



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **128253** (13) **C2**  
(51) МПК  
**A01N 43/40** (2006.01)  
**C07D 405/04** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ  
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<p>(21) Номер заявки: <b>а 2020 07903</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>09.05.2019</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>23.05.2024</b></p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>62/670,538</b></p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>11.05.2018</b></p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>US</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: <b>13.01.2021, Бюл.№ 2</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>22.05.2024, Бюл.№ 21</b></p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>PCT/US2019/031428, 09.05.2019</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Кістер Джеремі (US), Сачіві Норберт М. (US), Сіддалл Томас Л. (US), Горті Ліндсі Г. (US), Ніяз Ноормохамед М. (US), Епп Джеффрі Б. (US)</b></p> <p>(73) Володілець (володільці): <b>КОРТЕВА АГРИСАЙЄНС ЕЛЕЛСІ, 9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268, United States of America (US)</b></p> <p>(74) Представник: <b>Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367</b></p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: <b>US 2014/0274701 A1, 18.09.2014 US 2015/0051074 A1, 19.02.2015 US 2003/0114311 A1, 19.06.2003 US 2012/0157314 A1, 21.06.2012 PUBCHEM, (20150213), Database accession no. 9043780, page 2, see 2D structure</b></p>
---	---

**(54) 4-АМІНО-6-(1,3-БЕНЗОДІОКСОЛ)ПІКОЛІНАТИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ ЯК ГЕРБІЦИДІВ****(57) Реферат:**

У даному документі передбачені 4-аміно-6-(1,3-бензодіоксол)піколінові кислоти, композиції, які містять 4-аміно-6-(1,3-бензодіоксол)піколінові кислоти, і використання цих сполук і композицій для контролю небажаної рослинності.

**UA 128253 C2**



## ПЕРЕХРЕСНЕ ПОСИЛАННЯ НА СПОРІДНЕНІ ЗАЯВКИ

Дана заявка заявляє перевагу пріоритету попередньої заявки на патент США № 62/670538, поданої 11 травня 2018 року, яка таким чином включена в даний документ за допомогою посилання в її повному обсязі.

## 5 РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Поява небажаної рослинності, наприклад бур'янів, є постійною проблемою, з якою стикаються фермери, щодо сільськогосподарських культур, пасовищ та інших посадок. Бур'яни конкурують із сільськогосподарськими культурами і негативно впливають на врожайність сільськогосподарських культур. Застосування хімічних гербіцидів є важливим інструментом у

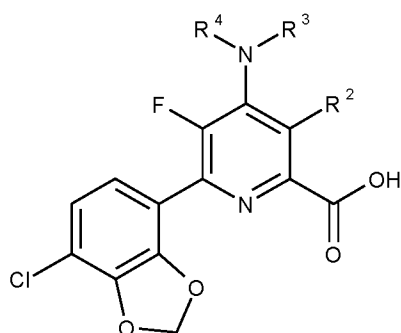
10 здійсненні контролю небажаної рослинності.

Залишається потреба в нових хімічних гербіцидах, які забезпечують ширший спектр контролю бур'янів, селективність, мінімальне ушкодження сільськогосподарських культур, стабільність за умов зберігання, легкість експлуатації, більш високу активність щодо бур'янів, та/або в засобах для усунення стійкості щодо гербіцидів, яка розвинулася щодо гербіцидів, застосовуваних на сьогодні. Розглянуті в даному документі сполуки, композиції і способи

15 призначені для задоволення цих та інших потреб.

## СТИСЛИЙ ОПИС

У даному документі передбачені сполуки, визначені формулою I,



20 (I),

де

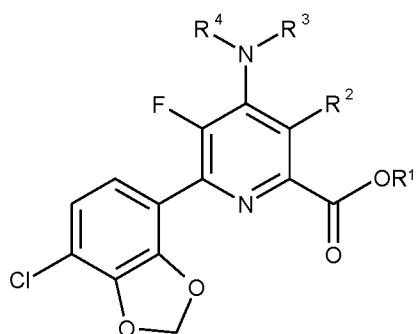
$R^2$  являє собою галоген,  $C_1$ - $C_4$ алкіл,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл,  $C_2$ - $C_4$ алкеніл,  $C_2$ - $C_4$ галогеналкеніл,  $C_2$ - $C_4$ алкініл,  $C_1$ - $C_4$ алкокси,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкокси,  $C_1$ - $C_4$ алкілтіо,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілтіо, аміно,  $C_1$ - $C_4$ алкіламіно,  $C_2$ - $C_4$ галогеналкіламіно, форміл,  $C_1$ - $C_3$ алкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкілкарбоніл, ціано або групу формули  $-CR^5=CR^6-SiR^7R^8R^9$ , де  $R^5$  являє собою водень, F або Cl;  $R^6$  являє собою водень, F, Cl,  $C_1$ - $C_4$ алкіл або  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл;  $R^7$ ,  $R^8$  і  $R^9$  незалежно являють собою  $C_1$ - $C_{10}$ алкіл,  $C_3$ - $C_6$ циклоалкіл, феніл, заміщений феніл,  $C_1$ - $C_{10}$ алкокси або OH; і

25  $R^3$  і  $R^4$  незалежно являють собою водень,  $C_1$ - $C_6$ алкіл,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкіл,  $C_3$ - $C_6$ алкеніл,  $C_3$ - $C_6$ галогеналкеніл,  $C_3$ - $C_6$ алкініл, форміл,  $C_1$ - $C_3$ алкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_6$ алкоксикарбоніл,  $C_1$ - $C_6$ алкілкарбаміл,  $C_1$ - $C_6$ алкілсульфоніл,  $C_1$ - $C_6$ триалкілсиліл,  $C_1$ - $C_6$ діалкілфосфоніл, або  $R^3$  і  $R^4$ , узяті разом із N, являють собою 5- або 6-членне насичене кільце, або  $R^3$  і  $R^4$ , узяті разом, являють собою  $=CR^3(R^4)$ , де  $R^3$  і  $R^4$  незалежно являють собою

30 водень,  $C_1$ - $C_6$ алкіл,  $C_3$ - $C_6$ алкеніл,  $C_3$ - $C_6$ алкініл,  $C_1$ - $C_6$ алкокси або  $C_1$ - $C_6$ алкіламіно, або  $R^3$  і  $R^4$ , узяті разом із  $=C$ , являють собою 5- або 6-членне насичене кільце;

35 або їх прийнятні із погляду сільського господарства сіль, естер або N-оксид.

У деяких варіантах здійснення сполука може бути визначена формулою IA,



40 (IA),

де

$R^1$  являє собою водень,  $C_1$ - $C_8$ алкіл,  $C_1$ - $C_8$ галогеналкіл,  $C_2$ - $C_8$ алкеніл,  $C_2$ - $C_8$ галогеналкеніл,  $C_2$ - $C_8$ алкініл, феніл, заміщений феніл або  $C_7$ - $C_{12}$ арилалкіл;

$R^2$  являє собою галоген,  $C_1$ - $C_4$ алкіл,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл,  $C_2$ - $C_4$ алкеніл,  $C_2$ - $C_4$ галогеналкеніл,  $C_2$ - $C_4$ алкініл,  $C_1$ - $C_4$ алкокси,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкокси,  $C_1$ - $C_4$ алкілтіо,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілтіо, аміно,  $C_1$ - $C_4$ алкіламіно,  $C_2$ - $C_4$ галогеналкіламіно, форміл,  $C_1$ - $C_3$ алкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкілкарбоніл, ціано або групу формули  $-CR^5=CR^6-SiR^7R^8R^9$ , де  $R^5$  являє собою водень, F або Cl;  $R^6$  являє собою водень, F, Cl,  $C_1$ - $C_4$ алкіл або  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл;  $R^7$ ,  $R^8$  і  $R^9$  незалежно являють собою  $C_1$ - $C_{10}$ алкіл,  $C_3$ - $C_6$ циклоалкіл, феніл, заміщений феніл,  $C_1$ - $C_{10}$ алкокси або OH; і

$R^3$  і  $R^4$  незалежно являють собою водень,  $C_1$ - $C_6$ алкіл,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкіл,  $C_3$ - $C_6$ алкеніл,  $C_3$ - $C_6$ галогеналкеніл,  $C_3$ - $C_6$ алкініл, форміл,  $C_1$ - $C_3$ алкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_6$ алкоксикарбоніл,  $C_1$ - $C_6$ алкілкарбаміл,  $C_1$ - $C_6$ алкілсульфоніл,  $C_1$ - $C_6$ триалкілсиліл,  $C_1$ - $C_6$ діалкілфосфоніл, або  $R^3$  і  $R^4$ , узяті разом із N, являють собою 5- або 6-членне насичене кільце, або  $R^3$  і  $R^4$ , узяті разом, являють собою  $=CR^3(R^4)$ , де  $R^3$  і  $R^4$  незалежно являють собою водень,  $C_1$ - $C_6$ алкіл,  $C_3$ - $C_6$ алкеніл,  $C_3$ - $C_6$ алкініл,  $C_1$ - $C_6$ алкокси або  $C_1$ - $C_6$ алкіламіно, або  $R^3$  і  $R^4$ , узяті разом із =C, являють собою 5- або 6-членне насичене кільце;

або її прийнятні із погляду сільського господарства сіль або N-оксид.

Також передбачені гербіцидні композиції, що містять сполуки формули I та/або формули IA і прийнятні із погляду сільського господарства допоміжну речовину або носій.

Також передбачені способи контролю небажаної рослинності, які включають нанесення гербіцидно ефективною кількістю сполуки формули I та/або формули IA або гербіцидною композиції, що містить сполуки формули I та/або формули IA і прийнятні із погляду сільського господарства допоміжну речовину або носій.

#### КОРОТКИЙ ОПИС ГРАФІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

На фігурі 1A представлений графік активності сполук 1-15 щодо вибраних видів широколистяних бур'янів за норми нанесення 17,5 г а. і./га.

На фігурі 1B представлений графік активності сполук 1-15 щодо вибраних видів злакових бур'янів за норми нанесення 17,5 г а. і./га.

На фігурі 2A представлений графік активності сполук 1-15 щодо вибраних видів широколистяних бур'янів за норми нанесення 35 г а. і./га.

На фігурі 2B представлений графік активності сполук 1-15 щодо вибраних видів злакових бур'янів за норми нанесення 35 г а. і./га.

На фігурі 3A представлений графік активності сполук 1-15 щодо вибраних видів широколистяних бур'янів за норми нанесення 70 г а. і./га.

На фігурі 3B представлений графік активності сполук 1-15 щодо вибраних видів злакових бур'янів за норми нанесення 70 г а. і./га.

На фігурі 4A представлений графік активності сполук 1-15 щодо вибраних видів широколистяних бур'янів за норми нанесення 140 г а. і./га.

На фігурі 4B представлений графік активності сполук 1-15 щодо вибраних видів злакових бур'янів за норми нанесення 140 г а. і./га.

#### ДЕТАЛЬНИЙ ОПИС ВІНАХОДУ

##### Визначення

У контексті даного документа гербіцид і гербіцидно активний інгредієнт означають сполуку, яка контролює небажану рослинність за умови застосування у відповідній кількості.

У контексті даного документа контроль або здійснення контролю небажаної рослинності означає знищення або запобігання появі рослинності, або забезпечення будь-якого іншого несприятливого модифікувального ефекту щодо рослинності, наприклад, відхилення від природного росту або розвитку, регуляцію, втрату вологи, затримку розвитку тощо.

У контексті даного документа гербіцидно ефективно або достатня для контролю рослинності кількість означає кількість гербіцидно активного інгредієнту, нанесення якого забезпечує контроль відповідної небажаної рослинності.

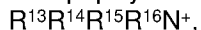
У контексті даного документа застосування гербіциду або гербіцидною композиції означає її доставку безпосередньо щодо цільової рослинності, або місця її зростання, або території, де потрібний контроль небажаної рослинності. Способи нанесення включають без обмеження передсходове приведення в контакт ґрунту або води, післясходове приведення в контакт небажаної рослинності або ділянки, прилеглої до небажаної рослинності.

У контексті даного документа рослини та рослинність включають без обмеження насіння у стані спокою, проросле насіння, проростки, що сходять, рослини, що розвиваються з вегетативних живців, незрілу рослинність і сформовану рослинність.

У контексті даного документа прийнятні із погляду сільського господарства солі і естери відносяться до солей та естерів, які проявляють гербіцидну активність або які перетворюються або можуть бути перетворені в рослинах, воді або ґрунті у згаданий гербіцид. Ілюстративні прийнятні із погляду сільського господарства естери являють собою ті, які піддаються або

можуть бути піддані гідролізу, окисленню, метаболізуванню або перетворенню яким-небудь іншим способом, наприклад, у рослинах, воді або ґрунті, у відповідну карбонову кислоту, яка залежно від рН може бути в дисоційованій або недисоційованій формі.

Відповідні солі включають солі, одержані з лужних або лужноземельних металів, і солі, одержані з амонію та амінів. Переважні катіони включають катіони натрію, калію, магнію і амонію формули



де кожний  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  і  $R^{16}$  незалежно являє собою водень або  $C_1$ - $C_{12}$ алкіл,  $C_3$ - $C_{12}$ алкеніл або  $C_3$ - $C_{12}$ алкініл, кожний із яких необов'язково заміщений однією або декількома гідрокси-,  $C_1$ - $C_4$ алкокси-,  $C_1$ - $C_4$ алкілтіо- або фенільними групами, за умови, що  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  і  $R^{16}$  є стерично сумісними. Крім того, будь-які два з  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  і  $R^{16}$  разом можуть являти собою аліфатичний дифункціональний фрагмент, який містить від одного до дванадцяти атомів вуглецю і не більше двох атомів кисню або сірки. Солі сполук формули (I) можна одержувати шляхом обробки сполук формули (I) гідроксидом металу, таким як гідроксид натрію, аміном, таким як аміак, триметиламін, діетаноламін, 2-метилтіопропіламін, біс-аліламін, 2-бутоксietiламін, морфолін, циклододециламін або бензиламін, або гідроксидом тетраалкіламонію, таким як гідроксид тетраметиламонію або гідроксид холіну. У деяких прикладах солі аміну можуть бути переважними формами сполук формули (I), оскільки вони водорозчинні і підходять для одержання гербіцидних композицій на водній основі, що може бути необхідним для деяких видів нанесення.

Сполуки формули (I) включають N-оксиди. N-оксиди піридину можна одержувати шляхом окислення відповідних піридинів. Відповідні способи окислення описані, наприклад, у Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods in organic chemistry], розширені і подальші томи до 4-го видання, том E 7b, стор. 565 f.

У контексті даного документа, якщо не вказане інше, ацил відноситься до формілу,  $C_1$ - $C_3$ алкілкарбонілу і  $C_1$ - $C_3$ галогеналкілкарбонілу.  $C_1$ - $C_6$ ацил відноситься до формілу,  $C_1$ - $C_5$  алкілкарбонілу і  $C_1$ - $C_5$ галогеналкілкарбонілу (всього група містить від 1 до 6 атомів вуглецю).

У контексті даного документа алкіл відноситься до насичених вуглеводневих фрагментів із прямим ланцюгом або насичених вуглеводневих фрагментів із розгалуженим ланцюгом. Якщо не вказане інше, то маються на увазі  $C_1$ - $C_{10}$ алкільні групи. Приклади включають метил, етил, пропіл, 1-метилетил, бутіл, 1-метилпропіл, 2-метилпропіл, 1,1-диметилетил, пентил, 1-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 2,2-диметилпропіл, 2-етилпропіл, гексил, 1,1-диметилпропіл, 1,2-диметилпропіл, 1-метилпентил, 2-метилпентил, 3-метилпентил, 4-метилпентил, 1,1-диметилбутил, 1,2-диметилбутил, 1,3-диметилбутил, 2,2-диметилбутил, 2,3-диметилбутил, 3,3-диметилбутил, 1-етилбутил, 2-етилбутил, 1,1,2-триметилпропіл, 1,2,2-триметилпропіл, 1-етил-1-метилпропіл і 1-етил-2-метилпропіл.

Використовуваний у даному документі термін "галогеналкіл" означає алкільні групи з прямим або розгалуженим ланцюгом, при цьому в таких групах атоми водню можуть бути частково або повністю заміщені атомами галогену. Якщо не вказане інше, то маються на увазі групи  $C_1$ - $C_8$ . Приклади включають хлорметил, бромметил, дихлорметил, трихлорметил, фторметил, дифторметил, трифторметил, хлорфторметил, дихлорфторметил, хлордифторметил, 1-хлоретил, 1-брометил, 1-фторетил, 2-фторетил, 2,2-дифторетил, 2,2,2-трифторетил, 2-хлор-2-фторетил, 2-хлор-2-дифторетил, 2,2-дихлор-2-фторетил, 2,2,2-трихлоретил, пентафторетил і 1,1,1-трифторпроп-2-іл.

У контексті даного документа алкеніл означає ненасичені вуглеводневі фрагменти із прямим ланцюгом або вуглеводневі фрагменти з розгалуженим ланцюгом, які містять подвійний зв'язок. Якщо не вказано інше, то мається на увазі  $C_2$ - $C_8$ алкеніл. Алкенільні групи можуть містити більше ніж один ненасичений зв'язок. Приклади включають етеніл, 1-пропеніл, 2-пропеніл, 1-метилетеніл, 1-бутеніл, 2-бутеніл, 3-бутеніл, 1-метил-1-пропеніл, 2-метил-1-пропеніл, 1-метил-2-пропеніл, 2-метил-2-пропеніл, 1-пентеніл, 2-пентеніл, 3-пентеніл, 4-пентеніл, 1-метил-1-бутеніл, 2-метил-1-бутеніл, 3-метил-1-бутеніл, 1-метил-2-бутеніл, 2-метил-2-бутеніл, 3-метил-2-бутеніл, 1-метил-3-бутеніл, 2-метил-3-бутеніл, 3-метил-3-бутеніл, 1,1-диметил-2-пропеніл, 1,2-диметил-1-пропеніл, 1,2-диметил-2-пропеніл, 1-етил-1-пропеніл, 1-етил-2-пропеніл, 1-гексеніл, 2-гексеніл, 3-гексеніл, 4-гексеніл, 5-гексеніл, 1-метил-1-пентеніл, 2-метил-1-пентеніл, 3-метил-1-пентеніл, 4-метил-1-пентеніл, 1-метил-2-пентеніл, 2-метил-2-пентеніл, 3-метил-2-пентеніл,

4-метил-2-пентеніл, 1-метил-3-пентеніл, 2-метил-3-пентеніл, 3-метил-3-пентеніл, 4-метил-3-пентеніл, 1-метил-4-пентеніл, 2-метил-4-пентеніл, 3-метил-4-пентеніл, 4-метил-4-пентеніл, 1,1-диметил-2-бутеніл, 1,1-диметил-3-бутеніл, 1,2-диметил-1-бутеніл, 1,2-диметил-2-бутеніл, 1,2-диметил-3-бутеніл, 1,3-диметил-1-бутеніл, 1,3-диметил-2-бутеніл, 1,3-диметил-3-бутеніл, 2,2-диметил-3-бутеніл, 2,3-диметил-1-бутеніл, 2,3-диметил-2-бутеніл, 2,3-диметил-3-бутеніл, 3,3-диметил-1-бутеніл, 3,3-диметил-2-бутеніл, 1-етил-1-бутеніл, 1-етил-2-бутеніл, 1-етил-3-бутеніл, 2-етил-1-бутеніл, 2-етил-2-бутеніл, 2-етил-3-бутеніл, 1,1,2-триметил-2-пропеніл, 1-етил-1-метил-2-пропеніл, 1-етил-2-метил-1-пропеніл і 1-етил-2-метил-2-пропеніл. Вініл відноситься до групи, яка має структуру  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ; 1-пропеніл відноситься до групи, яка має структуру  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ; і 2-пропеніл відноситься до групи, яка має структуру  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

У контексті даного документа алкініл являє собою вуглеводневий фрагмент із прямим ланцюгом або вуглеводневий фрагмент із розгалуженим ланцюгом, які містять потрійний зв'язок. Якщо не вказане інше, то маються на увазі  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ алкінільні групи. Алкінільні групи можуть містити більше ніж один ненасичений зв'язок. Приклади включають  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ алкініл, такий як етиніл, 1-пропініл, 2-пропініл (або пропаргіл), 1-бутиніл, 2-бутиніл, 3-бутиніл, 1-метил-2-пропініл, 1-пентиніл, 2-пентиніл, 3-пентиніл, 4-пентиніл, 3-метил-1-бутиніл, 1-метил-2-бутиніл, 1-метил-3-бутиніл, 2-метил-3-бутиніл, 1,1-диметил-2-пропініл, 1-етил-2-пропініл, 1-гексиніл, 2-гексиніл, 3-гексиніл, 4-гексиніл, 5-гексиніл, 3-метил-1-пентиніл, 4-метил-1-пентиніл, 1-метил-2-пентиніл, 4-метил-2-пентиніл, 1-метил-3-пентиніл, 2-метил-3-пентиніл, 1-метил-4-пентиніл, 2-метил-4-пентиніл, 3-метил-4-пентиніл, 1,1-диметил-2-бутиніл, 1,1-диметил-3-бутиніл, 1,2-диметил-3-бутиніл, 2,2-диметил-3-бутиніл, 3,3-диметил-1-бутиніл, 1-етил-2-бутиніл, 1-етил-3-бутиніл, 2-етил-3-бутиніл і 1-етил-1-метил-2-пропініл.

У контексті даного документа алкокси означає групу формули  $\text{R}-\text{O}-$ , де R являє собою алкіл, як визначено вище. Якщо не вказано інше, то маються на увазі алкоксигрупи, де R являє собою  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ алкільну групу. Приклади включають метокси, етокси, пропокси, 1-метилетокси, бутокси, 1-метилпропокси, 2-метилпропокси, 1,1-диметилетокси, пентокси, 1-метилбутилокси, 2-метилбутокси, 3-метилбутокси, 2,2-диметилпропокси, 1-етилпропокси, гексокси, 1,1-диметилпропокси, 1,2-диметилпропокси, 1-метилпентокси, 2-метилпентокси, 3-метилпентокси, 4-метилпентокси, 1,1-диметилбутокси, 1,2-диметилбутокси, 1,3-диметилбутокси, 2,2-диметилбутокси, 2,3-диметилбутокси, 3,3-диметилбутокси, 1-етилбутокси, 2-етилбутокси, 1,1,2-триметилпропокси, 1,2,2-триметилпропокси, 1-етил-1-метилпропокси та 1-етил-2-метилпропокси.

У контексті даного документа галогеналкокси означає групу формули  $\text{R}-\text{O}-$ , де R являє собою галогеналкіл, як визначено вище. Якщо не вказано інше, то маються на увазі галогеналкоксигрупи, де R являє собою  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ алкільну групу. Приклади включають хлорметокси, бромметокси, дихлорметокси, трихлорметокси, фторметокси, дифторметокси, трифторметокси, хлорфторметокси, дихлорфторметокси, хлордифторметокси, 1-хлоретокси, 1-брометокси, 1-фторетокси, 2-фторетокси, 2,2-дифторетокси, 2,2,2-трифторетокси, 2-хлор-2-фторетокси, 2-хлор-2-дифторетокси, 2,2-дихлор-2-фторетокси, 2,2,2-трихлоретокси, пентафторетокси і 1,1,1-трифторпроп-2-окси.

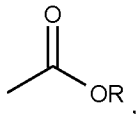
У контексті даного документа алкілтію означає групу формули  $\text{R}-\text{S}-$ , де R являє собою алкіл, як визначено вище. Якщо не вказано інше, то маються на увазі алкілтіюгрупи, де R являє собою  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ алкільну групу. Приклади включають метилтію, етилтію, пропілтію, 1-метилетилтію, бутилтію, 1-метилпропілтію, 2-метилпропілтію, 1,1-диметилетилтію, пентилтію, 1-метилбутилтію, 2-метилбутилтію, 3-метилбутилтію, 2,2-диметилпропілтію, 1-етилпропілтію, гексилтію, 1,1-диметилпропілтію, 1,2-диметилпропілтію, 1-метилпентилтію, 2-метилпентилтію, 3-метилпентилтію, 4-метилпентилтію, 1,1-диметилбутилтію, 1,2-диметилбутилтію, 1,3-диметилбутилтію, 2,2-диметилбутилтію, 2,3-диметилбутилтію, 3,3-диметилбутилтію, 1-етилбутилтію, 2-етилбутилтію, 1,1,2-триметилпропілтію, 1,2,2-триметилпропілтію, 1-етил-1-метилпропілтію та 1-етил-2-метилпропілтію.

Використовуваний у даному документі термін "галогеналкілтію" означає алкілтіюгрупу, визначену вище, де атоми вуглецю частково або повністю заміщені атомами галогену. Якщо не вказано інше, то маються на увазі галогеналкілтіюгрупи, де R являє собою  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ алкільну групу. Приклади включають хлорметилтію, бромметилтію, дихлорметилтію, трихлорметилтію, фторметилтію, дифторметилтію, трифторметилтію, хлорфторметилтію, дихлорфторметилтію, хлордифторметилтію, 1-хлоретилтію, 1-брометилтію, 1-фторетилтію, 2-фторетилтію, 2,2-дифторетилтію, 2,2,2-трифторетилтію, 2-хлор-2-фторетилтію, 2-хлор-2-дифторетилтію, 2,2-дихлор-2-фторетилтію, 2,2,2-трихлоретилтію, пентафторетилтію і 1,1,1-трифторпроп-2-ілтію.

У контексті даного документа арил, а також похідні терміни, такі як арилокси, відносяться до фенільної, інданільної або нафтильної груп, при цьому феніл є переважним. Термін

"гетероарил", а також такі похідні терміни, такі як "гетероарилокси", означають 5- або 6-членне ароматичне кільце, яке містить один або декілька гетероатомів, а саме N, O або S; при цьому такі гетероароматичні кільця можуть бути конденсовані з іншими ароматичними системами. Арильні або гетероарильні замісники можуть бути незаміщеними або заміщеними одним або декількома замісниками, вибраними з галогену, гідрокси, нітро, ціано, формілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкілу, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>алкенілу, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>алкінілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>галогеналкілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>галогеналкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>ацилу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкілію, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкілсульфінілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкілсульфонілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкоксикарбонілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>карбамоїлу, гідроксикарбонілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкілкарбонілу, амінокарбонілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіламінокарбонілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>діалкіламінокарбонілу, за умови, що замісники є стерично сумісними і задовольняють вимогам щодо хімічного зв'язування та енергії деформації. Переважні замісники включають галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>алкіл і C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>галогеналкіл.

У контексті даного документа алкілкарбоніл відноситься до алкільної групи, зв'язаної з карбонільною групою. C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>алкілкарбоніл і C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>галогеналкілкарбоніл відносяться до груп, де C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>алкільна група зв'язана з карбонільною групою (група містить загалом від 2 до 4 атомів вуглецю).

У контексті даного документа алкоксикарбоніл відноситься до групи формули , де R являє собою алкіл.

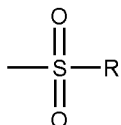
У контексті даного документа арилалкіл відноситься до алкільної групи, заміщеної арильною групою. C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>арилалкіл відноситься до групи, де загальне число атомів вуглецю в групі складає від 7 до 10.

У контексті даного документа алкіламіно відноситься до аміногрупи, заміщеної однією або двома алкільними групами, які можуть бути однаковими або різними.

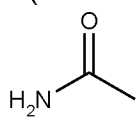
Використовуваний в даному документі термін "галогеналкіламіно" означає алкіламіногрупу, де атоми вуглецю в алкілі частково або повністю заміщені атомами галогену.

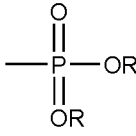
У контексті даного документа C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіламінокарбоніл відноситься до групи формули RNHC(O)-, де R являє собою C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл, і C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>діалкіламінокарбоніл відноситься до групи формули R<sub>2</sub>NC(O)-, де кожний R незалежно являє собою C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл.

У контексті даного документа алкілкарбаміл відноситься до карбамільної групи, заміщеної за атомом азоту алкільною групою.

У контексті даного документа алкілсульфоніл означає групу формули , де R являє собою алкіл.

У контексті даного документа карбаміл (який також називається карбамоїлом і

амінокарбонілом) відноситься до групи формули .

У контексті даного документа діалкілфосфоніл відноситься до групи формули , де R незалежно в кожному випадку являє собою алкіл.

У контексті даного документа C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>триалкілсиліл відноситься до групи формули -SiR<sub>3</sub>, де кожний R незалежно являє собою C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкільну групу (всього група містить від 3 до 18 атомів вуглецю).

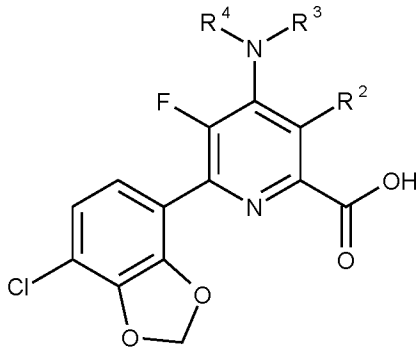
У контексті даного документа Me означає метильну групу; OMe відноситься до метоксигрупи; i-Pr відноситься до ізопропільної групи.

Використовуваний у даному документі термін "галоген", у тому числі похідні терміни, такі як "галогено", означають фтор, хлор, бром і йод.

При використанні в даному документі рослини і рослинність включають без обмеження проросле насіння, проростки, що сходять, рослини, що розвиваються з вегетативних живців, незрілу рослинність і сформовану рослинність.

Сполуки

У даному документі передбачені сполуки формули I,



де

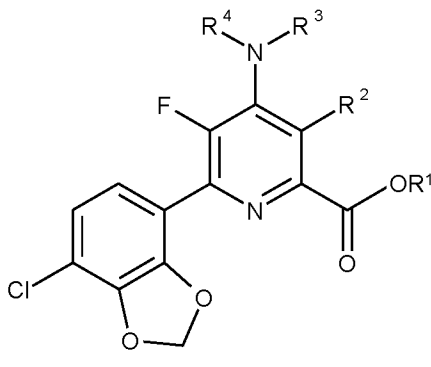
5  $R^2$  являє собою галоген,  $C_1$ - $C_4$ алкіл,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл,  $C_2$ - $C_4$ алкеніл,  $C_2$ - $C_4$ галогеналкеніл,  $C_2$ - $C_4$ алкініл,  $C_1$ - $C_4$ алкокси,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкокси,  $C_1$ - $C_4$ алкілтіо,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілтіо, аміно,  $C_1$ - $C_4$ алкіламіно,  $C_2$ - $C_4$ галогеналкіламіно, форміл,  $C_1$ - $C_3$ алкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкілкарбоніл, ціано або групу формули  $-CR^5=CR^6-SiR^7R^8R^9$ , де  $R^5$  являє собою водень, F або Cl;  $R^6$  являє собою водень, F, Cl,  $C_1$ - $C_4$ алкіл або  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл;  $R^7$ ,  $R^8$  і  $R^9$  незалежно являють собою  $C_1$ - $C_{10}$ алкіл,  $C_3$ - $C_6$ циклоалкіл, феніл, заміщений феніл,  $C_1$ - $C_{10}$ алкокси або OH; і

10  $R^3$  і  $R^4$  незалежно являють собою водень,  $C_1$ - $C_6$ алкіл,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкіл,  $C_3$ - $C_6$ алкеніл,  $C_3$ - $C_6$ галогеналкеніл,  $C_3$ - $C_6$ алкініл, форміл,  $C_1$ - $C_3$ алкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_6$ алкоксикарбоніл,  $C_1$ - $C_6$ алкілкарбаміл,  $C_1$ - $C_6$ алкілсульфоніл,  $C_1$ - $C_6$ триалкілсиліл,  $C_1$ - $C_6$ діалкілфосфоніл, або  $R^3$  і  $R^4$ , узяті разом із N, являють собою 5- або 6-членне насичене кільце, або  $R^3$  і  $R^4$ , узяті разом, являють собою  $=CR^3(R^4)$ , де  $R^3$  і  $R^4$  незалежно являють собою водень,  $C_1$ - $C_6$ алкіл,  $C_3$ - $C_6$ алкеніл,  $C_3$ - $C_6$ алкініл,  $C_1$ - $C_6$ алкокси або  $C_1$ - $C_6$ алкіламіно, або  $R^3$  і  $R^4$ , узяті разом із  $=C$ , являють собою 5- або 6-членне насичене кільце;

а також їх прийнятні із погляду сільського господарства солі, естери і N-оксиди.

20 У деяких варіантах здійснення сполука являє собою карбонову кислоту або прийнятні із погляду сільського господарства естер або сіль. У деяких варіантах здійснення сполука являє собою карбонову кислоту або прийнятний із погляду сільського господарства естер. У деяких варіантах здійснення сполука являє собою карбонову кислоту. У деяких варіантах здійснення сполука може являти собою прийнятний із погляду сільського господарства естер (наприклад, метиловий естер, бензиловий естер або пропаргіловий естер).

25 У деяких варіантах здійснення сполука може бути визначена формулою IA,



де

30  $R^1$  являє собою водень,  $C_1$ - $C_8$ алкіл,  $C_1$ - $C_8$ галогеналкіл,  $C_2$ - $C_8$ алкеніл,  $C_2$ - $C_8$ галогеналкеніл,  $C_2$ - $C_8$ алкініл, феніл, заміщений феніл або  $C_7$ - $C_{12}$ арилалкіл;

35  $R^2$  являє собою галоген,  $C_1$ - $C_4$ алкіл,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл,  $C_2$ - $C_4$ алкеніл,  $C_2$ - $C_4$ галогеналкеніл,  $C_2$ - $C_4$ алкініл,  $C_1$ - $C_4$ алкокси,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкокси,  $C_1$ - $C_4$ алкілтіо,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкілтіо, аміно,  $C_1$ - $C_4$ алкіламіно,  $C_2$ - $C_4$ галогеналкіламіно, форміл,  $C_1$ - $C_3$ алкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкілкарбоніл, ціано або групу формули  $-CR^5=CR^6-SiR^7R^8R^9$ , де  $R^5$  являє собою водень, F або Cl;  $R^6$  являє собою водень, F, Cl,  $C_1$ - $C_4$ алкіл або  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл;  $R^7$ ,  $R^8$  і  $R^9$  незалежно являють собою  $C_1$ - $C_{10}$ алкіл,  $C_3$ - $C_6$ циклоалкіл, феніл, заміщений феніл,  $C_1$ - $C_{10}$ алкокси або OH; і

$R^3$  і  $R^4$  незалежно являють собою водень,  $C_1$ - $C_6$ алкіл,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкіл,  $C_3$ - $C_6$ алкеніл,

С<sub>3</sub>-С<sub>6</sub>галогеналкеніл, С<sub>3</sub>-С<sub>6</sub>алкініл, форміл, С<sub>1</sub>-С<sub>3</sub>алкілкарбоніл, С<sub>1</sub>-С<sub>3</sub>галогеналкілкарбоніл, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкоксикарбоніл, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкілкарбаміл, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкілсульфоніл, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>триалкілсиліл, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>діалкілфосфоніл, або R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup>, узяті разом із N, являють собою 5- або 6-членне насичене кільце, або R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup>, узяті разом, являють собою =CR<sup>3</sup>(R<sup>4</sup>), де R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> незалежно являють собою водень, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл, С<sub>3</sub>-С<sub>6</sub>алкеніл, С<sub>3</sub>-С<sub>6</sub>алкініл, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкокси або С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіламіно, або R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup>, узяті разом із =C, являють собою 5- або 6-членне насичене кільце;

або її прийнятні із погляду сільського господарства сіль або N-оксид.

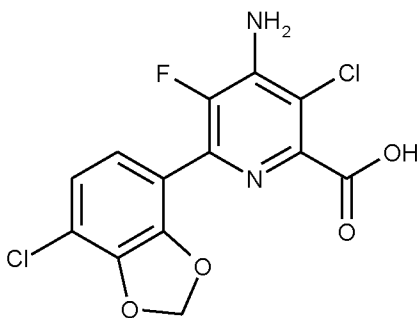
У деяких варіантах здійснення формули IA R<sup>1</sup> являє собою водень, С<sub>1</sub>-С<sub>8</sub>алкіл, С<sub>2</sub>-С<sub>8</sub>алкініл або С<sub>7</sub>-С<sub>10</sub>арилалкіл. У деяких варіантах здійснення формули IA R<sup>1</sup> являє собою водень. У деяких варіантах здійснення формули IA R<sup>1</sup> являє собою С<sub>1</sub>-С<sub>8</sub>алкіл (наприклад, метильну групу). У деяких варіантах здійснення формули IA R<sup>1</sup> являє собою С<sub>2</sub>-С<sub>8</sub>алкініл (наприклад, пропаргільну групу). У деяких варіантах здійснення формули IA R<sup>1</sup> являє собою С<sub>7</sub>-С<sub>10</sub>арилалкіл (наприклад, бензильну групу).

У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA R<sup>2</sup> являє собою галоген, С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub>алкеніл, С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub>галогеналкеніл або С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>алкокси. У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA R<sup>2</sup> являє собою галоген, С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub>алкеніл або С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>алкокси. У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA R<sup>2</sup> являє собою Cl, OMe, вініл або 1-пропеніл. У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA R<sup>2</sup> являє собою Cl. У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA R<sup>2</sup> являє собою OMe. У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA R<sup>2</sup> являє собою вініл або 1-пропеніл.

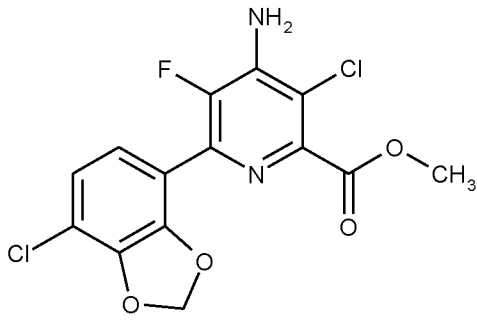
У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> незалежно являють собою водень, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>галогеналкіл, С<sub>3</sub>-С<sub>6</sub>алкеніл, С<sub>3</sub>-С<sub>6</sub>галогеналкеніл, С<sub>3</sub>-С<sub>6</sub>алкініл, форміл, С<sub>1</sub>-С<sub>3</sub>алкілкарбоніл, С<sub>1</sub>-С<sub>3</sub>галогеналкілкарбоніл, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкоксикарбоніл, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкілкарбаміл, або R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup>, узяті разом, являють собою =CR<sup>3</sup>(R<sup>4</sup>), де R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> незалежно являють собою водень, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл, С<sub>3</sub>-С<sub>6</sub>алкеніл, С<sub>3</sub>-С<sub>6</sub>алкініл, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкокси або С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіламіно. У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> незалежно являють собою водень, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>галогеналкіл, С<sub>3</sub>-С<sub>6</sub>алкеніл, С<sub>3</sub>-С<sub>6</sub>галогеналкеніл, форміл, С<sub>1</sub>-С<sub>3</sub>алкілкарбоніл, С<sub>1</sub>-С<sub>3</sub>галогеналкілкарбоніл, або R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup>, узяті разом, являють собою =CR<sup>3</sup>(R<sup>4</sup>), де R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> незалежно являють собою водень, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіл, С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкокси або С<sub>1</sub>-С<sub>6</sub>алкіламіно. У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA щонайменше один із R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> являє собою водень. У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> одночасно являють собою водень.

У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA R<sup>2</sup> являє собою Cl, OMe, вініл або 1-пропеніл; і R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> одночасно являють собою водень. У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA R<sup>2</sup> являє собою Cl, і R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> одночасно являють собою водень. У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA R<sup>2</sup> являє собою OMe, і R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> одночасно являють собою водень. У деяких варіантах здійснення формули I та/або формули IA R<sup>2</sup> являє собою вініл або 1-пропеніл; і R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> одночасно являють собою водень.

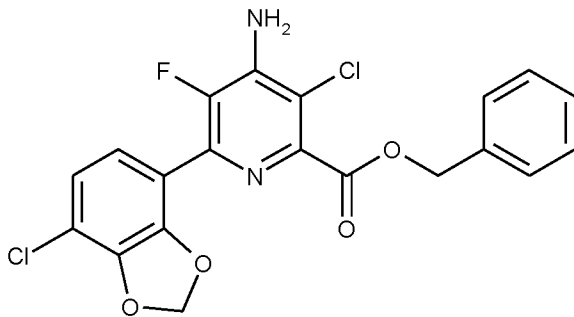
У деяких варіантах здійснення сполука може бути визначена структурою нижче:



У деяких варіантах здійснення сполука може бути визначена структурою нижче:

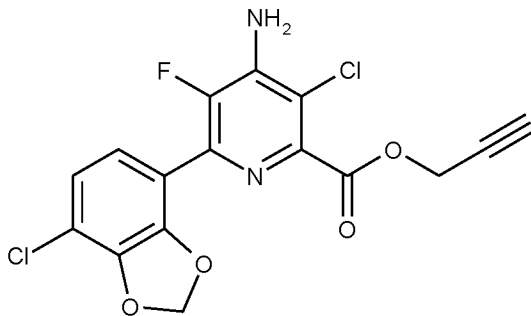


У деяких варіантах здійснення сполука може бути визначена структурою нижче:



5

У деяких варіантах здійснення сполука може бути визначена структурою нижче:



10

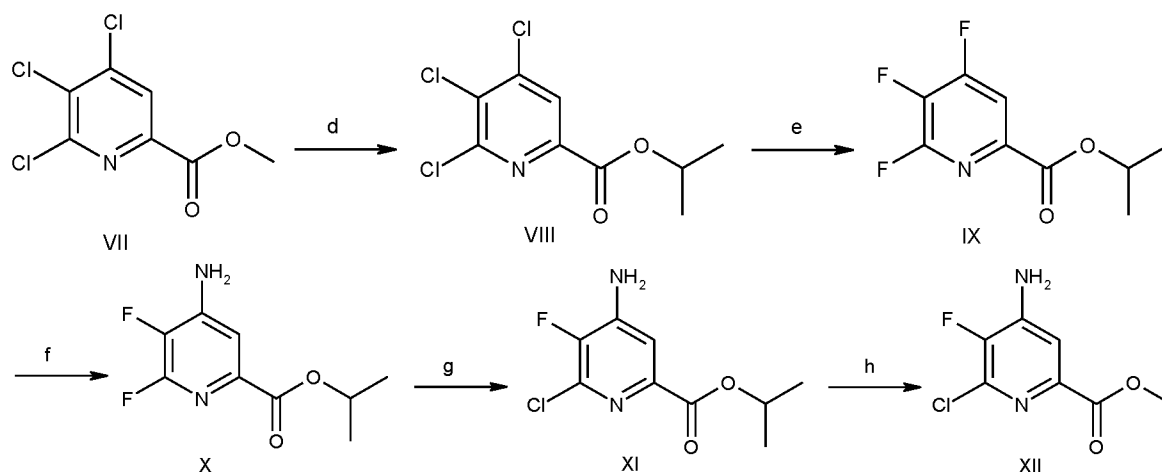
#### Способи одержання сполук

Ілюстративні процедури синтезу сполук формули I і формули IA представлені нижче.

Як показано на схемі I, 4,5,6-трихлорпіколінат формули (VII) може бути перетворений у відповідний ізопропіловий естер формули (VIII) за допомогою реакції з ізопропіловим спиртом і концентрованою сірчаною кислотою, наприклад, за температури флегми в умовах Діна-Старка (реакція d). Ізопропіловий естер формули (VIII) може бути підданий реакції з джерелом фторид-іону, таким як фторид цезію, в полярному апротонному розчиннику, такому як диметилсульфоксид (DMSO), за температури, такої як 80 °С, в умовах Діна-Старка з одержанням ізопропіл-4,5,6-трифторпіколінату формули (IX) (реакція e). Ізопропіл-4,5,6-трифторпіколінат формули (IX) може бути амінований джерелом азоту, таким як аміак, у полярному апротонному розчиннику, такому як DMSO, з одержанням 4-аміно-5,6-дифторпіколінату формули (X) (реакція f). Замісник фтору в положенні 6 в 4-аміно-5,6-дифторпіколінаті формули (X) може бути замінений на замісник хлору за допомогою обробки джерелом хлориду, таким як хлороводень, наприклад, у діоксані в реакторі Парра за температури, такої як 100 °С, з одержанням 4-аміно-5-фтор-6-хлор-піколінату формули (XI) (реакція g). 4-Аміно-5-фтор-6-хлорпіколінат формули (XI) може бути переестерифікований у відповідний метиловий естер формули (XII) за допомогою реакції з ізопропоксидом титану (IV) в метиловому спирті за температури флегми (реакція h).

Схема I

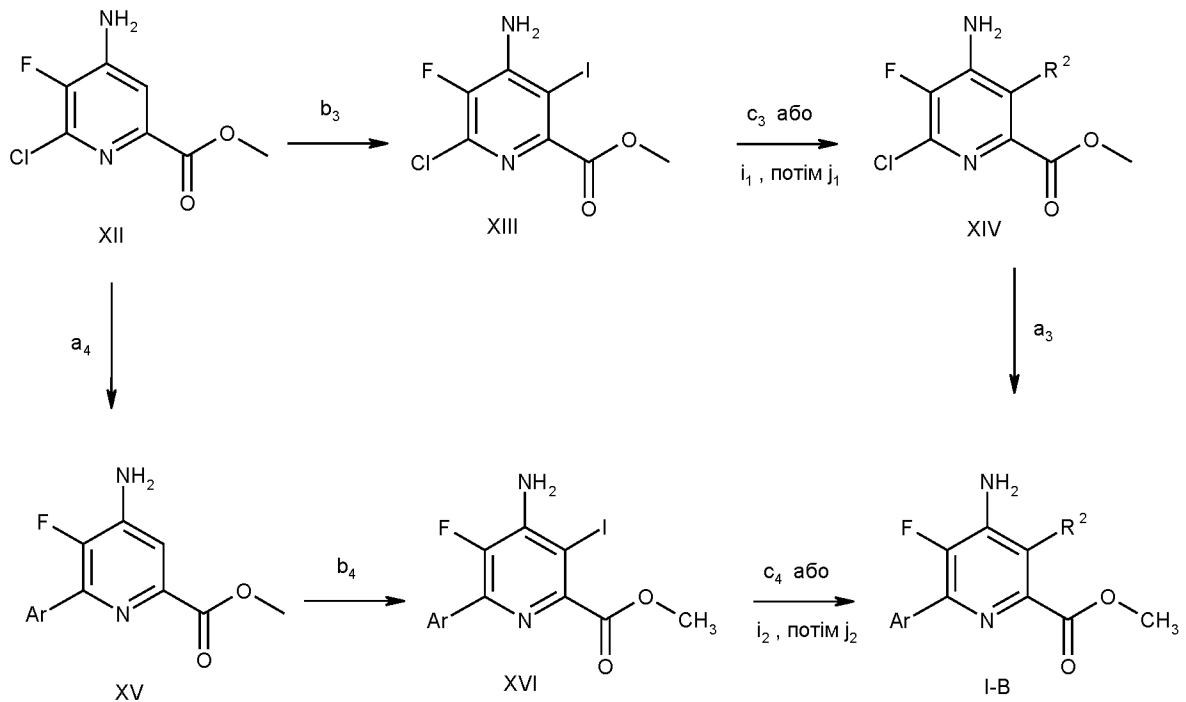
30



Як показано на схемі II, 4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінат формули (XII) може бути перетворений в 3-йод-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінат формули (XIII) за допомогою реакції з йодувальними реагентами, такими як йодна кислота і йод, у полярному протонному розчиннику, такому як метиловий спирт (реакція  $b_3$ ). За допомогою сполучення за типом Стілле 3-йод-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінатів формули (XIII) із стананом, таким як трибутил(вініл)станан, у присутності каталізатора, такого як біс(трифенілфосфін)-паладій(II)-дихлорид, в інертному розчиннику, такому як 1,2-дихлоретан, за температури, такої як 120-130 °С, наприклад, у мікрохвильовому реакторі, одержують 3-(заміщені)-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінати формули (XIV), де  $R^2$  являє собою алкіл, алкеніл, алкініл, галогеналкеніл і алкілтіо (реакція  $c_3$ ). Як альтернатива, 3-йод-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінати формули (XIII) можна обробляти карбонатом цезію і каталітичною кількістю як йодиду міді (I), так і 1,10-фенантроліну у присутності полярного протонного розчинника, такого як метиловий спирт, за температури, такої як 65 °С, з одержанням 3-(заміщених)-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінових кислот формули (XIV), де  $R^2$  являє собою алкокси або галогеналкокси (реакція  $i_1$ ), який може бути естерифікований до метилових естерів, наприклад, шляхом обробки хлороводнем (газ) і метиловим спиртом при 50 °С (реакція  $j_1$ ). 3-(Заміщені)-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінати формули (XIV) можуть бути перетворені в 4-аміно-6-заміщені піколінати формули (I-B), де Ag є таким, як визначено в даному документі, за допомогою сполучення за типом Сузукі з бороною кислотою або естером у присутності основи, такої як фторид калію, і каталізатора, такого як біс(трифенілфосфін)-паладій(II)-дихлорид, у полярній протонній суміші розчинників, такий як ацетонітрил-вода, за температури, такої як 110 °С, наприклад, у мікрохвильовому реакторі (реакція  $a_3$ ).

Як альтернатива, 4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінати формули (XII) можуть бути перетворені в 4-аміно-5-фтор-6-заміщені піколінати формули (XV), де Ag є таким, як визначено в даному документі, за допомогою поєднання за типом Сузукі з бороною кислотою або естером у присутності основи, такої як фторид калію, і каталізатора, такого як біс(трифенілфосфін)-паладій(II)-дихлорид, у полярній протонній суміші розчинників, такий як ацетонітрил-вода, за температури, такої як 110 °С, наприклад, у мікрохвильовому реакторі (реакція  $a_4$ ). 4-Аміно-5-фтор-6-заміщені піколінати формули (XV) можуть бути перетворені в 3-йод-4-аміно-5-фтор-6-заміщені піколінати формули (XVI) за допомогою реакції з йодувальними реагентами, такими як йодна кислота і йод, у полярному протонному розчиннику, такому як метиловий спирт (реакція  $b_4$ ). За допомогою сполучення за типом Стілле 3-йод-4-аміно-5-фтор-6-заміщених піколінатів формули (XVI) зі стананом, таким як трибутил(вініл)станан, у присутності каталізатора, такого як біс(трифенілфосфін)-паладій(II)-дихлорид, в інертному розчиннику, такому як 1,2-дихлоретан, за температури, такої як 120-130 °С, наприклад, у мікрохвильовому реакторі, одержують 3-(заміщені)-4-аміно-5-фтор-6-заміщені піколінати формули (I-B), де  $R^2$  являє собою алкіл, алкеніл, алкініл, галогеналкеніл і алкілтіо (реакція  $c_4$ ). Як альтернатива, 3-йод-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінати формули (XVI) можна обробляти карбонатом цезію і каталітичною кількістю як йодиду міді (I), так і 1,10-фенантроліну у присутності полярного протонного розчинника, такого як метиловий спирт, за температури, такої як 65 °С, з одержанням 3-(заміщених)-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінових кислот формули (I-B), де  $R^2$  являє собою алкокси або галогеналкокси (реакція  $i_2$ ), який може бути естерифікований до метилових естерів, наприклад, шляхом обробки хлороводнем (газ) і метиловим спиртом за температури, такої як 50 °С (реакція  $j_2$ ).

Схема II

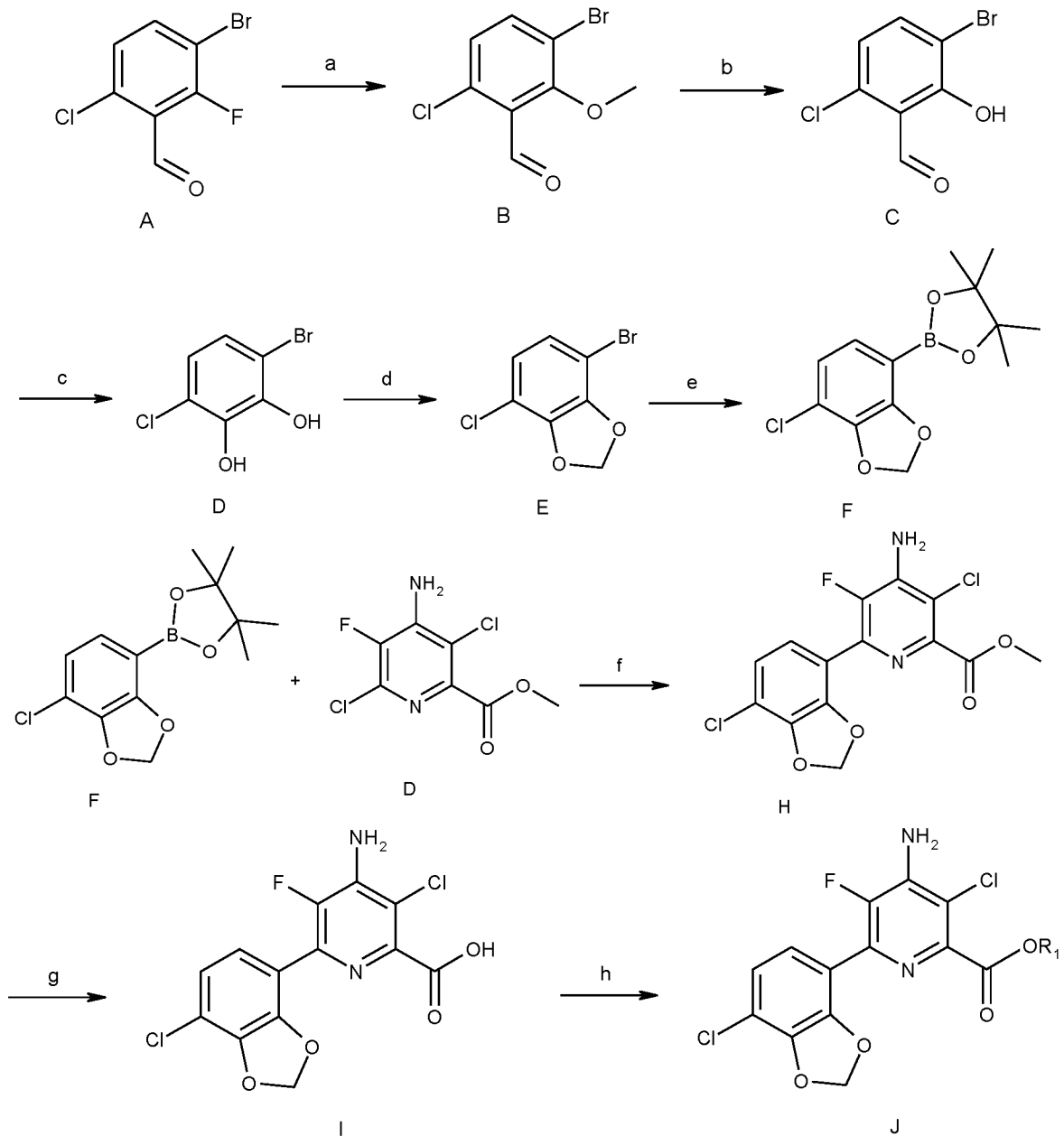


Сполуки ІВ, одержані за допомогою будь-якого з цих способів, можна виділити звичайними способами і очистити за допомогою стандартних процедур, таких як перекристалізація або хроматографія. Багато сполук формули І та/або ІА можна одержати зі сполук формул І-В застосуванням стандартних способів, добре відомих із рівня техніки.

Інші сполуки формули І та/або ІА можна одержувати із застосуванням способів, проілюстрованих на схемі ІІІ. На стадії схеми ІІІ відомий 3-бром-6-хлор-2-фторбензальдегід формули А (Balco, T. William et al., міжнародна публікація № WO 2007/082098, яка включена в даний документ за допомогою посилання в її повному обсязі) може бути перетворена в 3-бром-6-хлор-2-метоксибензальдегід формули В шляхом заміщення нуклеофільної ароматичної сполуки 2-фторгрупи сіллю метоксиду, такою як метоксид натрію, в розчиннику, такому як метанол. На стадії b 3-бром-6-хлор-2-метоксибензальдегід формули В може бути перетворений у 3-бром-6-хлор-2-гідроксибензальдегід формули С шляхом деметилування 2-метоксигрупи за допомогою кислоти Льюїса, такої як трибромід бору, в апротонному розчиннику, такому як дихлорметан. На стадії c 3-бром-6-хлор-2-гідроксибензальдегід формули С може бути перетворений в 3-бром-6-хлорбензол-1,2-діол формули D за допомогою реакції Дакіна з використанням окислювального засобу, такого як пероксид водню, і водного розчину основи, такої як гідроксид натрію. На стадії d 3-бром-6-хлорбензол-1,2-діол формули D може бути перетворений у 4-бром-7-хлорбензо[d][1,3]діоксол формули Е за допомогою реакції внутрішньомолекулярної циклізації з дигалогенметановим алкілувальним засобом, таким як бромхлорметан, і основою, такою як карбонат цезію, в полярному апротонному розчиннику, такому як диметилформамід. На стадії e 2-(7-хлорбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан формули F може бути одержаний із 4-бром-7-хлорбензо[d][1,3]діоксолу формули Е за допомогою реакції обміну галоген/метал із використанням реагенту Грін'єра, такого як ізопропілмагнійхлорид, у розчиннику, такому як тетрагідрофуран, із подальшим гасінням магнійорганічної проміжної сполуки, утвореної in-situ, за допомогою борилувального засобу, такого як 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3-діоксолан. На стадії f метил-4-аміно-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-5-фторпіколінат формули H може бути одержаний за допомогою сполучення за типом Сузукі між 2-(7-хлорбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксабороланом формули F і відомим метил-4-аміно-3,6-дихлор-5-фторпіколінатом формули G (Fields, Stephen C. et al. Tetrahedron Letters, 51(1), 79-81; 2010) із використанням каталізатора паладію(ІІ), такого як біс(трифенілфосфін)паладій(ІІ)-дихлорид, основи, такої як фторид цезію, в суміші розчинників, такий як ацетонітрил і вода. На стадії g метил-4-аміно-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-5-фторпіколінат формули H може бути перетворений в 4-аміно-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-5-фторпіколінову кислоту формули І за допомогою реакції омилення з використанням водного розчину основи, такої як гідроксид натрію, в суміші розчинників, такий як метанол і тетрагідрофуран. На стадії h

піколіновий естер формули J може бути одержаний із 4-аміно-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-5-фторпіколінової кислоти за допомогою реакції алкілування з використанням алкілувального засобу, такого як пропаргілбромід або бензилбромід, і основи, такої як карбонат калію, у полярному апротонному розчиннику, такому як диметилформамід.

5 Схеми III



10

#### Композиції і способи

У деяких варіантах здійснення сполуки, передбачені в даному документі, застосовуються в суміші, яка містить гербіцидно ефективну кількість сполуки разом зі щонайменше однією прийнятною із погляду сільського господарства допоміжною речовиною або носієм. Ілюстративні допоміжні речовини або носії включають ті, які не є фітотоксичними або значною мірою фітотоксичними щодо цінних сільськогосподарських культур, наприклад, у концентраціях, застосовуваних при нанесенні композицій для селективного контролю бур'янів у присутності сільськогосподарських культур, та/або не вступають або значною мірою не вступають у хімічні реакції зі сполуками, передбаченими в даному документі, або іншими інгредієнтами композиції. Такі суміші можуть бути розроблені для застосування безпосередньо щодо бур'янів або місця їхнього проростання або можуть являти собою концентрати або склади, які перед нанесенням розбавляють додатковими носіями та допоміжними речовинами. Вони можуть бути

представлені у вигляді твердих речовин, таких як, наприклад, пилоподібні препарати, гранули, дисперговані у воді гранули або змочувані порошки, або рідин, таких як емульгуювальні концентрати, розчини, емульсії або суспензії. Також вони можуть бути передбачені у формі преміксу або бакової суміші.

5 Прийнятні із погляду сільського господарства допоміжні речовини і носії, які є придатними в одержанні гербіцидних сумішей за даним винаходом, широко відомі фахівцям у даній галузі. Деякі з цих допоміжних речовин включають без обмеження концентрат олійного допоміжного засобу для сільськогосподарських культур (мінеральна олія (85 %) + емульгатори (15 %)); нонілфенолетоксилат; четвертинну амонієву сіль бензилкооалкілдиметилу; суміш нафтового вуглеводню, алкілових естерів, органічної кислоти та аніонної поверхнево-активної речовини; 10 C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>алкілполіглікозид; етоксилат фосфорної кислоти і спирту; етоксилат природного первинного спирту (C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>); ди-втор-бутилфенол блок-співполімер EO-PO; полісилоксан із кінцевою метильною групою; етоксилат нонілфенолу + сечовино-амонієвий нітрат; емульговану метильовану насінну олію; етоксилат тридецилового спирту (синтетичного) (8EO); етоксилат талового аміну (15 EO); PEG(400) діолеат-99.

Рідкі носії, які можна застосовувати, включають воду й органічні розчинники. Зазвичай використовувані органічні розчинники включають без обмеження нафтові фракції або вуглеводні, такі як мінеральна олія, ароматичні розчинники, парафінові масла тощо; рослинні олії, такі як соєва олія, рапсова олія, оливкова олія, касторова олія, соняшникова олія, кокосова олія, кукурудзяна олія, бавовняна олія, лляна олія, пальмова олія, арахісова олія, сафлорова олія, кунжутна олія, тунгова олія тощо; естери вказаних вище рослинних олій; естери 20 моноспиртів або двохатомних, трьохатомних або інших нижчих поліспиртів (які містять 4–6 гідрокси), такі як 2-етилгексилстеарат, н-бутилолеат, ізопропілмірилат, діолеат пропіленгліколю, діоктилсукцинат, дибутіладипат, діоктилфталат тощо; естери моно-, ди- і полікарбонатових кислот тощо. Конкретні органічні розчинники включають толуол, ксилол, лігроїн, олійний допоміжний засіб для сільськогосподарських культур, ацетон, метилетилкетон, циклогексанон, трихлоретилен, перхлоретилен, етилацетат, амілацетат, бутилацетат, монометилловий етер пропіленгліколю і монометилловий етер діетиленгліколю, метиловий спирт, етиловий спирт, ізопропіловий спирт, аміловий спирт, етиленгліколь, пропіленгліколь, гліцерин, 30 N-метил-2-піролідинон, N,N-диметилалкіламіди, диметилсульфоксид, рідкі добрива тощо. У деяких варіантах здійснення вода є носієм для розбавлення концентратів.

Придатні тверді носії включають тальк, пірофілітову глину, діоксид кремнію, атапульгітову глину, каолінову глину, кізельгур, крейду, діатомову землю, вапно, карбонат кальцію, бентонітову глину, фулерову землю, шкарлупу насіння бавовнику, пшеничну муку, соєву муку, 35 пемзу, деревну муку, муку з горіхової шкарлупи, лігнін тощо.

У деяких варіантах здійснення в композиціях за даним винаходом використовують один або декілька поверхнево-активних засобів. Такі поверхнево-активні засоби в деяких варіантах здійснення використовуються як у твердих, так і в рідких композиціях, наприклад, у тих, які призначені для розбавлення носієм перед нанесенням. Поверхнево-активні засоби можуть бути 40 аніонними, катіонними або нейоногенними за своєю природою і можуть застосовуватися як емульгуювальні засоби, змочувальні засоби, суспендувальні засоби або для інших цілей. Поверхнево-активні речовини, зазвичай застосовувані в галузі одержання складів, і які також можна застосовувати у складах за даним винаходом, описані, серед іншого, в McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1998, і в Encyclopedia of Surfactants, Vol. I - III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81. Типові поверхнево-активні засоби включають солі алкілсульфатів, такі як лаурилсульфат діетаноламонію; солі алкіларилсульфонатів, такі як додецилбензолсульфонат кальцію; продукти приєднання алкілфенолів та алкіленоксидів, такі як етоксилат нонілфенолу-C<sub>18</sub>; продукти приєднання спиртів та алкіленоксидів, такі як етоксилат тридецилового спирту-C<sub>16</sub>; 50 мила, такі як стеарат натрію; солі алкілнафталінсульфонатів, такі як дибутілнафталінсульфонат натрію; діалкілові естери солей сульфосукцинату, такі як ди(2-етилгексил)сульфосукцинат натрію; естери сорбіту, такі як олеат сорбіту; четвертинні аміни, такі як хлорид лаурилтриметиламонію; поліетиленгліколеві естери жирних кислот, такі як стеарат поліетиленгліколю; блок-співполімери етиленоксиду та пропіленоксиду; солі естерів моно- та діалкілфосфатів; рослинні олії або олії з насіння, такі як соєва олія, рапсова/канолова олія, оливкова олія, касторова олія, соняшникова олія, кокосова олія, кукурудзяна олія, бавовняна олія, лляна олія, пальмова олія, арахісова олія, сафлорова олія, кунжутна олія, тунгова олія тощо; а також естери вищевказаних рослинних олій, наприклад метилові естери.

Часто деякі з цих матеріалів, такі як рослинні олії або олії з насіння та їх естери, можна 60 використовувати взаємозамінно як допоміжну речовину для сільського господарства, як рідкий

носій або як поверхнево-активний засіб.

Інші допоміжні речовини, зазвичай застосовувані в сільськогосподарських композиціях, включають засоби, що покращують сумісність, протиспінювачі, зв'язувальні засоби, нейтралізувальні засоби і буфери, інгібітори корозії, барвники, ароматичні добавки, засоби, що покращують розподіл, добавки, які покращують проникність, засоби, які сприяють злипанню, диспергувальні засоби, загусники, засоби, що знижують температуру замерзання, антимікробні засоби тощо. Композиції також можуть містити інші сумісні компоненти, наприклад, інші гербіциди, регулятори росту рослин, фунгіциди, інсектициди тощо, і можуть бути складені з носіями на основі рідких добрив або твердих дисперсних добрив, таких як нітрат амонію, сечовина тощо.

Концентрація активних інгредієнтів в гербіцидних композиціях за даним винаходом, як правило, складає від приблизно 0,001 до приблизно 98 відсотків за вагою. Часто застосовують концентрації від приблизно 0,01 до приблизно 90 відсотків за вагою. У композиціях, розроблених для застосування як концентратів, активний інгредієнт, як правило, наявний у концентрації від приблизно 5 до приблизно 98 відсотків за вагою, переважно від приблизно 10 до приблизно 90 відсотків за вагою. Перед нанесенням такі композиції зазвичай розбавляють інертним носієм, таким як вода. Розбавлені композиції, зазвичай застосовувані щодо бур'янів або місць зростання бур'янів, як правило, містять від приблизно 0,0001 до приблизно 1 відсотка за вагою активного інгредієнта і переважно містять від приблизно 0,001 до приблизно 0,05 відсотка за вагою.

Композиції за даним винаходом можна наносити щодо бур'янів або місця їхнього проростання шляхом застосування традиційних наземних або авіаційних обпилювачів, обприскувачів і розкидачів гранул шляхом додавання до зрошувальної або паводкової води і за допомогою інших традиційних засобів, відомих спеціалістам у даній галузі.

У деяких варіантах здійснення сполуки і композиції, описані в даному документі, застосовуються як післясходове нанесення, передсходове нанесення, нанесення у воді щодо затоплених рисових полів або водойм (наприклад, ставків, озер і потоків) або контактне нанесення.

У деяких варіантах здійснення сполуки та композиції, передбачені у даному документі, застосовують для контролю бур'янів у сільськогосподарських культурах, включаючи без обмеження рослину цитруса, яблуню, каучук, олійну пальму, лісове господарство, рис із посівом насіння в ґрунт, із посівом насіння у воду і розсадний рис, пшеницю, ячмінь, овес, жито, сорго, кукурудзу/маїс, на пасовищах, лугах, вигонах, землі під паром, газоні, у деревних та виноградних садах, водних середовищах або просапних культурах, а також несільськогосподарських установках, наприклад, для контролю рослинності в промислових зонах (IVM) або смугах землевідведення. У деяких варіантах здійснення сполуки і композиції застосовують для контролю деревних рослин, широколистяних і злакових бур'янів або осок.

У деяких варіантах здійснення сполуки і композиції, передбачені в даному документі, застосовують для контролю небажаної рослинності в рисі. У деяких варіантах здійснення небажана рослинність являє собою *Brachiaria platyphylla* (Groseb.) Nash (гілчанка широколистяна, BRAPP), *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop. (пальчатка кров'яна, DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (L.) P. Beauv. (плоскуха звичайна, ECHCG), *Echinochloa colonum* (L.) LINK (плоскуха селянська, ECHCO), *Echinochloa oryzoides* (Ard.) Fritsch (плоскуха рисоподібна, ECHOR), *Echinochloa oryzicola* (Vasinger) Vasinger (плоскуха рисова, ECHPH), *Ischaemum rugosum* Salisb. (ісхемум, ISCRU), *Leptochloa chinensis* (L.) Nees (лептохлора китайська, LEFCH), *Leptochloa fascicularis* (Lam.) Gray (лептохлора бородавчаста, LEFFA), *Leptochloa panicoides* (Presl.) Hitchc. (лептохлора амазонську, LEFPA), *Panicum dichotomiflorum* (L.) Michx. (просо напівквітуче, PANDI), *Paspalum dilatatum* Poir. (паспалум розширений, PASDI), *Cyperus difformis* L. (смикавець різнорідний, CYPDI), *Cyperus esculentus* L. (смикавець їстівний, CYPES), *Cyperus iria* L. (смикавець ірія, CYPPIR), *Cyperus rotundus* L. (смикавець круглий, CYPRO), види *Eleocharis* (ELOSS), *Fimbristylis miliacea* (L.) Vahl (фімбристиліс, FIMMI), *Schoenoplectus juncooides* Roxb. (японський очерет, SCPJU), *Schoenoplectus maritimus* L. (бульбокомиш морський, SCPMA), *Schoenoplectus mucronatus* L. (схеноплектус гострокінечний, SCPMU), види *Aeschynomene* (амбач американський, AESSS), *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb. (альтернантера філоксероїдна, ALRPH), *Alisma plantago-aquatica* L. (частуха подорожникова, ALSPA), види *Amaranthus* (різновиди щириці та амаранту, AMASS), *Ammannia coccinea* Rottb. (аманія пурпурова, AMMCO), *Eclipta alba* (L.) Hassk. (екліпта біла, ECLAL), *Heteranthera limosa* (SW.) Willd./Vahl (гетерантера мулиста, HETLI), *Heteranthera reniformis* R. & P. (гетерантера ниркоподібна, HETRE), *Ipomoea hederacea* (L.) Jacq. (іпомея плющоподібна, IPOHE), *Lindernia dubia* (L.) Pennell (ліндернія несправжня, LIDDU), *Monochoria korsakowii* Regel & Maack

(монохорія, MOOKA), *Monochoria vaginalis* (Burm. F.) C. Presl ex Kuhth (монохорія, MOOVA), *Murdannia nudiflora* (L.) Brenan (мурданія вузлоквіткова, MUDNU), *Polygonum pensylvanicum* L. (гірчак пенсильванський, POLPY), *Polygonum persicaria* L. (гірчак печечуйний, POLPE), *Polygonum hydropiperoides* Michx. (гірчак перцеподібний, POLHP), *Rotala indica* (Willd.) Koehne (ротала індійська, ROTIN), види *Sagittaria* (стріпололист, SAGSS), *Sesbania exaltata* (Raf.) Cory/Rydb. Ex Hill (сесбанія росла, SEBEX) або *Sphenoclea zeylanica* Gaertn. (сфеноклея цейлонська, SPDZE).

У деяких варіантах здійснення сполуки і композиції, передбачені в даному документі, застосовують для контролю небажаної рослинності в зернових культурах. У деяких варіантах здійснення небажана рослинність являє собою *Alopecurus myosuroides* Huds. (лисохвіст мишачехвостий, ALOMY), *Apera spica-venti* (L.) Beauv. (метлюг звичайний, APESV), *Avena fatua* L. (вівсюг звичайний, AVEFA), *Bromus tectorum* L. (стоколос покривельний, BROTE), *Lolium multiflorum* Lam. (пажитниця багатоквіткова, LOLMU), *Phalaris minor* Retz. (очеретянка мала, PHAMI), *Poa annua* L. (тонконіг однорічний, POAAN), *Setaria pumila* (Poir.) Roemer & J.A. Schultes (мишій сизий, SETLU), *Setaria viridis* (L.) Beauv. (мишій зелений, SETVI), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (осот польовий, CIRAR), *Galium aparine* L. (підмаренник чіпкий, GALAP), *Kochia scorpioides* (L.) Schrad. (кохія, KCHSC), *Lamium purpureum* L. (глуха кропива пурпурова, LAMPU), *Matricaria recutita* L. (ромашка лікарська, MATCH), *Matricaria matricarioides* (Less.) Porter (ромашка запашна, MATMT), *Papaver rhoeas* L. (мак дикий, PAPRH), *Polygonum convolvulus* L. (гірчак берізкоподібний, POLCO), *Salsola tragus* L. (курай чіплянковий, SASKR), *Stellaria media* (L.) Vill. (зірочник середній, STEME), *Veronica persica* Poir. (вероніка перська, VERPE), *Viola arvensis* Murr. (фіалка польова, VIOAR) або *Viola tricolor* L. (фіалка триколірна, VIOTR).

У деяких варіантах здійснення сполуки і композиції, передбачені в даному документі, застосовують для контролю небажаної рослинності на вигоні і пасовищі. У певних варіантах здійснення небажана рослинність являє собою *Ambrosia artemisiifolia* L. (амброзія полинолиста, AMBEL), *Cassia obtusifolia* (касія притупленолиста, CASOB), *Centaurea maculosa* auct. non Lam. (волошка плямиста, CENMA), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (осот польовий, CIRAR), *Convolvulus arvensis* L. (берізка польова, CONAR), *Euphorbia esula* L. (молочай гострий, EPHES), *Lactuca serriola* L./Torn. (латук дикий, LACSE), *Plantago lanceolata* L. (подорожник ланцетолистий, PLALA), *Rumex obtusifolius* L. (щавель туполистий, RUMOB), *Sida spinosa* L. (сіда колюча, SIDSP), *Sinapis arvensis* L. (гірчиця польова, SINAR), *Sonchus arvensis* L. (жовтий осот польовий, SONAR), види *Solidago* (золотушник, SOOSS), *Taraxacum officinale* G.H. Weber ex Wiggers (кульбаба, TAROF), *Trifolium repens* L. (конюшина повзуча, TRFRE) або *Urtica dioica* L. (кропива дводомна, URTDI).

У деяких варіантах здійснення сполуки і композиції, передбачені в даному документі, застосовують для контролю небажаної рослинності, яка зустрічається у просапних культурах. У деяких варіантах здійснення небажана рослинність являє собою *Alopecurus myosuroides* Huds. (лисохвіст мишачехвостий, ALOMY), *Avena fatua* L. (вівсюг звичайний, AVEFA), *Brachiaria platyphylla* (Groseb.) Nash (гілчанка широколистяна, BRAPP), *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop. (пальчатка кров'яна, DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (L.) P. Beauv. (плоскуха звичайна, ECHCG), *Echinochloa colonum* (L.) Link (плоскуха селянська, ECHCO), *Lolium multiflorum* Lam. (пажитниця багатоквіткова, LOLMU), *Panicum dichotomiflorum* Michx. (просо напівквітуче, PANDI), *Panicum miliaceum* L. (просо звичайне, PANMI), *Setaria faberi* Herrm. (мишій Фабера, SETFA), *Setaria viridis* (L.) Beauv. (мишій зелений, SETVI), *Sorghum halepense* (L.) Pers. (сорго алепське, SORHA), *Sorghum bicolor* (L.) Moench ssp. *Arundinaceum* (сорго трав'янисте, SORVU), *Cyperus esculentus* L. (смикавець їстівний, CYPES), *Cyperus rotundus* L. (смикавець круглий, CYPRO), *Abutilon theophrasti* Medik. (абутилон Теофраста, ABUTH), види *Amaranthus* (різновиди щириці та амаранту, AMASS), *Ambrosia artemisiifolia* L. (амброзія полинолиста, AMBEL), *Ambrosia psilostachya* DC. (амброзія багаторічна, AMBPS), *Ambrosia trifida* L. (амброзія трироздільна, AMBTR), *Asclepias syriaca* L. (ваточник звичайний, ASCSY), *Chenopodium album* L. (лобода біла, CHEAL), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (осот польовий, CIRAR), *Commelina benghalensis* L. (комеліна бенгальська, COMBE), *Datura stramonium* L. (дурман звичайний, DATST), *Daucus carota* L. (морква дика, DAUCA), *Euphorbia heterophylla* L. (молочай різнолистий, EPHHL), *Erigeron bonariensis* L. (злінка буенос-айреська, ERIBO), *Erigeron canadensis* L. (злінка канадська, ERICA), *Helianthus annuus* L. (соняшник однорічний, HELAN), *Jacquemontia tamnifolia* (L.) Griseb. (джакемонтія тамніфоля, IAQTA), *Ipomoea hederacea* (L.) Jacq. (іпомея плющоподібна, IPOHE), *Ipomoea lacunosa* L. (іпомея ямчата, IPOLA), *Lactuca serriola* L./Torn. (латук дикий, LACSE), *Portulaca oleracea* L. (портулак городній, POROL), *Sida spinosa* L. (сіда колюча, SIDSP), *Sinapis arvensis* L. (гірчиця польова, SINAR), *Solanum nigrum* L. (паслін чорний східний, SOLPT) або *Xanthium strumarium* L. (нетреба звичайна, XANST).

У деяких варіантах здійснення норми внесення, що становлять від приблизно 1 до приблизно 4000 грам/гектар (г/га), використовуються в післясходових операціях. У деяких варіантах здійснення норми, що становлять від приблизно 1 до приблизно 4000 г/га, використовуються в передсходових технологічних операціях.

5 У деяких варіантах здійснення сполуки, композиції та способи, передбачені в даному документі, застосовують у комбінації з одним або декількома іншими гербіцидами для контролю більш широкого різноманіття небажаної рослинності. У разі застосування спільно з іншими гербіцидами сполуки за даним винаходом можна складати з іншим гербіцидом або гербіцидами, змішувати в баку з іншим гербіцидом або гербіцидами або застосовувати послідовно з іншим гербіцидом або гербіцидами. Деякі з гербіцидів, які можна використовувати спільно зі сполуками за даним винаходом, включають: 4-CPA, 4-CPB, 4-CPD, 2,4-D, холінову сіль 2,4-D, естери та аміни 2,4-D, 2,4-DB, 3,4-DA, 3,4-DB, 2,4-DEB, 2,4-DEP, 3,4-DP, 2,3,6-TBA, 2,4,5-T, 2,4,5-TB, ацетохлор, ацифлуорфен, аклоніфен, акролеїн, алахлор, алідохлор, алоксидим, аліловий спирт, алорак, аметридіон, аметрин, амібузин, амікарбазон, амідосульфурон, аміноциклопірахлор, амінопіралід, аміпрофос-метил, амітрол, сульфамат амонію, анілофос, анізурон, асулам, атратон, атразин, азафенідин, азимсульфурон, азіпротрин, барбан, BCPC, бефлбутамід, беназолін, бенкарбазон, бенфлуралін, бенфуресат, бенсульфурон-метил, бенсулід, бентіокарб, бентазон-натрій, бензадокс, бензфендизон, бензіпрам, бензобіциклон, бензофенап, бензофлуор, бензоїлпроп, бензтіазурон, біциклопірон, біфенокс, біланафос, біспірибак-натрій, буру, бромацил, бромобоніл, бромобутид, бромофеноксим, бромоксиніл, бромпіразон, бутахлор, бутафенацил, бутаміфос, бутенахлор, бутидазол, бутіурон, бутралін, бутроксидим, бутурон, бутилат, какодильову кислоту, кафенстрол, хлорат кальцію, ціанамід кальцію, камбендихлор, карбасулам, карбетамід, карбоксазол, хлорпрокарб, карфентразон-етил, CDEA, CEPС, хлометоксифен, хлорамбен, хлоранокрил, хлоразифоп, хлоразин, хлорбромурон, хлорбуфам, хлоретурон, хлорфенак, хлорфенпроп, хлорфлуразол, хлорфлуренол, хлоридазон, хлоримурон, хлорнітрофен, хлоропон, хлоротолурон, хлороксурон, хлороксиніл, хлорпрофам, хлорсульфурон, хлортал, хлортіамід, цинідон-етил, цинметилін, циносульфурон, цисанілід, клетодим, кліодинат, клодинафоп-пропаргіл, клофоп, кломазон, кломепроп, клопроп, клопроксидим, клопіралід, клорансулам-метил, CMA, сульфат міді, CPMF, CPPC, кредазин, крезол, кумілурун, ціанатрин, ціаназин, циклоат, циклосульфамурон, циклоксидим, циклурун, цигалофоп-бутил, циперкват, ципразин, ципразол, ципромід, даймурун, далапон, дазомет, делахлор, десмедифам, десметрин, діалат, дикамбу, дихлобеніл, дихлоральсечовину, дихлормат, дихлорпроп, дихлорпроп-Р, диклофоп, диклосулам, діетамкват, діетатил, дифенопентен, дифеноксурон, дифензокват, дифлуфенікан, дифлуфензопір, димефурон, димепіперат, диметахлор, диметаметрин, диметенамід, диметенамід-Р, димексано, димідазон, динітрамін, динофенат, динопроп, диносам, диносеб, динотерб, дифенамід, дипропетрин, дикват, дизул, дитіопір, діурон, DMPA, DNOC, DSMA, EBEP, егліназин, ендотал, епроназ, EPTC, ербон, еспрокарб, еталфлуралін, етбензамід, етаметсульфурон, етидимурон, етіолат, етобензамід, етобензамід, етофумезат, етоксифен, етокисульфурон, етинофен, етніпромід, етобензанід, EXD, фенасулам, фенопроп, феноксапроп, феноксапроп-Р-етил, феноксапроп-Р-етил + ізоксадифен-етил, феноксасульфон, фентеракол, фентіапроп, фентразамід, фенурун, сульфат заліза, флампроп, флампроп-М, флазасульфурон, флорасулам, флуазифоп, флуазифоп-Р-бутил, флуазолат, флукарбазон, флусетосульфурон, флухлоралін, флуфенацет, флуфенікан, флуфенпір-етил, флуметсулам, флумезин, флуміклолак-пентил, флуміоксазин, флуміпропін, флуометурон, флуородифен, флуороглікофен, флуоромідин, флуоронітрофен, флуотіурон, флупоксам, флупропацил, флупропанат, флупірсульфурон, флуридон, флурохлоридон, флуороксіпір, флуртамон, флутіацет, фомесафен, форамсульфурон, фосамін, фурилоксифен, глюфосинат, глюфосинат-амоній, гліфосат, галосафен, галосульфурон-метил, галоксидин, галоксифоп-метил, галоксифоп-Р-метил, галауксифен-метил, гексахлорацетон, гексафлурат, гексазинон, імазаметабенз, імазамокс, імазапек, імазапек, імазаквін, імазетапек, імазосульфурон, інданофан, індазифлам, йодобоніл, йодметан, йодосульфурон, йофенсульфурон, іоксиніл, іпазин, іпфенкарбазон, іпримідам, ізокарбамід, ізоцил, ізометіозин, ізонорурон, ізополінат, ізопропалін, ізопротурон, ізоурон, ізоксабен, ізоксахлортол, ізоксафлютол, ізоксапірифоп, карбутилат, кетоспірадокс, лактофен, ленацил, лінурун, МАА, МАМА, естери й аміни MCPA, MCPA-тіоетил, MCPB, мекопроп, мекопроп-Р, мединотерб, мефенацет, мефлуїдид, мезопразин, мезосульфурон, мезотрион, метам, метаміфоп, метамітрон, метазахлор, метаосульфурон, метфлуразон, метабензтіазурон, металпропалін, метазол, метіобенкарб, метіозолін, метіурон, метометон, метопротрин, метилбромід, метилізотіоціанат, метилдимрон, метобензурун, метобромурон, метолахлор, метосулам, метоксурон, метрибузин, метсульфурон, молінат,

моналід, монісоурон, монохлороцтову кислоту, монолінурон, монурон, морфамкват, MSMA, напроанілід, напропамід, напропамід-М, напталам, небурон, нікосульфурон, ніпіраклофен, нітралін, нітрофен, нітрофлуорфен, норфлуразон, норурон, ОСН, орбенкарб, ортодихлорбензол, ортосульфамурон, оризалін, оксадіаргіл, оксадіазон, оксапіразон, оксасульфурон, оксазикломефон, оксифлуорфен, парафлуфен-етил, парафлуорон, паракват, пебулат, пеларгонову кислоту, пендиметалін, пеноксулам, пентахлорфенол, пентанохлор, пентоксазон, перфлуїдон, петоксамід, фенізофам, фенмедифам, фенмедифам-етил, фенобензулон, фенілмеркурацетат, піклорам, піколінафен, піноксаден, піперофос, арсеніт калію, азид калію, ціанат калію, претилахлор, примісульфурон-метил, проціазин, продіамін, профлуазол, профлуралін, профоксидим, прогліназин, прогексадіон-кальцій, прометон, прометрин, пропахлор, пропаніл, пропаквізафоп, пропазин, профам, пропізохлор, пропоксикарбазон, пропірисульфурон, пропізамід, просульфалін, просульфоккарб, просульфурон, проксан, принахлор, піданон, піраклоніл, пірафлуфен, пірасульфотол, піразогіл, піразолінат, піразосульфурон-етил, піразоксифен, пірибензоксим, пірибутикарб, пірихлор, піридафол, піридат, пірифталід, піриминобак, піримисульфан, піритіобак-метил, піроксасульфон, піроксулам, квінклорак, квінмерак, квінокламін, квінонамід, квізалофоп, квізалофоп-Р-етил, родетаніл, римсульфурон, сафлуфенацил, S-метолахлор, себутилазин, секбуметон, сетоксидим, сидурон, симазин, симетон, симетрин, SMA, арсеніт натрію, азид натрію, хлорат натрію, сулькотрион, сульфалат, сульфентразон, сульфометурон, сульфосат, сульфосульфурон, сірчану кислоту, сульглікапін, свеп, ТСА, тебутам, тебутіурон, тефурилтрион, темботрион, тепралоксидим, тербацил, тербукарб, тербухлор, тербуметон, тербутилазин, тербутрин, тетрафлуорон, тенілхлор, тіазафлуорон, тіазопір, тидіазимін, тидіазурон, тіенкарбазон-метил, тифенсульфурон, тіобенкарб, тіокарбазил, тіоклорим, топрамезон, тралкоксидим, триафамон, триалат, триасульфурон, триазифлам, трибенурон, трикамбу, естери та аміни триклопіру, тридифан, триетазин, трифлорисульфурон, трифлуралін, трифлусульфурон, трифоп, трифопсим, тригідрокситриазин, триметурон, трипропіндан, тритак, тритосульфурон, вернолат і ксилахлор.

Сполуки та композиції за даним винаходом зазвичай можна застосовувати у комбінації з відомими антидотами гербіцидів, такими як беноксакор, бентіокарб, брасинолід, клоквінтосет (наприклад, мексил), ціометриніл, даймурон, дихлормід, дициклонон, димепіперат, дисульфотон, фенхлоразол-етил, фенклорим, флуразол, флукофенім, фурилазол, гарпінові білки, ізоксадифен-етил, мефенпір-діетил, MG 191, MON 4660, нафталіновий ангідрид (NA), оксабетриніл, R29148 і аміди N-фенілсульфонілбензойної кислоти, для підвищення їх селективності.

Сполуки, композиції та способи, описані у даному документі, застосовуються для контролю небажаної рослинності в сільськогосподарських культурах, витривалих щодо гліфосату, витривалих щодо глюфосинату, витривалих щодо дикамби, витривалих щодо феноксиауксину, витривалих щодо піридилоксиауксину, витривалих щодо арилоксифеноксипропіонату, витривалих щодо інгібітора ацетил-СоА-карбоксилази (АССази), витривалих щодо імідазолінону, витривалих щодо інгібітора ацетолактатсинтази (ALS), витривалих щодо інгібітора 4-гідроксифенілпіруватдіоксигенази (HPPD), витривалих щодо інгібітора протопорфіриногенаоксидази (PPO), витривалих щодо триазину та витривалих щодо бромоксинілу (таких як без обмеження соя, бавовник, канола/олійний ріпак, рис, злакові культури, кукурудза, газонна трава тощо), наприклад, спільно з гліфосатом, глюфосинатом, дикамбою, феноксиауксинами, піридилоксиауксинами, арилоксифеноксипропіонатами, інгібіторами АССази, імідазолінонами, інгібіторами ALS, інгібіторами HPPD, інгібіторами PPO, триазинами та бромоксинілом. Композиції та способи можна застосовувати у здійсненні контролю небажаної рослинності в сільськогосподарських культурах, що характеризуються численними або пакетованими ознаками, які надають витривалості щодо багатьох хімічних речовин та/або інгібіторів із декількома механізмами дії.

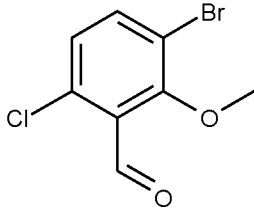
Сполуки та композиції, передбачені у даному документі, також можна застосовувати для контролю стійких або витривалих щодо гербіцидів бур'янів. Ілюстративні стійкі або витривалі бур'яни включають без обмеження біотики, стійкі або витривалі щодо інгібіторів ацетолактатсинтази (ALS), інгібіторів фотосистеми II, інгібіторів ацетил-СоА-карбоксилази (АССази), синтетичних ауксинів, інгібіторів фотосистеми I, інгібіторів синтази 5-енолпірувілшикімат-3-фосфату (EPSP), інгібіторів збирання мікротрубочок, інгібіторів синтезу ліпідів, інгібіторів протопорфіриногенаоксидази (PPO), інгібіторів біосинтезу каротиноїдів, інгібіторів жирних кислот із дуже довгим ланцюгом (VLCFA), інгібіторів фітоендесатурази (PDS), інгібіторів глутамінсинтази, інгібіторів 4-гідроксифенілпіруватдіоксигенази (HPPD), інгібіторів мітозу, інгібіторів біосинтезу целюлози, гербіцидів із декількома механізмами дії, таких як

квінклорак, і щодо некласифікованих гербіцидів, таких як ариламінопропіонові кислоти, дифензокват, ендотал і миш'якорганічні сполуки. Ілюстративні стійкі або витривалі бур'яни включають без обмеження біотиби, які характеризуються стійкістю або витривалістю щодо декількох гербіцидів, декількох класів хімічних речовин і гербіцидів із декількома механізмами дії.

Описані варіанти здійснення і наступні приклади призначені лише для ілюстративних цілей і не повинні обмежувати обсяг формули винаходу. Інші модифікації, застосування або комбінації щодо композицій, описаних у даному документі, будуть очевидні для фахівця середньої кваліфікації в даній галузі без відхилення від суті та обсягу заявленого об'єкта винаходу.

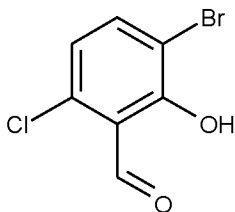
Синтез сполук формули I

Одержання сполук 1, 1A, 1B і 1C. Процедури синтезу з одержанням сполук 1, 1A, 1B і 1C здійснювали, як детально описано нижче.



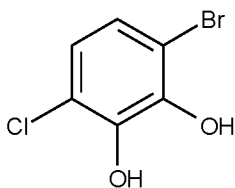
B

До 3-бром-6-хлор-2-фторбензальдегіду А (10 г, 42,1 ммоль) (Balco, T. William et al., міжнародна публікація № WO 2007/082098, яка включена в даний документ за допомогою посилання в її повному обсязі) додавали 0,5 М метоксид натрію (93 мл, 46,3 ммоль). Реакційну суміш нагрівали при 80 °С протягом 5 год. Реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури протягом ночі. Метанол видаляли під вакуумом і суспензію повторно розчиняли в етилацетаті і промивали двічі водою та один раз сольовим розчином. Органічний шар висушували над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували з одержанням вказаної в заголовку сполуки (9,61 г, вихід 90%) у вигляді жовтої твердої речовини.  $M_p = 73-77^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H ЯМР}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10,41 (s, 1H), 7,68 (d,  $J = 8,6$  Гц, 1H), 7,15 (d,  $J = 8,6$  Гц, 1H), 3,94 (s, 3H); EIMS маса/заряд 250.



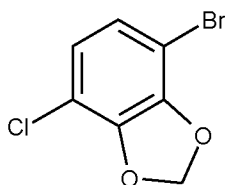
C

До 3-бром-6-хлор-2-метоксибензальдегіду В (2,13 г, 8,54 ммоль) у дихлорметані (34 мл) при  $-40^\circ\text{C}$  додавали 1 н. трибромід бору (17 мл, 17,00 ммоль) протягом 10 хв. Через 1,5 год. реакцію гасили за допомогою приблизно 10 мл ацетонітрилу і води і перемішували протягом 10 хв. Потім додавали воду (50 мл) і двофазний розчин перемішували протягом 1 год. Органічний шар промивали сольовим розчином, а потім фільтрували через розділювач фаз і концентрували з одержанням вказаної в заголовку сполуки (1,97 г, вихід 93%) у вигляді жовтої твердої речовини.  $M_p = 97-106^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц, Хлороформ-d)  $\delta$  12,57 (s, 1H), 10,37 (s, 1H), 7,69 (dd,  $J = 8,4, 0,5$  Гц, 1H), 6,90 (d,  $J = 8,5$  Гц, 1H); EIMS маса/заряд 236.



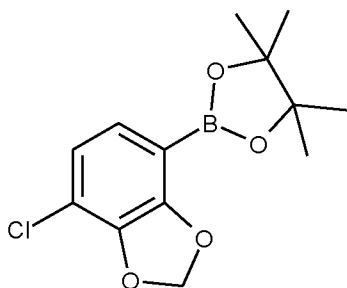
D

У флакон об'ємом 25 мл завантажували 3-бром-6-хлор-2-гідроксибензальдегід С (502 мг, 2,13 ммоль) і додавали 1 н. гідроксид натрію (2,24 мл, 2,24 ммоль). Тверду суспензію нагрівали при 50 °С протягом 5 хв. У флакон, що містить воду (3,4 мл), додавали 25 ваг. % пероксиду водню (0,34 мл, 2,77 ммоль). Розчин пероксиду водню додавали до суспензії, що нагрівалася.  
 5 Реакційну суміш нагрівали ще 1 годину, потім охолоджували до кімнатної температури і підкислювали за допомогою 2 н. НСІ. Розчин екстрагували етилацетатом (двічі), висушували органічні шари над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували з одержанням вказаної в заголовку сполуки (484 мг, вихід 97%) у вигляді коричневої липкої твердої речовини. <sup>1</sup>Н ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,01 (dd, J = 8,8, 0,4 Гц, 1H), 6,83 (dd, J = 8,8, 0,4 Гц, 1H), 5,67 (s, 2H);  
 10 <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 141,70, 140,51, 123,56, 121,50, 119,45, 107,72; EIMS маса/заряд 224.



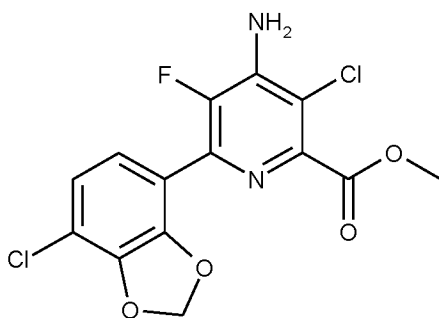
E

У флакон для мікрохвильової реакції завантажували карбонат цезію (840 мг, 2,58 ммоль) із подальшим додаванням 3-бром-6-хлорбензол-1,2-діолу D (480 мг, 2,15 ммоль) у DMF (5,4 мл) і бромхлорметану (0,168 мл, 2,58 ммоль) за допомогою шприца. Реакційну суміш нагрівали в мікрохвильовому реакторі при 60 °С протягом 2 год. Потім реакційну суміш розбавляли етилацетатом і промивали водою. Водний шар екстрагували етилацетатом. Органічні шари промивали водою і сольовим розчином. Об'єднані органічні шари висушували над сульфатом натрію, фільтрували і концентрували, потім висушували під вакуумом з одержанням вказаної в заголовку сполуки (416 мг, вихід 78%) у вигляді коричневої твердої речовини. Мр = 92-97°C; <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,92 (d, J = 8,9 Гц, 1H), 6,74 (d, J = 8,9 Гц, 1H), 6,11 (s, 2H); EIMS маса/заряд 235.



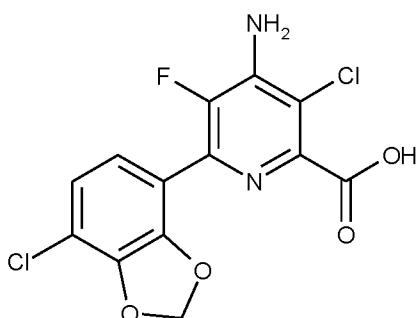
F

4-Бром-7-хлорбензо[d][1,3]діоксол E (3,26 г, 13,6 ммоль) перемішували в THF (67 мл). Розчин охолоджували до 0 °С. Додавали ізопропілмагнійхлорид (8,82 мл, 17,6 ммоль) (2 М, Et<sub>2</sub>O) за допомогою шприца протягом ~10 хвилин. Суміш перемішували при 0 °С. Через 5 год. додавали по краплях 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3-діоксолан (3,72 мл, 17,6 ммоль) за допомогою шприца протягом ~5 хвилин. Суміш перемішували і забезпечували нагрівання до кімнатної температури. Через 22 год. суміш виливали в насичений NH<sub>4</sub>Cl (50 мл). Суміш екстрагували за допомогою EtOAc (200 мл). Екстракт промивали сольовим розчином (50 мл), висушували над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фільтрували і концентрували з одержанням вказаної в заголовку сполуки (3,96 г, вихід 98%) у вигляді світло-жовтої твердої речовини. Мр = 116-118°C; <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, Хлороформ-d) δ 7,15 (d, J = 8,4 Гц, 1H), 6,82 (d, J = 8,4 Гц, 1H), 6,09 (s, 2H), 1,35 (s, 12H); EIMS маса/заряд 282.



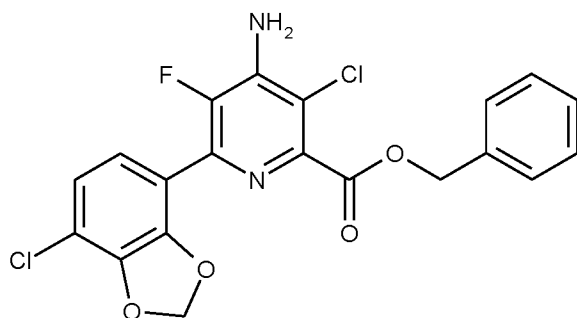
1A

До розчину 2-(7-хлорбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолану F (17,73 г, 62,8 ммоль), метил-4-аміно-3,6-дихлор-5-фторпіколілату G (10 г, 41,8 ммоль) (Fields, Stephen C. et al. Tetrahedron Letters, 51(1), 79-81; 2010; який включений в даний документ за допомогою посилання у повному його обсязі) і фториду цезію (19,07 г, 126 ммоль), який продували азотом, у CH<sub>3</sub>CN (76 мл) і воді (20 мл) додавали Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2,94 г, 4,18 ммоль). Суміш продували N<sub>2</sub> протягом 10 хв. до розчинення твердих речовин, а потім нагрівали із зворотним холодильником протягом 4 год. Після охолодження суміші до кімнатної температури продукт кристалізували. Суміш фільтрували і тверду речовину промивали ацетонітрилом. Фільтрат концентрували для видалення більшої частини ацетонітрилу, розбавляли водою та екстрагували етилацетатом. Екстракти етилацетату об'єднували, промивали за допомогою сольового розчину, висушували над MgSO<sub>4</sub> і концентрували за зниженого тиску з одержанням оранжевої твердої речовини. До цієї твердої речовини додавали ацетон. Цю суміш фільтрували і тверду речовину промивали ефіром і об'єднували з 1-им збором з одержанням вказаної в заголовку сполуки (13 г, вихід 85%) у вигляді жовтої твердої речовини. Мр = 198-200 °С; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, Хлороформ-d) δ 7,10 (dd, J = 8,7, 0,6 Гц, 1H), 6,95 (d, J = 8,7 Гц, 1H), 6,10 (s, 2H), 4,91 (s, 2H), 3,98 (s, 3H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -137,59; ESIMS маса/заряд 360 [(M+H)<sup>+</sup>].



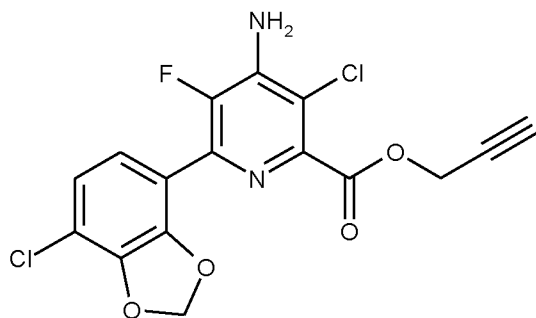
1

До метил-4-аміно-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-5-фторпіколілату 1A (158 мг, 0,440 ммоль) у метанолі (2,20 мл) додавали 2 н. гідроксид натрію (440 мкл, 0,88 ммоль). Реакційну суміш підкислювали за допомогою 2 н. HCl і метанол продували потоком азоту. Тверду речовину фільтрували під вакуумом, обполіскували водою і висушували у вакуумній печі з одержанням вказаної в заголовку сполуки (137 мг, вихід 88%) у вигляді білої твердої речовини. Мр = 200-201 °С; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 13,62 (s, 1H), 7,06 (s, 2H), 6,95 (s, 2H), 6,20 (s, 2H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>) δ -137,72; ESIMS маса/заряд 345 [(M+H)<sup>+</sup>].



1B

До 4-аміно-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-5-фторпіколінової кислоти 1 (102 мг, 0,296 ммоль) і карбонату калію (56 мг, 0,405 ммоль) у DMF (0,985 мл) додавали бензилбромід (0,042 мл, 0,355 ммоль) і реакційну суміш нагрівали при 60 °С протягом 4 год. Реакційну суміш безпосередньо завантажували в целітовий картридж з ацетонітрилом і висушували у вакуумній печі протягом ночі. Неочищений продукт очищали за допомогою препаративної HPLC з оберненою фазою (градієнт ацетонітрил/вода) з одержанням вказаної в заголовку сполуки (89 мг, вихід 69%) у вигляді білої твердої речовини.  $M_p = 155-157\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,49 - 7,43 (m, 2H), 7,42 - 7,33 (m, 3H), 7,12 (d,  $J = 8,7$  Гц, 1H), 6,94 (d,  $J = 8,7$  Гц, 1H), 6,09 (s, 2H), 5,43 (s, 2H), 4,88 (s, 2H);  $^{19}\text{F ЯМР}$  (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -137,76; ESIMS маса/заряд 435 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).



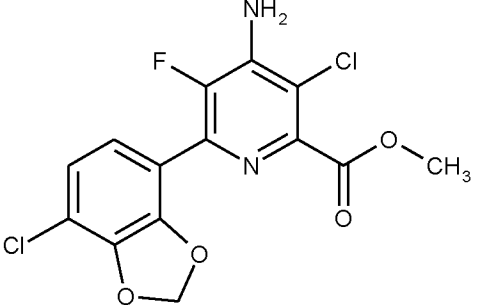
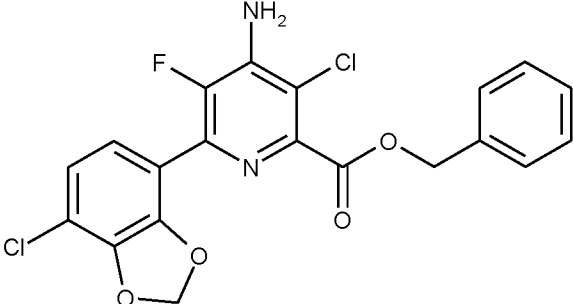
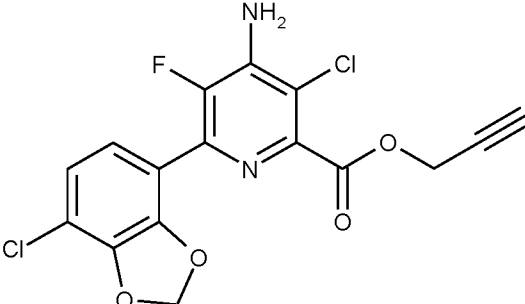
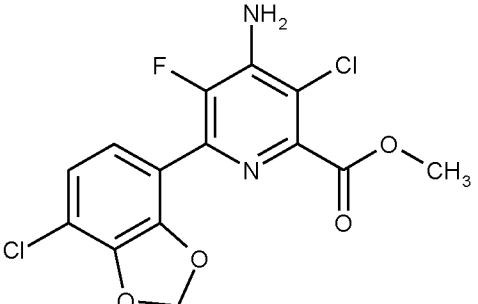
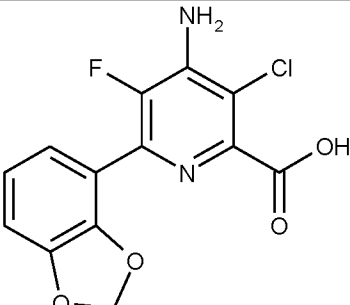
1C

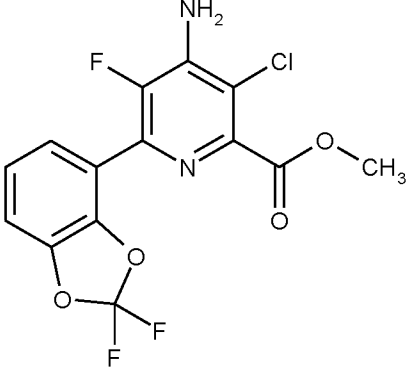
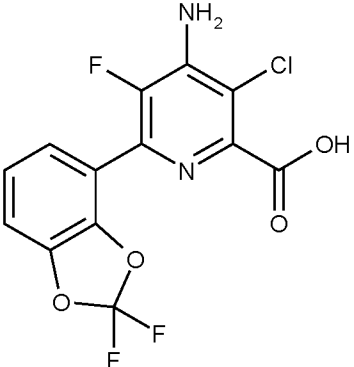
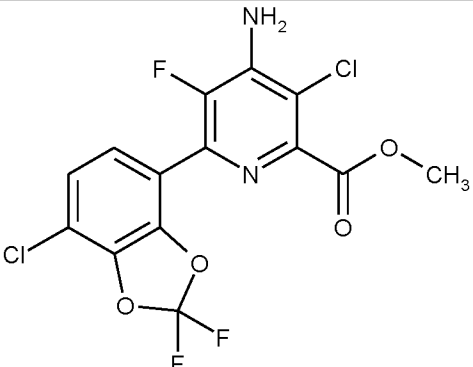
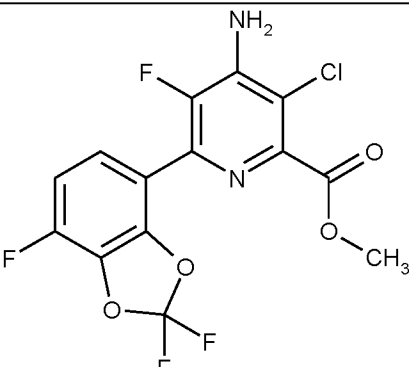
До 4-аміно-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-5-фторпіколінової кислоти 1 (105 мг, 0,304 ммоль) і карбонату калію (75 мг, 0,543 ммоль) у DMF (0,985 мл) додавали 3-бромпроп-1-ін (0,039 мл, 0,365 ммоль) і реакційну суміш нагрівали при 60 °С. Реакційну суміш безпосередньо завантажували в целітовий картридж з ацетонітрилом і висушували у вакуумній печі протягом ночі. Неочищений продукт очищали за допомогою препаративної HPLC з оберненою фазою (градієнт ацетонітрил/вода) з одержанням вказаної в заголовку сполуки (63 мг, вихід 54%) у вигляді бежевої твердої речовини.  $M_p = 163-168\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H ЯМР}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,12 (d,  $J = 8,6$  Гц, 1H), 6,95 (d,  $J = 8,7$  Гц, 1H), 6,10 (s, 2H), 4,97 (d,  $J = 2,5$  Гц, 2H), 4,92 (s, 2H), 2,53 (t,  $J = 2,5$  Гц, 1H);  $^{19}\text{F ЯМР}$  (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -137,10; ESIMS маса/заряд 383 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

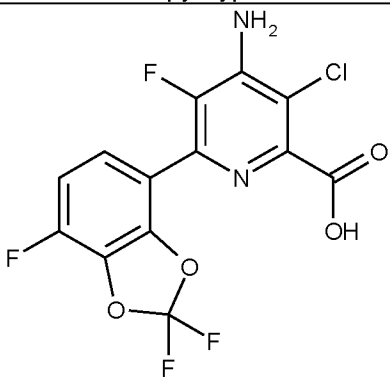
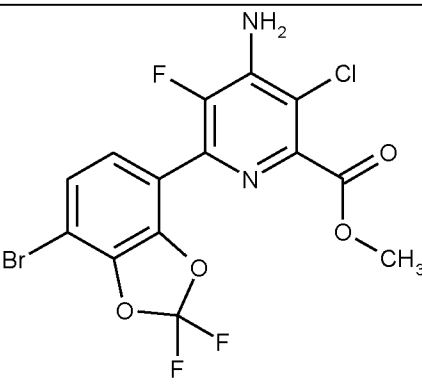
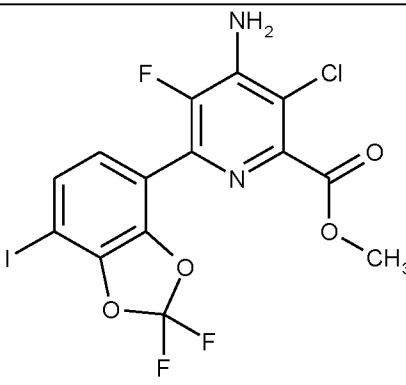
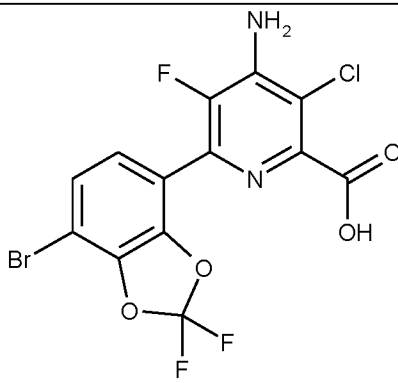
Сполуки 2-15 одержували, як описано в патенті США № 9149038, який включений у даний документ за допомогою посилання в його повному обсязі.

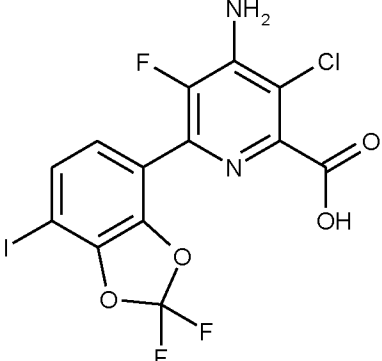
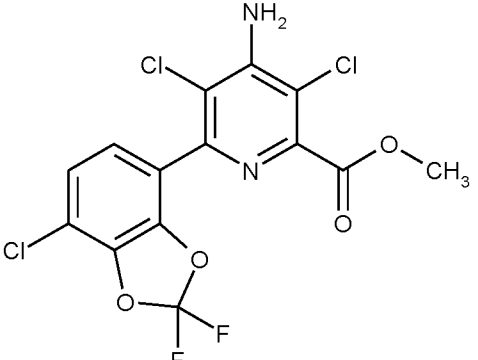
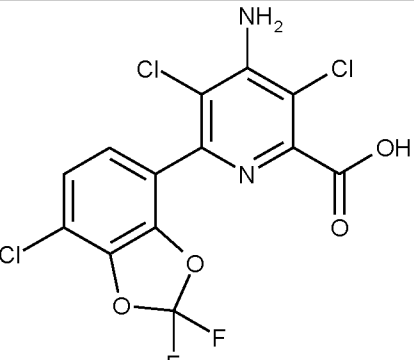
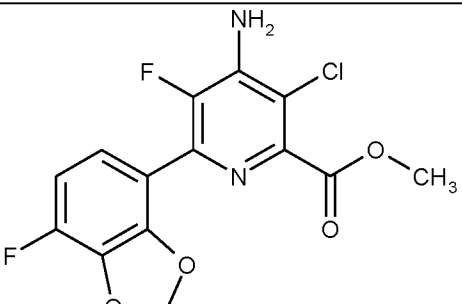
Структура сполук 1-15 показана в таблиці нижче.

Сполука №	Структура
1	

Сполука №	Структура
1A	 <chem>COC(=O)c1c(Cl)c(N)c(F)c1-c2cc(Cl)ccc2O</chem>
1B	 <chem>COC(=O)Cc1ccccc1-c2c(Cl)c(N)c(F)c2-c3cc(Cl)ccc3O</chem>
1C	 <chem>COC(=O)CC#C-c1c(Cl)c(N)c(F)c1-c2cc(Cl)ccc2O</chem>
2	 <chem>COC(=O)c1c(Cl)c(N)c(F)c1-c2cc(Cl)ccc2O</chem>
3	 <chem>OC(=O)c1c(Cl)c(N)c(F)c1-c2cc(Cl)ccc2O</chem>

Сполука №	Структура
4	 <chem>COC(=O)c1c(Cl)c(N)c(F)c1-c2cc3c(c2)OC(F)(F)F3</chem>
5	 <chem>OC(=O)c1c(Cl)c(N)c(F)c1-c2cc3c(c2)OC(F)(F)F3</chem>
6	 <chem>COC(=O)c1c(Cl)c(N)c(F)c1-c2cc(Cl)c3c(c2)OC(F)(F)F3</chem>
7	 <chem>COC(=O)c1c(Cl)c(N)c(F)c1-c2cc(F)c3c(c2)OC(F)(F)F3</chem>

Сполука №	Структура
8	
9	
10	
11	

Сполука №	Структура
12	
13	
14	
15	

## ПРИКЛАДИ

Приклад 1. Оцінка гербіцидної активності

- 5 Тест після появи сходів: насіння або горішки потрібних видів досліджуваної рослини висаджували в суміш для висаджування Sun Gro Metro-Mix® 360, яка зазвичай характеризується значенням рН, що становить від 6,0 до 6,8, і вмістом органічної речовини, що становить приблизно 30 відсотків, у пластикові горщики із площею поверхні, яка становить 64 квадратних сантиметри (см<sup>2</sup>). За необхідності забезпечення належного проростання і здорових рослин,
- 10 застосовували обробку фунгіцидом та/або іншу хімічну або фізичну обробку. Рослини вирощували протягом 7-21 д. у теплиці із приблизно 15 год. фотоперіодом, який підтримували

при приблизно 23-29 °C протягом дня і 22-28 °C протягом ночі. Регулярно додавали поживні речовини та воду і за необхідності забезпечували додаткове освітлення за допомогою стельових металогалогенних 1000-ватних ламп. Рослини використовували для тестування, коли вони досягали першої або другої стадії справжнього листка.

5 Зважену кількість, визначену за найбільш високою нормою внесення, що підлягала тестуванню, кожної досліджуваної сполуки поміщали у скляну ємність об'ємом 25 мл і розчиняли в 4 мл суміші 97:3 об./об. ацетону та DMSO з одержанням концентрованих вихідних розчинів. Якщо тестована сполука не розчинялася легко, суміш нагрівали та/або піддавали дії  
10 ультразвуку. Одержані концентровані вихідні розчини розбавляли за допомогою 20 мл водної суміші, що містила ацетон, воду, ізопропіловий спирт, DMSO, концентрат олійного допоміжного засобу для сільськогосподарських культур Atplus 411F і поверхнево-активну речовину Triton® X-155 у співвідношенні 48,5:39:10:1,5:1,0:0,02 об./об., з одержанням розчинів для обприскування, що містили найвищу норму внесення. Додаткові норми нанесення одержували за допомогою  
15 послідовного розбавлення 12 мл високошвидкісного розчину в розчині, що містив 2 мл суміші 97:3 об./об. ацетону і DMSO і 10 мл водної суміші, що містила ацетон, воду, ізопропіловий спирт, DMSO, концентрат олійного допоміжного засобу для сільськогосподарських культур Atplus 411F і поверхнево-активну речовину Triton X-155 у співвідношенні 48,5:39:10:1,5:1,0:0,02 об./об. з одержанням швидкостей 1/2X, 1/4X, 1/8X і 1/16X від високої швидкості. Потрібні кількості сполук базувалися на 12 мл об'єму внесення з нормою, що  
20 становила 187 літрів на гектар (л/га). Складені сполуки наносили щодо рослинного матеріалу за допомогою машини для обприскування з низхідним струменем Mandel, оснащеної соплами 8002E, відкаліброваними для доставки 187 л/га на площу застосування, що становила 0,503 квадратного метра, за висоти розпилення, на 18 дюймів (43 см) більшої від середньої висоти полого рослин. Контрольні рослини обприскували таким самим чином за допомогою  
25 холостого розчинника.

Оброблені рослини та контрольні рослини поміщали в теплицю, як описано вище, і поливали шляхом підґрунтового зрошення для запобігання вимиванню досліджуваних сполук. Через 14 днів візуально визначали стан тестованих рослин порівняно зі станом необроблених рослин і оцінювали за шкалою від 0 до 100 відсотків, де 0 відповідало відсутності ураження, і  
30 100 відповідало повному знищенню.

Деякі із тестованих сполук, застосовуваних норм нанесення, тестованих видів рослин і результатів наведені в таблицях 1 і 2. Такі результати також представлені на фігурах 1А-4В. Як показано в таблицях 1-2 і на фігурах 1А-4В, сполуки формули I (наприклад, сполука 1) проявляють значно поліпшену гербіцидну активність порівняно з рядом структурно подібних  
35 сполук (наприклад, сполук 2-15). Поліпшена активність сполук формули I (наприклад, сполуки 1) порівняно з рядом структурно подібних сполук (наприклад, сполук 2-15) була несподіваною.

Таблиця 1

Післясходова гербіцидна активність сполук 1-15 на ключових видах широколистих бур'янів

К. №	Норма внесення (г а. і./га)	Візуальне зниження росту (%) через 14 днів після нанесення					
		ABUTH	BRSNN	CIRAR	EPHHL	IPOHE	VIOTR
1	17,5	80	55	85	0	0	40
	35	85	100	85	0	0	60
	70	90	100	95	5	10	70
	140	95	100	90	15	15	95
1A	17,5	85	78	83	3	0	53
	35	90	88	83	10	0	95
	70	93	95	88	13	0	75
	140	95	98	93	18	0	90
1B	17,5	90	95	75	10	0	40
	35	95	100	80	10	0	75
	70	100	100	85	15	0	60
	140	100	100	90	10	10	75
1C	17,5	100	95	70	10	0	65
	35	100	97	85	10	0	65
	70	100	100	90	10	0	60
	140	100	100	90	25	10	65

Таблиця 1 (продовження)

К. №	Норма внесення (г а. і./га)	Візуальне зниження росту (%) через 14 днів після нанесення					
		ABUTH	BRSNN	CIRAR	EPHHL	IPOHE	VIOTR
2	17,5	50	30	60	0	0	0
	35	60	40	100	0	0	0
	70	75	85	98	0	10	0
	140	95	90	98	0	25	10
3	17,5	60	60	70	0	0	0
	35	80	80	85	0	0	15
	70	95	95	95	0	0	30
	140	95	98	95	0	0	35
4	17,5	70	85	80	0	0	0
	35	80	90	90	0	10	0
	70	80	95	95	0	10	20
	140	85	95	90	0	30	35
5	17,5	10	75	60	0	0	0
	35	20	80	70	0	0	0
	70	40	85	75	0	0	10
	140	50	95	80	0	10	10
6	17,5	75	80	70	2	0	3
	35	77	82	77	0	3	12
	70	80	92	85	2	3	30
	140	83	97	88	7	10	53
7	17,5	50	50	60	0	0	5
	35	70	60	70	0	0	10
	70	75	80	75	10	0	40
	140	85	85	80	20	0	50
8	17,5	30	70	20	0	0	0
	35	40	75	75	0	0	5
	70	60	85	80	0	10	15
	140	75	97	80	0	10	35
9	17,5	80	60	70	0	0	0
	35	85	60	80	0	0	0
	70	85	75	85	0	0	20
	140	85	75	85	0	0	20
10	17,5	65	50	60	0	0	0
	35	70	60	70	0	0	0
	70	75	65	70	0	0	0
	140	75	70	75	0	0	0
11	17,5	50	90	80	0	0	0
	35	70	90	85	0	0	0
	70	80	90	90	0	0	0
	140	85	90	90	0	0	20
12	17,5	0	70	65	0	0	0
	35	0	80	80	0	0	0
	70	70	90	85	0	0	0
	140	80	100	85	0	0	0
13	17,5	30	40	50	0	0	0
	35	50	60	60	0	10	0
	70	75	70	80	0	20	0
	140	80	80	85	0	30	0
14	17,5	43	90	78	0	3	5
	35	53	95	83	0	3	13
	70	73	98	85	0	8	43
	140	80	100	90	10	13	58

Таблиця 1 (продовження)

К. №	Норма внесення (г а. і./га)	Візуальне зниження росту (%) через 14 днів після нанесення					
		ABUTH	BRSNN	CIRAR	EPHHL	IPOHE	VIOTR
15	17,5	70	20	80	0	0	30
	35	85	40	85	0	0	60
	70	90	95	90	0	0	70
	140	100	100	95	0	0	80

ABUTH: канатник Теофраста (*Abutilon theophrasti*)

BRSNN: олійний ріпак, канола (*Brassica napus*)

CIRAR: осот польовий (*Cirsium arvense*)

EPHHL: молочай різнолистий (*Euphorbia heterophylla*)

IPOHE: іпомея плющоподібна (*Ipomoea hederacea*)

VIOTR: фіалка триколірна (*Viola tricolor*)

г а. і./га: грами активного інгредієнта на гектар

н/т: не тестували

Таблиця 2

Післясходова гербіцидна активність сполук 1-15 на ключових видах злакових бур'янів

К. №	Норма нанесення (г а. і./га)	Візуальне зниження росту (%) через 14 днів після нанесення				
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU
1	17,5	35	0	0	10	35
	35	40	20	0	10	35
	70	80	30	30	35	50
	140	90	50	40	50	60
1A	17,5	78	5	8	15	25
	35	83	20	18	15	43
	70	83	50	28	25	55
	140	80	28	30	30	65
1B	17,5	75	0	0	0	25
	35	85	0	0	0	50
	70	85	20	0	20	60
	140	90	50	0	50	85
1C	17,5	30	0	0	0	10
	35	80	0	0	0	50
	70	85	0	0	50	70
	140	80	60	0	60	70
2	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	10	0	0	0	0
	140	30	0	0	0	0
3	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0
4	17,5	0	0	0	0	0
	35	20	0	0	0	0
	70	50	0	0	0	0
	140	50	0	0	0	0
5	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0

Таблиця 2 (продовження)

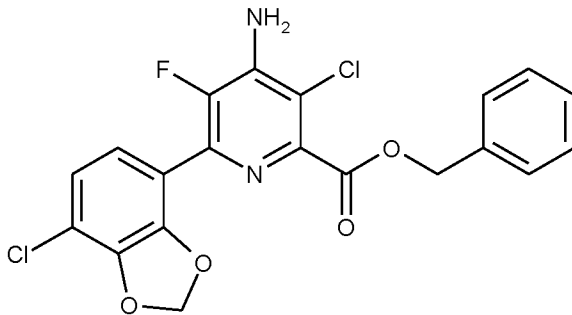
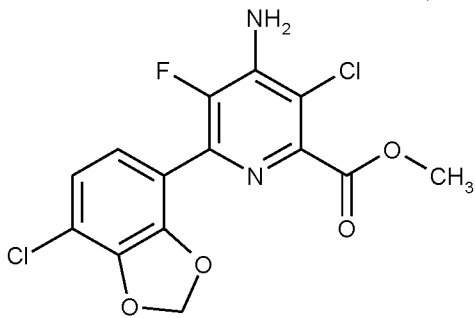
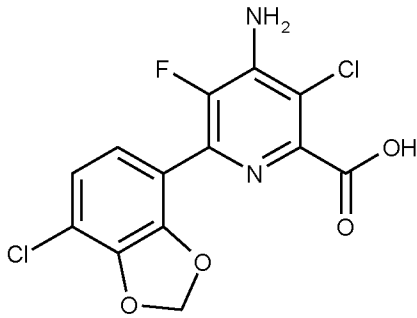
К. №	Норма нанесення (г а. і./га)	Візуальне зниження росту (%) через 14 днів після нанесення				
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU
6	17,5	30	0	0	0	0
	35	25	0	0	0	2
	70	25	0	3	0	10
	140	60	0	3	3	23
7	17,5	0	0	0	0	0
	35	10	0	0	0	0
	70	30	0	0	0	0
	140	40	0	0	10	0
8	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	10	0	0	0	0
9	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	10
	140	0	0	0	0	10
10	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0
11	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	10
12	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0
13	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0
14	17,5	0	0	0	0	0
	35	10	0	0	0	3
	70	30	0	0	0	13
	140	50	5	5	0	30
15	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	20	20

CYPES: смикавець їстівний (*Cyperus esculentus*)  
 DIGSA: пальчатка кров'яна (*Digitaria sanguinalis*)  
 ECHCG: плоскуха звичайна (*Echinochloa crus-galli*)  
 SETFA: мишій Фабера (*Setaria faberi*)  
 SORVU: сорго трав'янисте (*Sorghum bicolor*)  
 г а. і./га: грами активного інгредієнта на гектар  
 н/т: не тестували

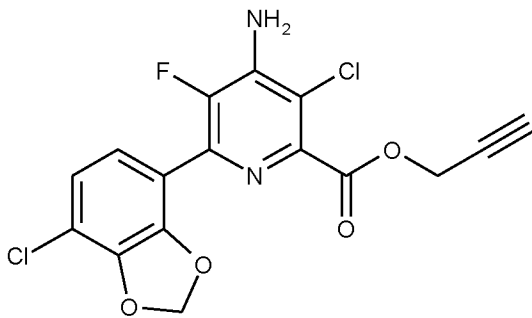
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Сполука, вибрана із групи сполук, визначених структурами нижче:

5

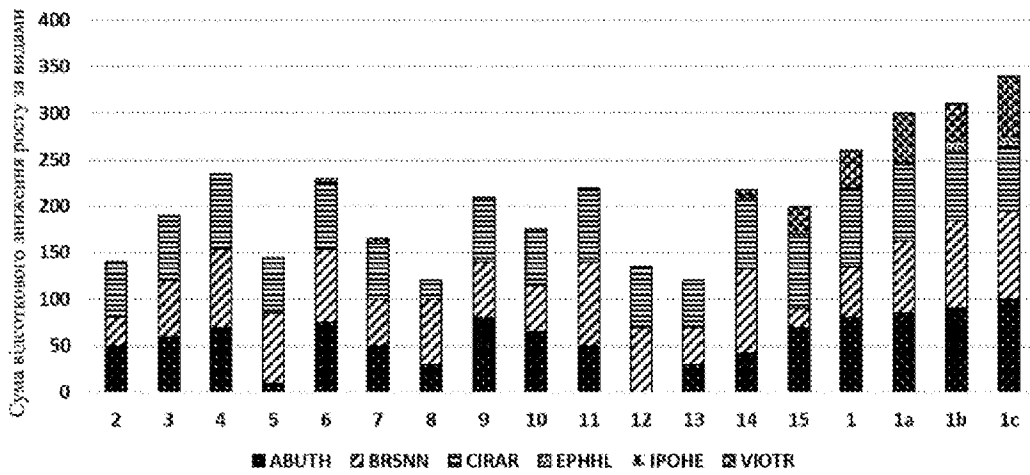


i



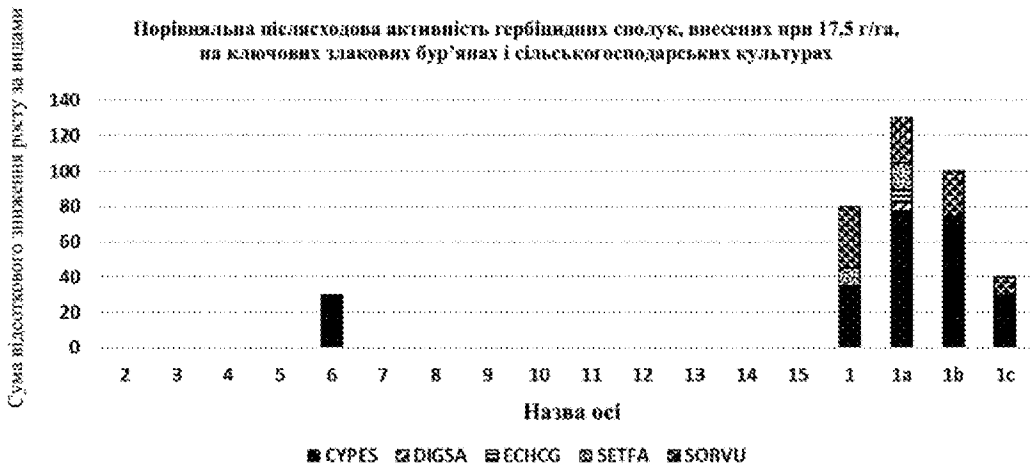
- 10 2. Гербіцидна композиція, яка містить сполуку за п. 1 і сільськогосподарсько прийнятні допоміжну речовину або носій.
3. Композиція за п. 2, яка додатково містить щонайменше одну додаткову гербіцидну сполуку.
4. Композиція за п. 2 або 3, яка додатково містить антидот.
- 15 5. Спосіб боротьби з небажаною рослинністю, який включає нанесення на небажану рослинність або місце її росту гербіцидно ефективною кількістю сполуки за п. 1 або композиції за будь-яким із пп. 2-4.

Порівняльна післясходова активність гербіцидних сполук, внесених при 17,5 г/га, на ключових широколистяних бур'янах і сільськогосподарських культурах



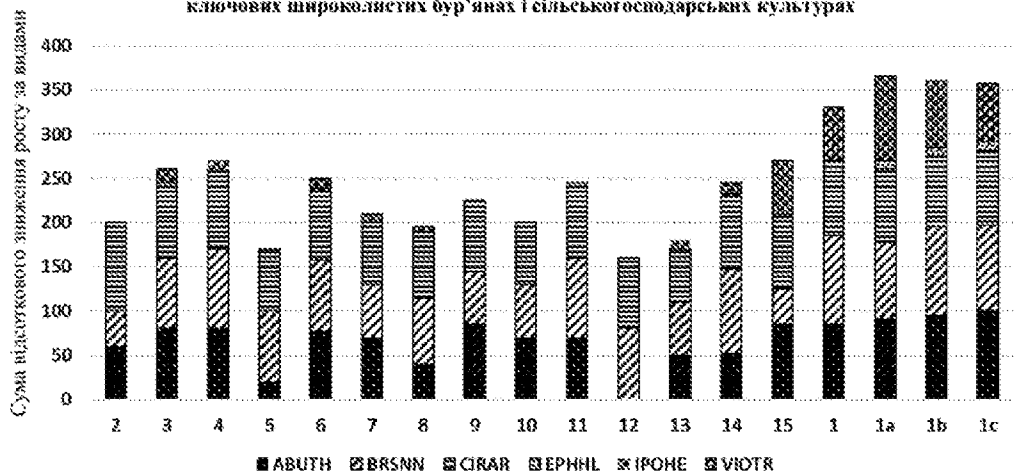
Фіг. 1А

Порівняльна післясходова активність гербіцидних сполук, внесених при 17,5 г/га, на ключових злакових бур'янах і сільськогосподарських культурах

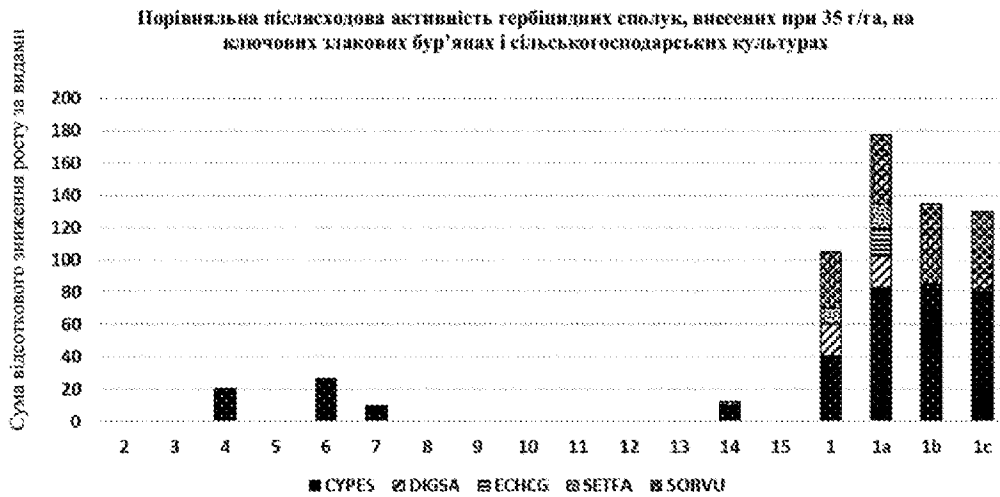


Фіг. 1В

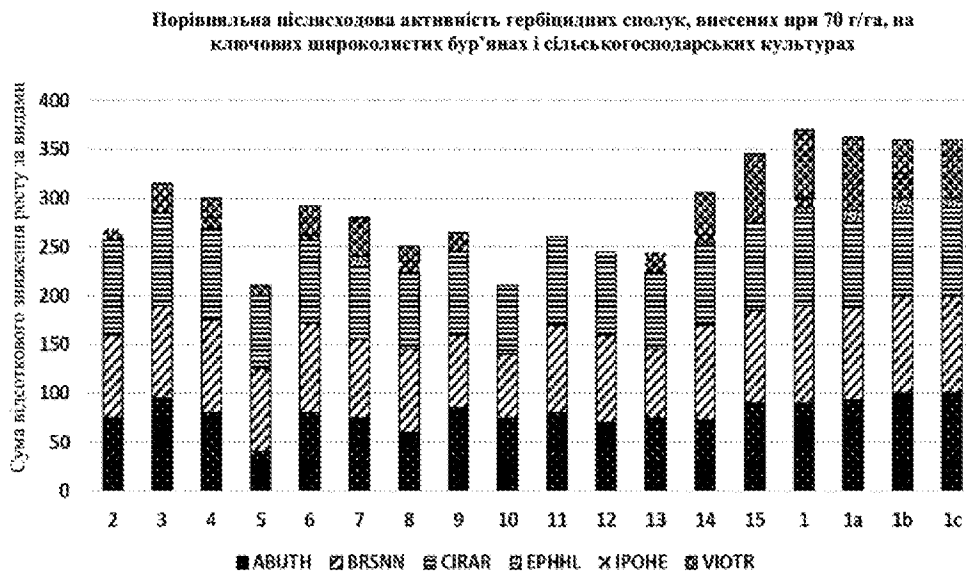
Порівняльна післясходова активність гербіцидних сполук, внесених при 35 г/га, на ключових широколистяних бур'янах і сільськогосподарських культурах



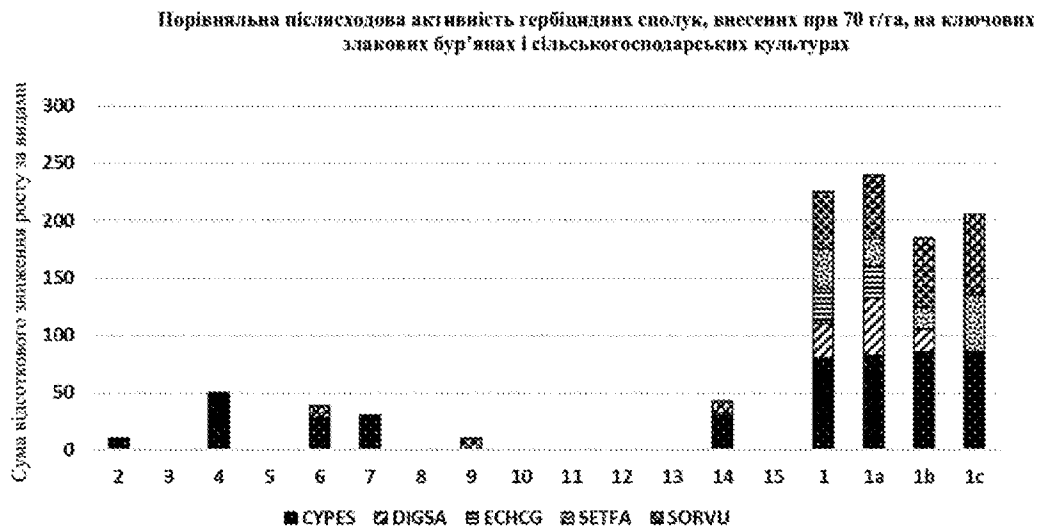
Фіг. 2А



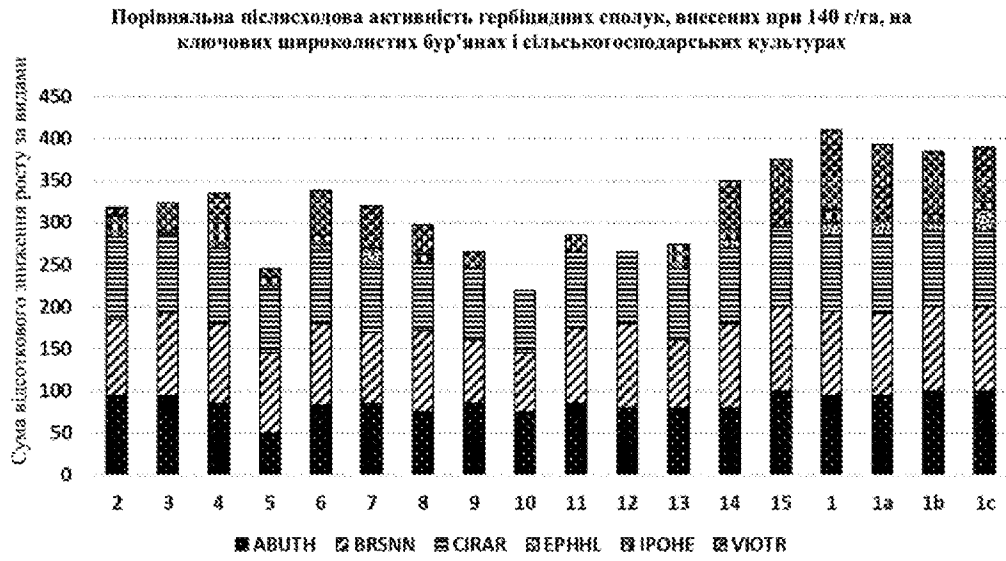
Фіг. 2В



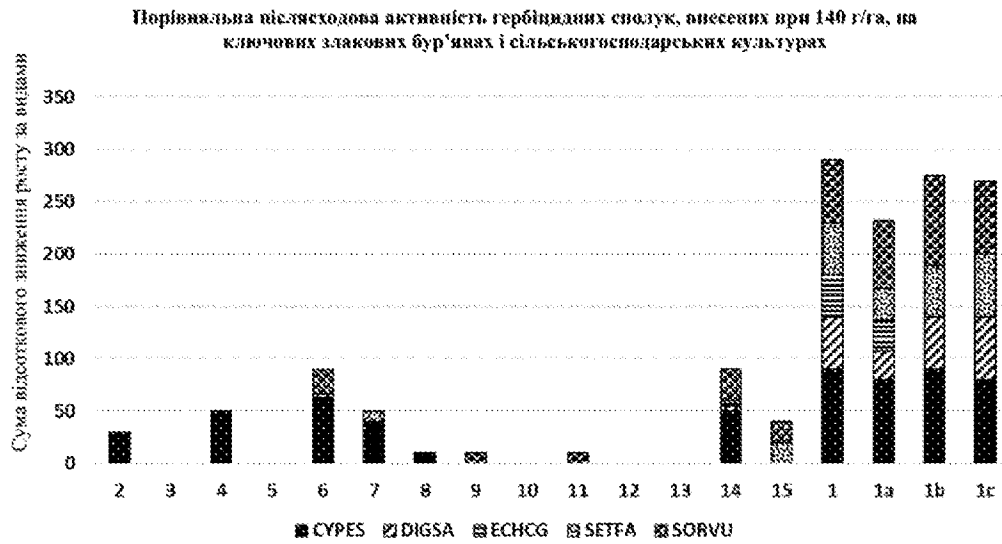
Фіг. 3А



Фіг. 3В



Фіг. 4А



Фіг. 4В