H), 3,91 (m, 1H), 3,47 (m, 1H), 1,59-1,21 (m, 12H)	385,1	[MH] ⁺ 386 ; 1,25 мин	В
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		(основной 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 мин	С

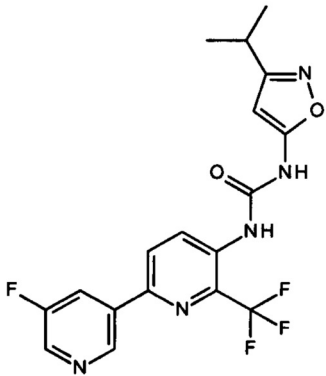
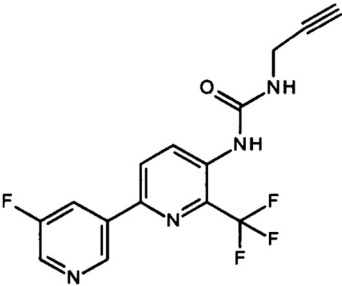
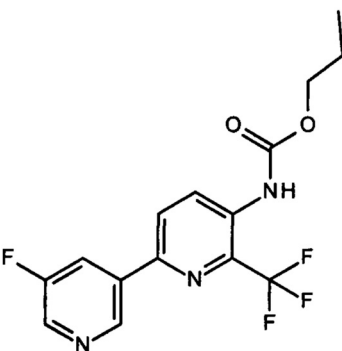
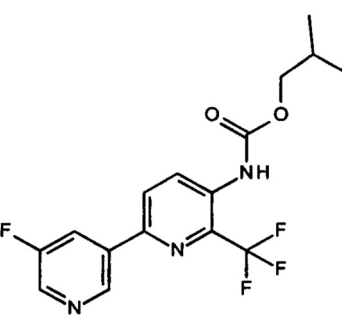
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B18		(основной ротамер) 9,02 (br.s, 1H), 8,52 (s, 1H), 8,25(br.d, 1H), 7,98(d,1H), 7,72(d, 1H), 3,21 (s, 3H), 2,44 (s, 3H), 1,33(s,9H)	367,2	$[\text{MH}]^+$ 368 ; tr 0,68 min	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		(основной 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	$[\text{MH}]^+$ 384 ; tr 0,74 мин	C

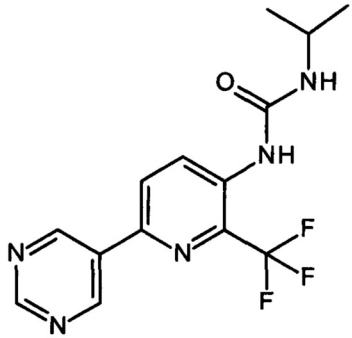
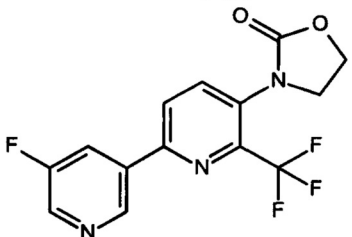
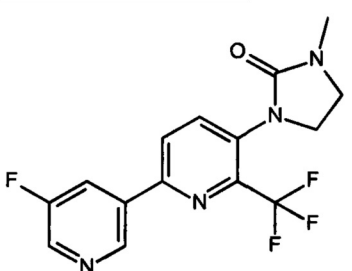
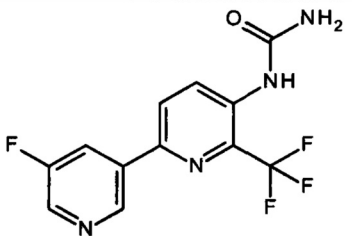
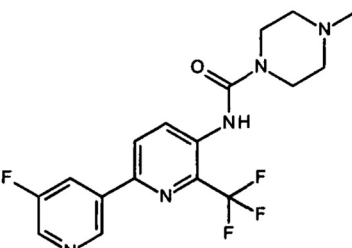
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B22		(основной ротамер) 9,27 (br.d, 1H), 8,69 (d, 1H), 8,44 (br.d, 1H), 8,00 (d, 1H), 7,73(d, 1H), 7,49- 7,41 (m, 1H), 3,21 (s, 3H), 1,32 (s, 9H)	353,1	$[\text{MH}]^+ 354$; tr 0,66 мин	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	-	-

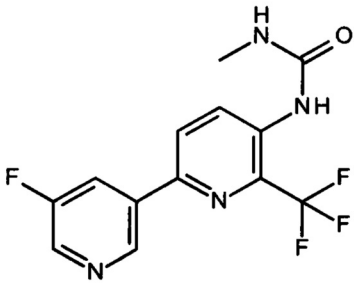
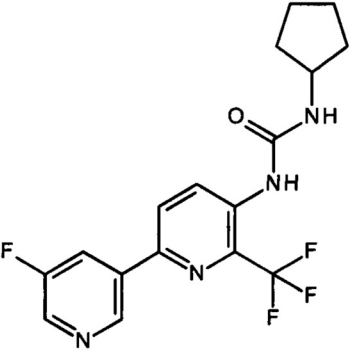
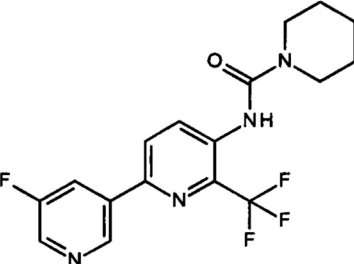
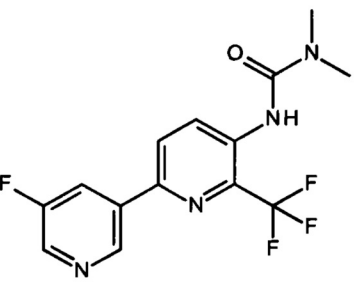
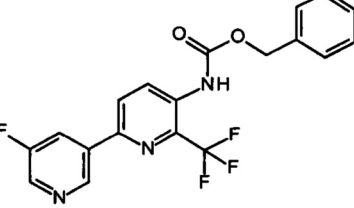
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B26		(основной ротамер) 9,38 (s, 2H), 9,24 (s, 1H), 7,64-7,50 (m, 2H), 3,20 (s, 3H), 2,53 (s, 3H), 1,37 (s, 9H)	300,2	-	-
B27		9,28 (s, 2H), 9,23 (s, 1H), 8,67 (d, 1H), 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		(основной 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 min	B

ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
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 мин	В
B31		(основной 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 мин	В
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 мин	В
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	-	-

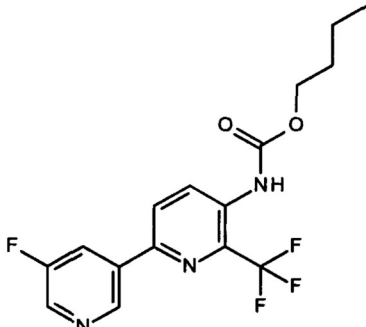
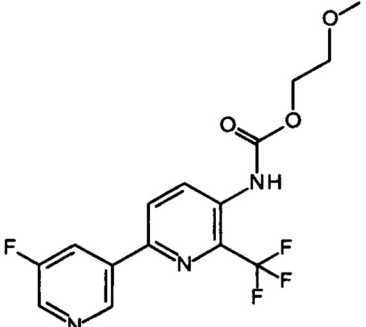
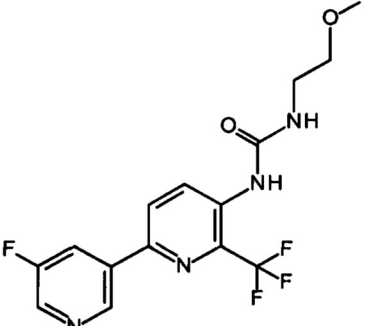
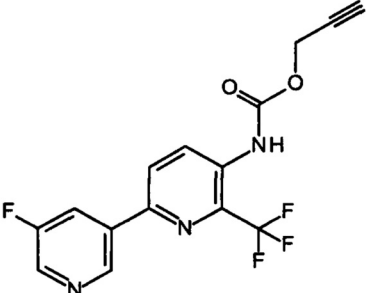
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B35		(основной ротамер) 9,45 (br.s, 2H), 9,30 (s, 1H), 8,05 (d, 1H), 7,82 (d, 1H), 5,95 (m, 1H), 5,25-5,05 (m, 2H), 4,58 (br.d, 1H), 3,75 (br. m, 1H), 1,33 (s, 9H)	380,1	$[\text{MH}]^+ 381$; tr 0,75 мин	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	$[\text{MH}]^+$ 343 ; tr 0,61 мин	C
B38		(CD_3OD) 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	$[\text{MH}]^+$ 425 ; tr 0,74 мин	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	$[\text{MH}]^+$ 371 ; tr 0,49 мин	C

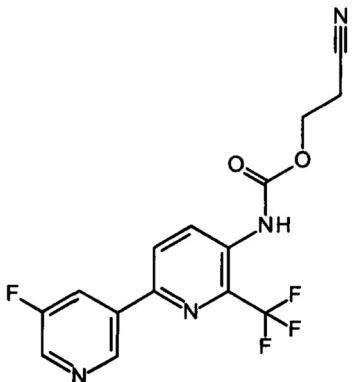
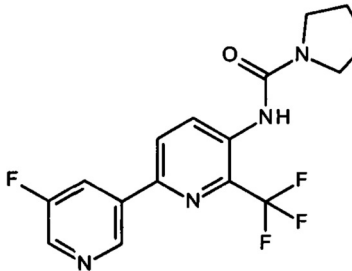
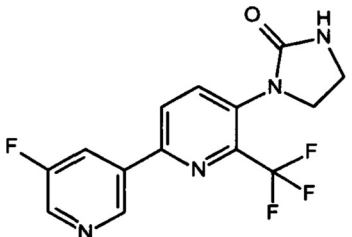
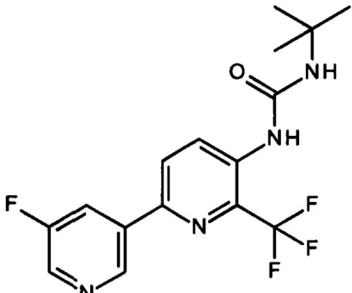
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B40		(CD_3OD) 9,15 (s, 1H), 8,73 (d, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,38-8,30 (m, 1H), 8,30 (d, 1H), 6,14 (s, 1H), 3,06-2,94 (m, 1H), 1,30 (d, 6H)	409,1	[MH] ⁺ 410 ; tr 0,69 мин	C
B41		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 мин	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 мин	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 мин	C

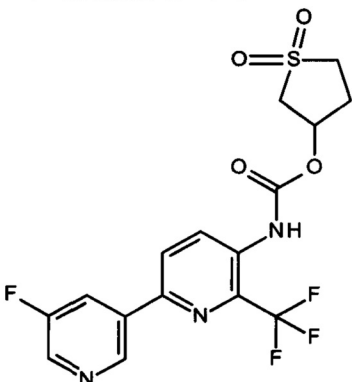
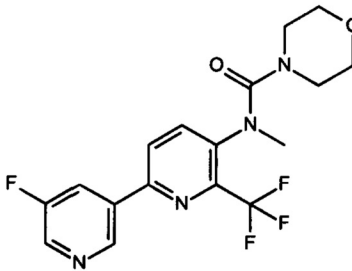
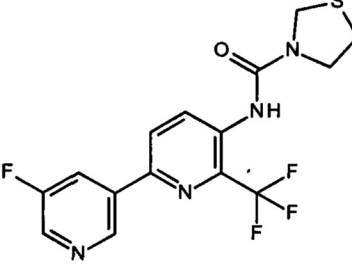
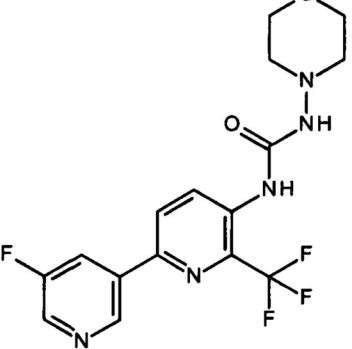
ID соединения	Структура	Данные ¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃ , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B44		(CD ₃ CN) 9,32 (s, 2H), 9,19 (s, 1H), 8,74 (d, 1H), 8,09 (d, 1H), 7,05 (br.s, 1H), 5,85 (br.s, 1H), 3,88 (m, 1H), 1,17 (d, 6H)	325,1		
B45		9,07 (s, 1H), 8,61 (d, 1H), 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 мин	В
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 мин	В
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)			

ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B49		(CD_3OD) 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_3OD) 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, 4H), 1,55-1,44 (m, 2H)			
B51		(CD_3OD) 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_3OD) 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)			

ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B54		(CD_3OD) 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_3OD) 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_3OD) 9,12 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,37-8,23 (m, 3H), 4,72 (q, 2H)			

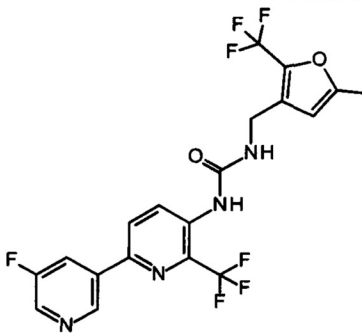
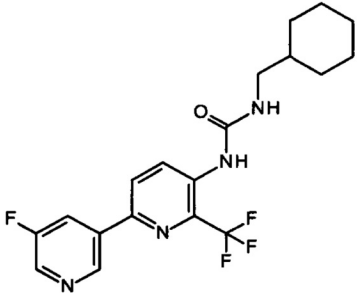
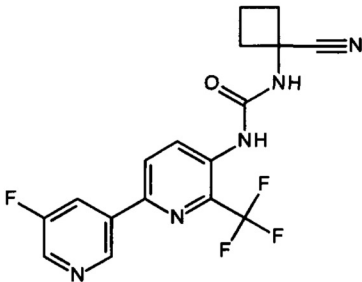
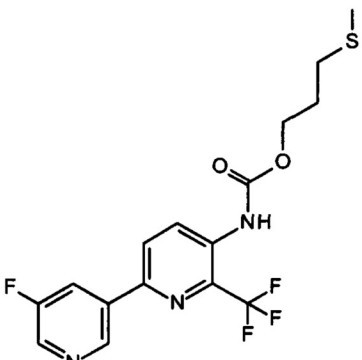
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B58		(CD_3OD) 9,12 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,40-8,22 (m, 3H), 4,20 (t, 2H), 1,74-1,65 (m, 2H), 1,51-1,39 (m, 2H), 0,99 (t, 3H)			
B59		(CD_3OD) 9,12 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 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_3OD) 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_3OD) 9,13 (s, 1H), 8,56 (d, 1H), 8,41-8,26 (m, 3H), 4,82 (d, 2H), 2,98 (t, 1H)			

ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B62		(CD_3OD) 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_3OD) 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)			

ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B66		(CD_3OD) 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_3OD) 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_3OD) 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)			

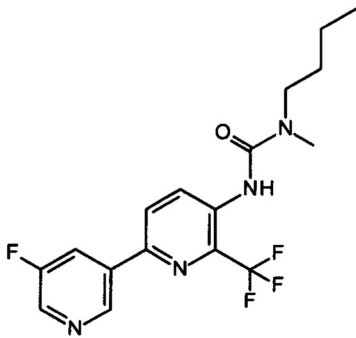
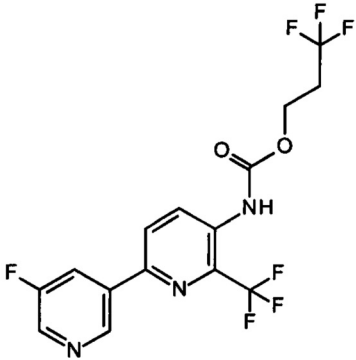
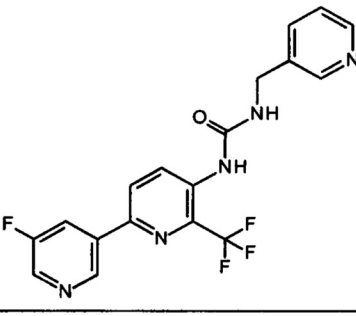
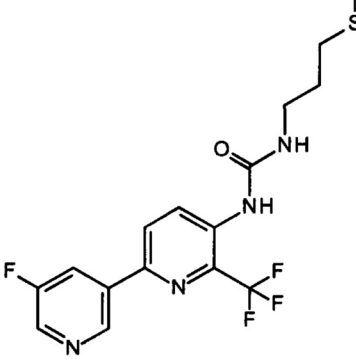
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B70		(CD_3OD) 9,13 (s, 1H), 8,98 (s, 2H), 8,82 (s, 1H), 8,72 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,35-8,23 (m, 2H)			
B71		(CD_3OD) 9,12 (s, 1H), 8,72 (d, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,38-8,29 (m, 1H), 8,24 (d, 1H), 7,48 (d, 2H), 7,31 (t, 2H), 7,06 (t, 1H)			
B72		(CD_3OD) 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_3OD) 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)			

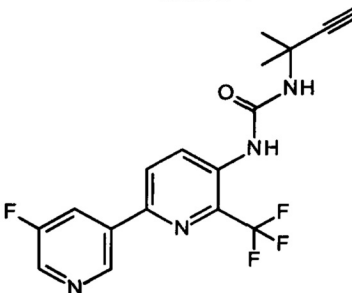
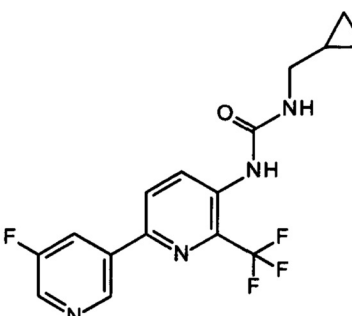
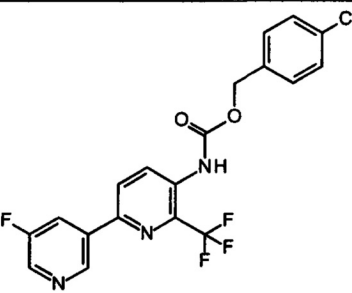
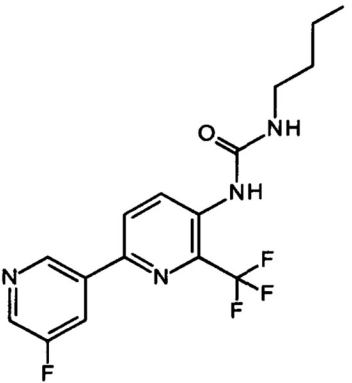
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B74		(CD_3OD) 9,15 (s, 1H), 8,58 (d, 1H), 8,38-8,31 (m, 2H), 8,02 (d, 1H), 3,23 (s, 3H), 2,79 (s, 6H)			
B75		(CD_3OD) 9,12 (s, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,37-8,22 (m, 3H), 2,99 (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)			

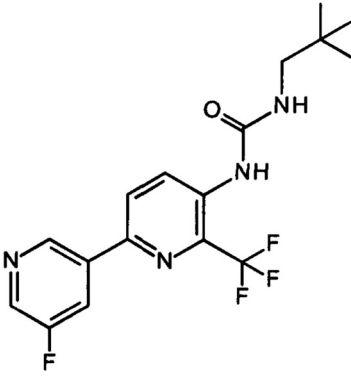
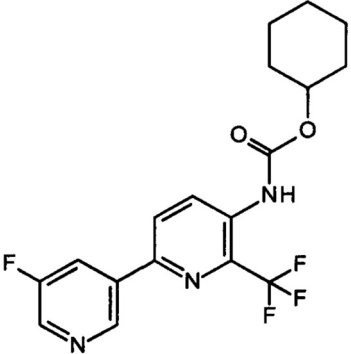
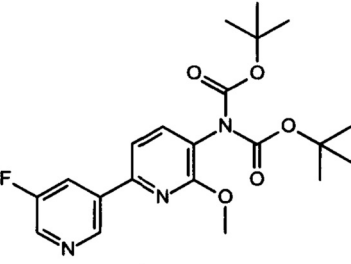
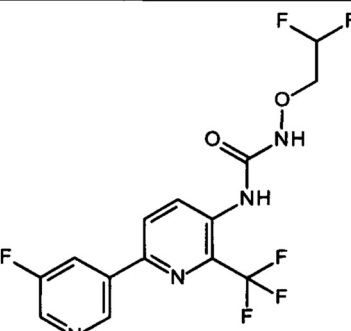
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B79		(500 МГц, CD_3OD) 9,11 (s, 1H), 8,62 (d, 1H), 8,51 (d, 1H), 8,31- 8,26 (m, 1H), 8,21 (s, 1H), 6,23 (s, 1H), 4,34 (s, 2H), 2,31 (s, 3H)			
B80		(500 МГц, CD_3OD) 9,11 (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 МГц, CD_3OD) 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 МГц, CD_3OD) 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)			

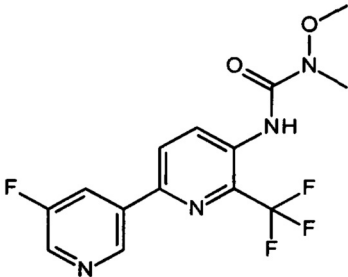
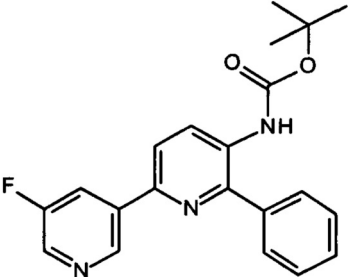
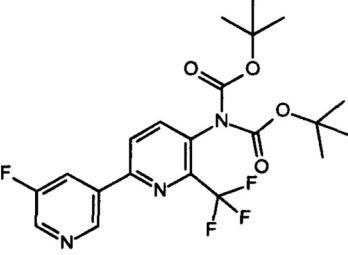
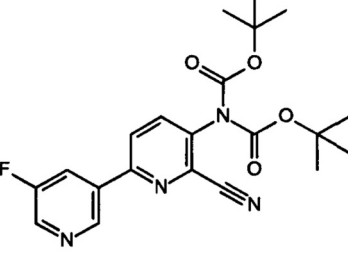
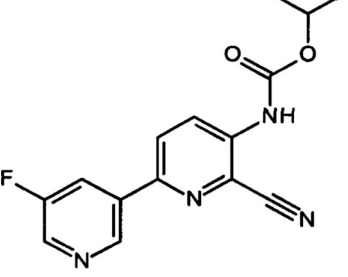
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B85		(500 МГц, CD_3OD) 9,12 (s, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,39 (d, 1H), 8,33- 8,29 (m, 1H), 8,27 (d, 1H), 4,28 (t, 2H), 3,52 (t, 2H), 3,34 (s, 3H), 2,01- 1,91 (m, 2H)			
B88		(500 МГц, CD_3OD) 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_3OD) 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 МГц, CD_3OD) 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)			

ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B91		(500 МГц, CD_3OD) 9,12 (s, 1H), 8,54 (d, 1H), 8,34-8,27 (m, 3H), 3,92 (s, 2H), 0,99 (s, 9H)			
B92		(500 МГц, CD_3OD) 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)			

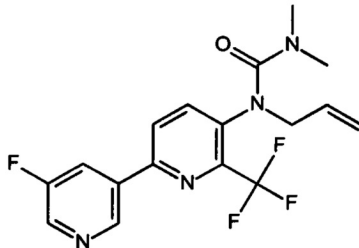
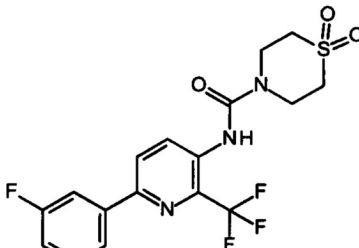
ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B95		(500 МГц, CD_3OD) 9,12 (s, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,34-8,29 (m, 1H), 8,25 (d, 1H), 8,19 (d, 1H), 3,42 (t, 2H), 3,07 (s, 3H), 1,68-1,58 (m, 2H), 1,44-1,33 (m, 2H), 1,01 (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 МГц, CD_3OD) 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 МГц, CD_3OD) 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)			

ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B102		(CD_3OD) 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 МГц, CD_3OD) 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 МГц, CD_3OD) 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 МГц, CD_3OD) 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)			

ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B107		(500 МГц, CD_3OD) 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)			

ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
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)			

ID соединения	Структура	Данные ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
B116		(CD_3OD) 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_3OD) 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_3OD) 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_3OD) 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_3OD) 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)			

ID соединения	Структура	Данные ¹ H ЯМР (400 МГц, CDCl ₃ , если не указано иное)	Масса/Да	Масса/ заряд	Способ получения массы/заряда
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)			

Физические характеристики

Соединения по настоящему изобретению характеризовали с применением одного или нескольких из следующих способов.

ЯМР

ЯМР-спектры, приведенные в данном документе, записывали либо на 400 МГц Bruker AVANCE III HD, оснащенном зондом Bruker SMART, либо на 500 МГц Bruker AVANCE III, оснащенном зондом Bruker Prodigy. Химические сдвиги выражали в ppm для слабопольного сдвига от TMS, либо с TMS, либо с сигналами остаточного растворителя в качестве внутреннего стандарта. Следующие мультиплетности применяют для описания пиков: s = синглет, d = дуплет, t = триплет, dd = двойной дуплет, m = мультиплет. Дополнительно используют br. для описания широкого сигнала и используют каж. для описания кажущейся мультиплетности.

LCMS

Данные LCMS, приведенные в данном документе, состоят из молекулярного иона [MН⁺] и времени удерживания (tr) пика, записанного на хроматограмме. Для получения данных LCMS применяли следующие приборы, способы и условия:

Способ А

Оборудование: Waters Acquity UPLC-MS с применением Sample Organizer с Sample Manager FTN, H-Class QSM, Column Manager, 2 x Column Manager Aux, фотодиодной матрицей (диапазон длин волн (нм): 210-400, ELSD и SQD 2, оснащенный колонкой Waters HSS T3 C 18 (длина колонки 30 мм, внутренний диаметр колонки 2,1 мм, размер частиц 1,8 микрон).

Способ ионизации: положительное и отрицательное электрораспыление: напряжение на капилляре (кВ) 3,00, напряжение на конусе (В) 30,00, температура источника (°C) 500, скорость поток газа в конусе (л/ч.) 10, скорость потока газа десольватации (л/ч.) 1000. Диапазон масс (Да): положительный 95-800, отрицательный 115-800.

Анализ проводили с применением времени хроматографирования, составляющего две минуты, в соответствии со следующей таблицей градиента при 40°C.

Время (минуты)	Растворитель А (%)	Растворитель В (%)	Скорость потока (мл/мин.)
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

Растворитель А: H₂O с 0,05% TFA

Растворитель В: CH₃CN с 0,05% TFA

Способ В (2-минутный способ)

Оборудование: либо (а) система Waters Acquity UPLC с одиночным квадрупольным MS-детектором Waters SQD2, детектором на фотодиодной матрице (длина волны поглощения: 254 нм, 10 ед./сек., константа времени: 0,2000 сек.), детектор заряженного аэрозоля (Corona) и блок автоматического дозатора Waters CTC 2770 (объем вводимой пробы: 2 микролитра, 1 мин. промывание уплотнителя); либо (б) система Waters Acquity UPLC с одиночным квадрупольным MS-детектором Waters QDa, детектором на фотодиодной матрице (длина волны поглощения: 254 нм, 10 ед./сек., константа времени: 0,2000 сек.), детектор заряженного аэрозоля (Corona) и блок автоматического дозатора Waters CTC 2770 (объем вводимой пробы: 2 микролитра, 1 мин. промывание уплотнителя).

Способ LC

Колонка Phenomenex 'Kinetex C18 100A' (50 мм × 4,6 мм, размер частиц 2,6 микрон), Скорость потока: 2 мл/мин, при 313 К (40 град. Цельсия),

Градиент (растворитель А: H₂O с 0,1% муравьиной кислотой; растворитель В: ацетонитрил с 0,1% муравьиной кислотой).

Анализ проводили с применением времени хроматографирования, составляющего две минуты, в соответствии со следующей таблицей градиента при 40°C.

Время (минуты)	Растворитель А (%)	Растворитель В (%)	Скорость потока (мл/мин.)
Начало	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

Способ С (1-минутный способ)

Оборудование: либо (а) система Waters Acquity UPLC с одиночным квадрупольным MS-детектором Waters SQD2, детектором на фотодиодной матрице (длина волны поглощения: 254 нм, 10 ед./сек., константа времени: 0,2000 сек.), детектор заряженного аэрозоля (Corona) и блок автоматического дозатора Waters CTC 2770 (объем вводимой пробы: 2 микролитра, 1 мин. промывание уплотнителя); либо (б) система Waters Acquity UPLC с одиночным квадрупольным MS-детектором Waters QDa, детектором на фотодиодной матрице (длина волны поглощения: 254 нм, 10 ед./сек., константа времени: 0,2000 сек.), детектор заряженного аэрозоля (Corona) и блок автоматического дозатора

Waters CTC 2770 (объем вводимой пробы: 2 микролитра, 1 мин. промывание уплотнителя).

Способ LC

Колонка Phenomenex 'Kinetex C18 100A' (50 мм × 4,6 мм, размер частиц 2,6 микрон),

Скорость потока: 2 мл/мин, при 313 К (40 град. Цельсия),

Градиент (растворитель А: H₂O с 0,1% муравьиной кислотой; растворитель В: ацетонитрил с 0,1% муравьиной кислотой).

Анализ проводили с применением времени хроматографирования, составляющего одну минуту, в соответствии со следующей таблицей градиента при 40°C.

Время (минуты)	Растворитель А (%)	Растворитель В (%)	Скорость потока (мл/мин.)
Начало	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

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИМЕРЫ

В1 Довсходовая гербицидная активность

Семена сортов следующих тестируемых видов высевали в стандартную почву в горшках: *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) и *Setaria faberi* (SETFA).

После культивирования в течение одного дня (до появления всходов) при контролируемых условиях в теплице (24/16°C, 14-часовой световой период день/ночь, 65% влажность) растения опрыскивали водным раствором для опрыскивания, полученным из состава технического активного ингредиента в растворе ацетон/вода (50:50), содержащем 0,5% Tween 20 (полиоксиэтиленсорбитанмонолаурат, CAS RN CAS 9005-64-5). Затем тестируемые растения выращивали в теплице при контролируемых условиях (24/16°C, 14-часовой световой период день/ночь, 65% влажность) и поливали дважды в день. Через 13 дней проводили оценку результатов тестирования (5 = повреждение всего растения; 0 = отсутствие повреждения у растения). Результаты представлены в таблицах В 1 а и В1б.

Таблицы В1а и В1б Контроль некоторых видов сорняков с помощью соединения формулы (I) после довсходового применения

Таблица В1а: тест 1а

ID соединения	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

ID соединения	Норма (г/га)	LOLPE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA	TRAZW
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
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

ID соединения	Норма (г/га)	LOLPE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA	TRAZW
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
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 B1b: тест 1b

ID соединения	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

ID соединения	Норма (г/га)	LOLPE	AMARE	SETFA	ECHCG	ZEAMX	ABUTH
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

Соединения, которые оценили на 4 или 5 в отношении одного или нескольких видов растения, являются особенно предпочтительными.

B2 После всходов гербицидная активность

Семена сортов следующих тестируемых видов высевали в стандартную почву в горшках: *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) и *Setaria faberi* (SETFA). После культивирования в течение 8 дней (после появления всходов) при контролируемых условиях в теплице (24/16°C, 14-часовой световой период день/ночь, 65% влажность) растения опрыскивали водным раствором для опрыскивания, полученным из состава технического активного ингредиента в растворе ацетон/вода (50:50), содержащем 0,5% Tween 20 (полиоксиэтиленсорбитанмонолаурат, CAS RN 9005-64-5). Затем тестируемые растения выращивали в теплице при контролируемых условиях (24/16°C, 14-часовой световой период день/ночь, 65% влажность) и поливали дважды в день. Через 13 дней проводили оценку результатов тестирования (5 = повреждение всего растения; 0 = отсутствие повреждения у растения отсутствует). Результаты представлены в таблицах B2a и B2b.

Таблицы B2a и B2b Контроль некоторых видов сорняков с помощью соединения формулы (I) после после всходов применения

Таблица В2а: тест 2а

ID соединения	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

5

10

15

20

25

30

35

40

45

ID соединения	Норма (г/га)	LOLPE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA	TRAZW
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
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

ID соединения	Норма (г/га)	LOLPE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA	TRAZW
B123	1000	1	5	2	3	2	1

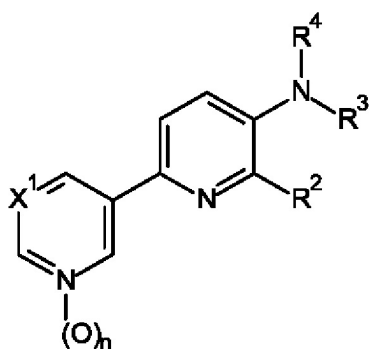
Таблица B2b: тест 2b

ID соединения	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
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

Соединения, которые оценили на 4 или 5 в отношении одного или нескольких видов растения, являются особенно предпочтительными.

(57) Формула изобретения

1. Применение соединения формулы (I):



(I),

или его агрохимически приемлемой соли, где X^1 представляет собой N или CR^1 ;

R^1 выбран из группы, состоящей из водорода, циано, галогена, C_1 - C_3 алкила, C_3 - C_4 алкинила, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 галогеналкила, C_1 - C_3 галогеналкокси и C_1 - C_3 тиоалкила;

R^2 выбран из группы, состоящей из галогена, циано, C_1 - C_6 алкила,

C_1 - C_6 галогеналкила, $-C(O)OC_1$ - C_6 алкила и фенила;

R^3 представляет собой $-C(O)X^2R^{12}$;

X^2 представляет собой O или NR^{10} ;

5 если X^2 представляет собой O, то R^{12} представляет собой C_1 - C_6 алкил;

если X^2 представляет собой NR^{10} , то R^{12} выбран из группы, состоящей из C_1 - C_4 алкила, C_1 - C_3 алкокси, $-(CH_2)_3SCH_3$, C_1 - C_3 галогеналкила, C_3 - C_6 алкинила и $(CR^aR^b)_qR^{11}$;

10 R^{10} выбран из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_6 алкила;

или R^{10} и R^{12} вместе с атомом азота, к которому они присоединены, могут образовывать 5- или 6-членное кольцо, необязательно содержащее 1-3 дополнительных гетероатома, каждый из которых независимо выбран из O, N или S, где, если указанное

15 кольцо содержит серу в кольце, указанная сера в кольце находится в форме $S(O)_p$;

R^4 выбран из группы, состоящей из водорода, метила, этила, аллила, бут-2-инила, $C(O)R^9$ и $-(CH_2)_qR^5$;

R^a представляет собой водород;

20 R^b представляет собой водород;

R^5 выбран из группы, состоящей из циклопропила, $-CO_2$ метила и фенила, необязательно замещенных 1-2 группами R^8 ;

каждый R^8 независимо выбран из метила, этила, хлора или фтора;

25 R^9 представляет собой C_1 - C_6 алкокси;

или R^4 и R^{10} вместе с атомами, к которым они присоединены, образуют 5- или 6-членную кольцевую систему, необязательно содержащую 1-3 дополнительных гетероатома, независимо выбранных из S, O и N;

30 или R^4 и R^{12} вместе с атомами, к которым они присоединены, образуют 5- или 6-членную кольцевую систему, необязательно содержащую 1-3 дополнительных гетероатома, независимо выбранных из S, O и N;

R^{11} выбран из группы, состоящей из C_3 - C_6 циклоалкила, и замещенной или незамещенной кольцевой системы, выбранной из кольцевой системы изоксазолила, фенила, пиридила, пиримидинила, тетрагидропиридила и морфолинила, причем

кольцевая система, если замещена, замещена 1-3 независимыми R^8 ;

n равняется 0 или 1;

40 p равняется 0, 1 или 2;

q равняется 0 или 1;

r равняется 1, 2, 3, 4 или 5, s равняется 1, 2, 3, 4 или 5, и сумма r + s меньше или равняется 6;

в качестве гербицида,

при условии, что соединение формулы (I) не является

45 (i) трет-бутил-N-[2-метил-6-(3-пиридил)-3-пиридил]карбаматом.

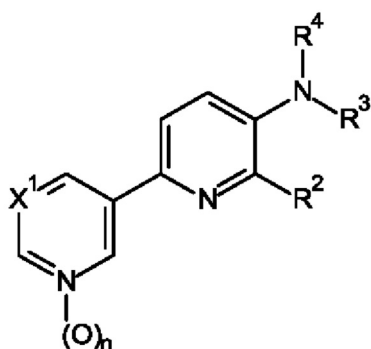
2. Применение по п. 1, где X^1 представляет собой N.

3. Применение по любому из предыдущих пунктов, где X^2 представляет собой O.

4. Применение по п. 1 или 2, где X^2 представляет собой NR^{10} .

5. Применение по п. 1, где X^1 представляет собой CR^1 , и R^1 выбран из группы, состоящей из циано, хлора, метокси-, дифторметила и трифторметила.

6. Соединение формулы (I)



(I),

или его агрохимически приемлемая соль, где

X^1 представляет собой N или CR^1 ;

R^1 выбран из группы, состоящей из водорода, циано, галогена, C_1 - C_3 алкила,

C_3 - C_4 алкинила, C_1 - C_3 алкокси, C_1 - C_3 галогеналкила, C_1 - C_3 галогеналкокси и C_1 - C_3 тиоалкила;

R^2 выбран из группы, состоящей из галогена, циано, C_1 - C_6 алкила, C_1 - C_6 галогеналкила, $-C(O)OC_1$ - C_6 алкила и фенила;

R^3 представляет собой $-C(O)X^2 R^{12}$;

X^2 представляет собой NR^{10} и либо:

R^{10} вместе с R^4 и атомами, к которым R^{10} и R^4 присоединены, образуют 5- или 6-членную кольцевую систему, необязательно содержащую 1 дополнительный гетероатом, независимо выбранный из S в форме $S(O)_p$,

или R^{10} вместе с R^{12} и атомом азота, к которому R^{10} и R^{12} присоединены, образуют 5- или 6-членную кольцевую систему, необязательно содержащую 1 дополнительный гетероатом, независимо выбранный из O и N, и

p равняется 0, 1 или 2.

7. Гербицидная композиция, содержащая гербицидно эффективное количество соединения по п. 5 или 6 и приемлемое с точки зрения сельского хозяйства вспомогательное средство для ее составления.

8. Способ контроля сорняков в месте произрастания, предусматривающий применение по отношению к месту произрастания достаточного для контроля сорняков количества соединения формулы (I) по любому из пп. 1-6 или достаточного для контроля сорняков количества композиции по п. 7.