

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **021065**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2015.03.31

(21) Номер заявки
201000258

(22) Дата подачи заявки
2008.07.30

(51) Int. Cl. **C07D 213/24** (2006.01)
C07D 239/26 (2006.01)
C07D 239/38 (2006.01)
C07D 263/32 (2006.01)
C07D 277/20 (2006.01)
C07D 293/06 (2006.01)
C07D 333/08 (2006.01)
C07D 417/04 (2006.01)

(54) ГЕРБИЦИДНО АКТИВНЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИОНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ, СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ, КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ ЭТИ СОЕДИНЕНИЯ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ БОРЬБЫ С СОРНЯКАМИ

(31) **0714981.8**

(32) **2007.08.01**

(33) **GB**

(43) **2010.08.30**

(86) **PCT/EP2008/006279**

(87) **WO 2009/015877 2009.02.05**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЗИНГЕНТА ЛИМИТЕД (GB)

(72) Изобретатель:
**Жанмар Стефан-Андре-Мари, Тейлор
Джон Дж., Матьюз Кристофер Джон,
Смит Стивен Кристофер (GB)**

(74) Представитель:
**Веселицкая И.А., Пивницкая Н.Н.,
Кузенкова Н.В., Веселицкий М.Б.,
Каксис Р.А., Комарова О.М., Белоусов
Ю.В. (RU)**

(56) **WO-A-0015615**

WO-A-2005058831

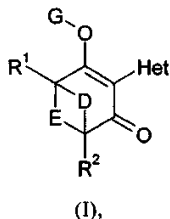
WO-A-2004058712

WO-A-02088098

US-A-4678501

MANNING, DAVID T. ET AL.: "Pyrazinyl-substituted 1,3-cycloalkanediones and related compounds: synthesis and pestidal properties", JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, 36(1), 164-8 CODEN: JAFCAU; ISSN: 0021-8561, 1988, XP002499095, the whole document

(57) В изобретении описаны соединения формулы (I)



в которой R¹ обозначает водород, C₁-C₆-алкил или C₁-C₄-алкоксигруппу; R² обозначает водород или метил; D обозначает необязательно замещенный C₁-C₃-алкилен; E обозначает необязательно замещенный C₁-C₃-алкилен или необязательно замещенный C₂-C₃-алкенилен; Het обозначает гетероароматическую группу, которые применимы для использования в качестве гербицидов.

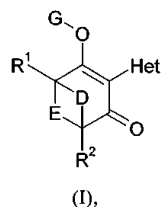
B1**021065****021065****B1**

Настоящее изобретение относится к новым гербицидно активным циклическим дионам и их производным, к способам их получения, к композициям, содержащим эти соединения, и к их применению для борьбы с сорняками, предпочтительно в культурах полезных растений, или для подавления роста растений.

Циклические дионы, обладающие гербицидной активностью, описаны, например, в US 4175135 и US 4209532.

Согласно изобретению обнаружены новые бициклические дионы и их производные, обладающие гербицидной активностью и способностью подавлять рост.

Поэтому настоящее изобретение относится к соединениям формулы (I)



(I),

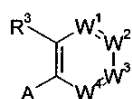
в которой R¹ обозначает водород, C₁-C₄-алкил или C₁-C₄-алкоксигруппу;

R² обозначает водород или метил;

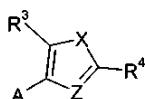
D обозначает необязательно замещенный C₁-C₃-алкилен, где C₁-C₃-алкиленовая группа в качестве D является незамещенной или замещенной один или два раза C₁-C₄-алкилом, C₁-C₄-алкоксигруппой, C₁-C₄-алкокси-C₁-C₄-алкилом, галогеном или гидроксигруппой;

E обозначает необязательно замещенный C₁-C₃-алкилен или необязательно замещенный C₂-C₃-алкенилен, где C₁-C₃-алкиленовые или C₂-C₃-алкениленовые группы в качестве E являются незамещенными или замещенными один или два раза C₁-C₄-алкилом, C₁-C₄-алкоксигруппой, C₁-C₄-алкокси-C₁-C₄-алкилом, галогеном или гидроксигруппой;

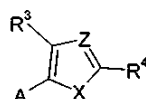
Het обозначает группу формул (R₁)-(R₁₀)



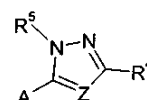
(R₁)



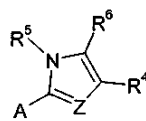
(R₂)



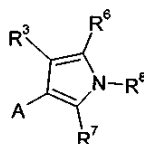
(R₃)



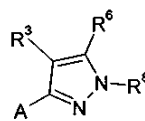
(R₄)



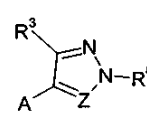
(R₅)



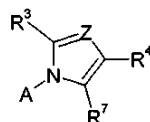
(R₆)



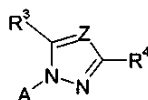
(R₇)



(R₈)



(R₉)



(R₁₀)

где A обозначает положение присоединения кетонольного фрагмента;

W¹ обозначает N или CR⁶;

W² обозначает N или CR⁴;

W³ обозначает CR⁴;

W⁴ обозначает N или CR⁷;

при условии, что по меньшей мере один из W¹, W² или W⁴ обозначает N;

X обозначает O, S, Se или NR⁹;

Z обозначает N или CR¹⁰, где

R³ обозначает галоген, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₃-C₆-циклоалкил, C₃-C₆-галогенциклоалкил, C₂-C₄-алкенил, C₂-C₄-галогеналкенил, C₂-C₄-алкинил, C₁-C₄-алкоксигруппу, C₁-C₄-галогеналкоксигруппу, C₁-C₄-алкилтиогруппу, C₁-C₄-алкилсульфинил, C₁-C₄-алкилсульфонил, нитро-

группу или цианогруппу;

R^4 обозначает C_1 - C_6 -алкил, C_1 - C_6 -галогеналкил, C_2 - C_6 -алкенил, C_2 - C_6 -галогеналкенил, C_2 - C_6 -алкинил, C_3 - C_6 -циклоалкил, C_3 - C_6 -циклоалкенил, галоген, C_1 - C_6 -алкоксигруппу, C_1 - C_6 -алкокси- C_1 - C_6 -алкил, C_1 - C_6 -галогеналкоксигруппу; фенил, замещенный один, два или три раза галогеном, C_1 - C_2 -алкилом, C_1 - C_2 -алкоксигруппой, C_1 - C_2 -галогеналкилом, C_1 - C_2 -галогеналкоксигруппой или цианогруппой; или необязательно замещенный гетероарил, где необязательные заместители выбраны из галогена, C_1 - C_2 -алкила, C_1 - C_2 -алкоксигруппы, C_1 - C_2 -галогеналкила, C_1 - C_2 -галогеналкоксигруппы, цианогруппы или нитрогруппы;

R^5 обозначает C_1 - C_4 -алкил, C_2 - C_3 -алкенил, C_2 - C_3 -алкинил, C_1 - C_4 -галогеналкил или C_2 - C_3 -галогеналкенил;

R^6 обозначает водород, метил, галогенметил или галоген;

R^7 обозначает водород, галоген, C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил, C_2 - C_4 -алкенил, C_2 - C_4 -галогеналкенил, C_2 - C_4 -алкинил, C_1 - C_4 -алкоксигруппу, C_1 - C_4 -галогеналкоксигруппу, C_1 - C_4 -алкилтиогруппу, C_1 - C_4 -алкилсульфинил, C_1 - C_4 -алкилсульфонил или цианогруппу;

R^8 обозначает метил, этил, галогенметил, галогенэтил; фенил, замещенный один, два или три раза галогеном, C_1 - C_2 -алкилом, C_1 - C_2 -алкоксигруппой, C_1 - C_2 -галогеналкилом, C_1 - C_2 -галогеналкоксигруппой или цианогруппой; или необязательно замещенный гетероарил, где необязательные заместители выбраны из галогена, C_1 - C_2 -алкила, C_1 - C_2 -алкоксигруппы, C_1 - C_2 -галогеналкила, C_1 - C_2 -галогеналкоксигруппы, цианогруппы или нитрогруппы;

R^9 обозначает водород, метил, этил или галогенметил;

R^{10} обозначает водород, метил, этил, галогенметил, галогенэтил, галоген, цианогруппу или нитрогруппу;

G обозначает водород, щелочной металл, щелочно-земельный металл или маскирующую группу, где маскирующая группа описана ниже;

"гетероарил" означает тиенил, фурил, пирролил, изоксазолил, оксазолил, изотиазолил, тиазолил, пиразолил, имидазолил, триазолил, тетразолил, пиридил, пиримидинил, пиразинил, пиридазинил, триазинил, оксадиазолил или тиadiaзолил, или, если это является подходящим, его N-оксид или соль.

В определениях заместителей соединений формулы (I) алкильные радикалы и алкильные фрагменты алкоксигруппы, алкилсульфонила и т.п., содержащие от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно представляют собой метил, этил, а также пропил, бутил, пентил и гексил в виде своих линейных и разветвленных изомеров.

Алкенильные и алкинильные радикалы, содержащие от 2 до 6 атомов углерода, могут быть линейными или разветвленными и могут содержать более 1 двойной или тройной связи. Примерами являются винил, аллил, пропаргил, бутенил, бутинил, пентенил и пентинил.

Предпочтительными галогенами являются фтор, хлор и бром.

Замещенные C_1 - C_3 -алкиленовые и замещенные C_2 - C_3 -алкениленовые фрагменты представляют собой насыщенные и ненасыщенные углеродные цепи, которые могут содержать один или больше чем один заместитель. C_1 - C_3 -алкиленовые и C_2 - C_3 -алкениленовые группы D и E являются незамещенными или содержат 1 или 2 следующих заместителя: C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -алкоксигруппу, C_1 - C_4 -алкокси- C_1 - C_4 -алкил, галоген или гидроксигруппу.

Подходящими примерами гетероароматических колец являются, например, тиенил, фурил, пирролил, изоксазолил, оксазолил, изотиазолил, тиазолил, пиразолил, имидазолил, триазолил, тетразолил, пиридил, пиримидинил, пиразинил, пиридазинил, триазинил, оксадиазолил и тиadiaзолил и, если это является подходящим, их N-оксиды и соли.

Эти гетероароматические кольца могут содержать один или большее количество заместителей, где заместители предпочтительно выбраны из группы, включающей C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -алкоксигруппу, C_1 - C_4 -галогеналкоксигруппу, галоген (т.е. фтор, хлор, бром или йод), цианогруппу и нитрогруппу, предпочтительно C_1 - C_2 -алкил, C_1 - C_2 -алкоксигруппу, C_1 - C_2 -галогеналкоксигруппу, фтор, хлор и цианогруппу.

Группа G обозначает водород, катион щелочного металла, такого как натрий или калий, катион щелочно-земельного металла, такого как кальций, или маскирующую группу.

Если G представляет собой маскирующую группу, то G это группа обозначающая $-C(X^a)-R^a$ или $-C(X^b)-X^c-R^b$, где X^a , X^b и X^c обозначают кислород, а

R^a обозначает алкил, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, или C_3 - C_8 -циклоалкил;

R^b обозначает алкил, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, или C_3 - C_8 -циклоалкил.

Предпочтительно, если G обозначает водород, щелочной металл или щелочно-земельный металл, причем водород является особенно предпочтительным.

Маскирующие группы G выбраны так, чтобы их можно было удалить с помощью биохимического, химического или физического процесса с получением соединений формулы (I), в которой G обозначает H, до, во время или после нанесения на обрабатываемый участок или растения. Примеры этих процессов включают ферментативное расщепление, химический гидролиз и фотолиз. Соединения, содержащие такие маскирующие группы G, могут обеспечивать определенные преимущества, такие как улучшенное проникновение в кутикулу обрабатываемых растений, улучшенная переносимость культурами, улуч-

шенная совместимость или стабильность в готовых смесях, содержащих другие гербициды, антидоты гербицидов, регуляторы роста растений, фунгициды или инсектициды, или уменьшенное выщелачивание в почвах.

В соединении формулы (I) R^1 обозначает водород, C_1 - C_4 -алкил или C_1 - C_4 -алкоксигруппу. Предпочтительно, если R^1 обозначает водород или метил.

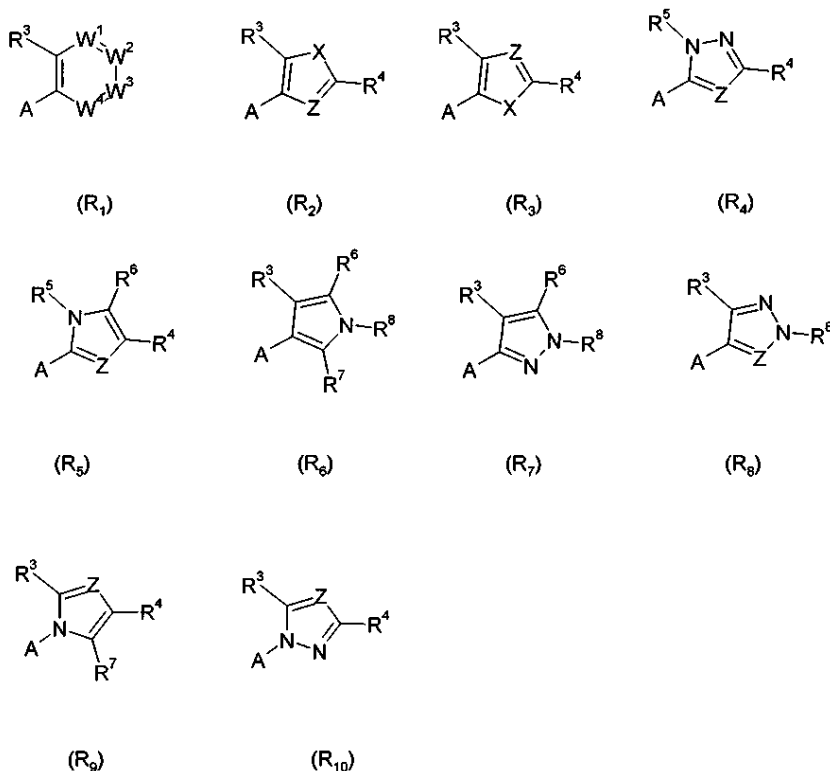
В соединении формулы (I) R^2 обозначает водород или метил. Предпочтительно, если R^2 обозначает водород.

Предпочтительно, если D обозначает C_1 - C_2 -алкилен или C_1 - C_2 -алкилен, содержащий в качестве заместителей C_1 - C_3 -алкил или C_1 - C_3 -алкокси- C_1 - C_3 -алкил; более предпочтительно метилен или этилен.

Предпочтительно, если E обозначает необязательно замещенный C_1 - C_2 -алкилен или необязательно замещенный C_2 -алкенилен.

Более предпочтительно, если E обозначает C_1 - C_2 -алкилен или C_1 - C_2 -алкилен, содержащий в качестве заместителей галоген, гидроксигруппу, C_1 - C_3 -алкил, C_1 - C_3 -алкоксигруппу или C_1 - C_3 -алкокси- C_1 - C_3 -алкил, или E обозначает C_2 -алкенилен или C_2 -алкенилен, содержащий в качестве заместителей галоген, гидроксигруппу, C_1 - C_3 -алкил, C_1 - C_3 -алкоксигруппу или C_1 - C_3 -алкокси- C_1 - C_3 -алкил; еще более предпочтительно, если E обозначает этилен или этенилен.

Het предпочтительно обозначает замещенное моноциклическое 6-членное или более предпочтительно 5-членное серу- или более предпочтительно азотсодержащее гетероароматическое кольцо. Более предпочтительно, если Het обозначает моноциклическое 5-членное серу- и азотсодержащее гетероароматическое кольцо. В изобретении Het обозначает группу формул (R_1)-(R₁₀)



где A обозначает положение присоединения кетонольного фрагмента;

W^1 обозначает N или CR^6 ;

W^2 обозначает N или CR^4 ;

W^3 обозначает CR^4 ;

W^4 обозначает N или CR^7 ;

при условии, что по меньшей мере один из W^1 , W^2 или W^4 обозначает N;

X обозначает O, S, Se или NR^9 ;

Z обозначает N или CR^{10} ;

в которой R^3 обозначает галоген, C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил, C_3 - C_6 -циклоалкил, C_3 - C_6 -галогенциклоалкил, C_2 - C_4 -алкенил, C_2 - C_4 -галогеналкенил, C_2 - C_4 -алкинил, C_1 - C_4 -алкоксигруппу, C_1 - C_4 -галогеналкоксигруппу, C_1 - C_4 -алкилтиогруппу, C_1 - C_4 -алкилсульфинил, C_1 - C_4 -алкилсульфонил, нитрогруппу или цианогруппу; предпочтительно галоген, C_1 - C_2 -алкил, C_1 - C_2 -галогеналкил, винил, этинил или метоксигруппу; и еще более предпочтительно метил или этил;

R^4 обозначает C_1 - C_6 -алкил, C_1 - C_6 -галогеналкил, C_2 - C_6 -алкенил, C_2 - C_6 -галогеналкенил, C_2 - C_6 -алкинил, C_3 - C_6 -циклоалкил, C_3 - C_6 -циклоалкенил, галоген, C_1 - C_6 -алкоксигруппу, C_1 - C_6 -алкокси- C_1 - C_6 -алкил, C_1 - C_6 -галогеналкоксигруппу; или предпочтительно необязательно замещенный гетероарил, где

необязательно заместители выбраны из группы, включающей галоген, C₁-C₂-алкил, C₁-C₂-алкоксигруппу, C₁-C₂-галогеналкил, C₁-C₂-галогеналкоксигруппу, цианогруппу или нитрогруппу; или еще более предпочтительно фенил, содержащий 1, 2 или 3 следующих заместителя: галоген, C₁-C₂-алкил, C₁-C₂-алкоксигруппу, C₁-C₂-галогеналкил, C₁-C₂-галогеналкоксигруппу или цианогруппу;

R⁵ обозначает C₁-C₄-алкил, C₂-C₃-алкенил, C₂-C₃-алкинил, C₁-C₄-галогеналкил или C₂-C₃-галогеналкенил; предпочтительно метил или этил;

R⁶ обозначает водород, метил, галогенметил или галоген; предпочтительно водород;

R⁷ обозначает водород, галоген, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₂-C₄-алкенил, C₂-C₄-галогеналкенил, C₂-C₄-алкинил, C₁-C₄-алкоксигруппу, C₁-C₄-галогеналкоксигруппу, C₁-C₄-алкилтиогруппу, C₁-C₄-алкилсульфинил, C₁-C₄-алкилсульфонил или цианогруппу; предпочтительно водород, галоген, метил или этил;

R⁸ обозначает метил, этил, галогенметил или галогенэтил; или предпочтительно необязательно гетероарил, где необязательно заместители выбраны из группы, включающей галоген, C₁-C₂-алкил, C₁-C₂-алкоксигруппу, C₁-C₂-галогеналкил, C₁-C₂-галогеналкоксигруппу, цианогруппу или нитрогруппу; или еще более предпочтительно фенил, содержащий 1, 2 или 3 следующих заместителя: галоген, C₁-C₂-алкил, C₁-C₂-алкоксигруппу, C₁-C₂-галогеналкил, C₁-C₂-галогеналкоксигруппу или цианогруппу;

R⁹ обозначает водород, метил, этил или галогенметил;

R¹⁰ обозначает водород, метил, этил, галогенметил, галогенэтил, галоген, цианогруппу или нитрогруппу.

Более предпочтительно, если Het обозначает группу формулы (R₂), в которой X обозначает S и Z обозначает N или CR¹⁰ и R³, R⁴ и R¹⁰ являются такими, как определено выше.

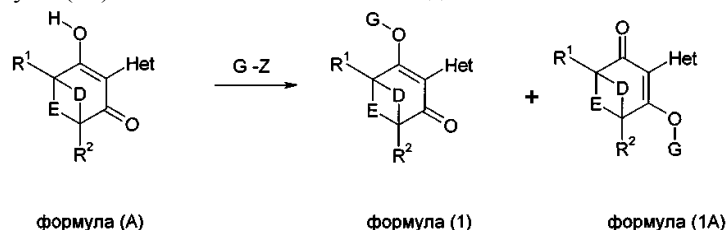
Настоящее изобретение также относится к солям, которые соединения формулы (I) могут образовывать с основаниями щелочных металлов и щелочно-земельных металлов.

Из гидроксидов щелочных металлов и щелочно-земельных металлов в качестве солеобразователей можно особо отметить гидроксиды лития, натрия, калия, магния и кальция, а в особенности гидроксиды натрия и калия. Соединения формулы (I), предлагаемые в настоящем изобретении, также включают гидраты, которые могут образоваться при получении соли.

В зависимости от природы заместителей соединения формулы (I) могут находиться в разных изомерных формах. Если G обозначает водород, то, например, соединения формулы (I) могут находиться в разных таутомерных формах. В объем настоящего изобретения входят все такие изомеры и таутомеры и их смеси во всех соотношениях. Кроме того, если заместители содержат двойные связи, то могут существовать цис- и транс-изомеры. Эти изомеры также входят в число заявленных соединений формулы (I).

Соединение формулы (I), в которой G обозначает C(X^a)-R^a или C(X^b)-X^c-R^b, где X^a, X^b, X^c, R^a и R^b являются такими, как определено выше, можно получить путем обработки соединения формулы (A), которое является соединением формулы (I), в которой G обозначает H, ацилирующим реагентом, таким как карбоновая кислота, HO-C(X^a)R^a, где X^a обозначает кислород, хлорангидрид кислоты, Cl-C(X^a)R^a, где X^a обозначает кислород, или ангидрид кислоты, [R^aC(X^a)]₂O, где X^a обозначает кислород, или хлорформиат, Cl-C(X^b)-X^c-R^b (где X^b и X^c обозначают кислород, или хлортиоформиат Cl-C(X^b)-X^c-R^b (где X^b обозначает кислород и X^c обозначает серу), или хлордитиоформиат Cl-C(X^b)-X^c-R^b (где X^b и X^c обозначают серу), предпочтительно в присутствии по меньшей мере 1 экв. основания.

В случае, когда заместитель R¹ отличается от R², эти реакции в дополнение к соединению формулы (I) могут дать второе соединение формулы (IA). Настоящее изобретение включает соединение формулы (I) и соединение формулы (IA) вместе со смесями этих соединений в любом соотношении.



O-Алкилирование циклических 1,3-дионов известно; подходящие методики описаны, например, в US 4436666. Альтернативные методики описаны в публикациях M.T. Pizzorno and S.M. Albonico, Chem. Ind. (London) (1972), 425-426; H. Born et al., J. Chem. Soc. (1953), 1779-1782; M.G. Constantino et al., Synth. Commun. (1992), 22 (19), 2859-2864; Y. Tian et al., Synth. Commun. (1997), 27 (9), 1577-1582; S. Chandra Roy et al., Chem. Letters (2006), 35 (1), 16-17; P.K. Zubaidha et al., Tetrahedron Lett. (2004), 45, 7187-7188.

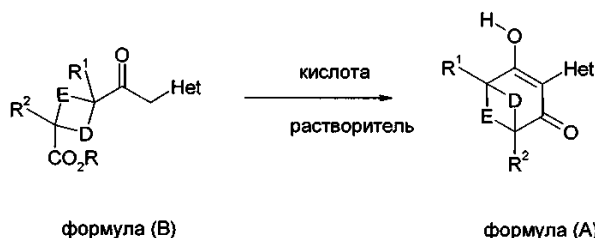
O-Ацилирование циклических 1,3-дионов можно провести по методикам, аналогичным описанным, например, в US 4175135, US 4422870, US 4659372 и US 4436666. Обычно дионы формулы (A) можно обработать ацилирующим реагентом в присутствии по меньшей мере 1 экв. подходящего основания и необязательно в присутствии подходящего растворителя. Основание может быть неорганическим, таким как карбонат или гидроксид щелочного металла или гидрид металла, или органическим основанием, таким как третичный амин или алкоксид металла. Примеры подходящих неорганических оснований вклю-

чают карбонат натрия, гидроксид натрия или калия, гидрид натрия и подходящие органические основания включают триалкиламины, такие как триметиламин и триэтиламин, пиридины или другие амины-основания, такие как 1,4-диазабицикло[2.2.2]-октан и 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен. Предпочтительные основания включают триэтиламин и пиридин. Подходящие для этой реакции растворители выбирают так, чтобы они были совместимы с реагентами и они включают простые эфиры, такие как тетрагидрофуран и 1,2-диметоксиэтан, и галогенированные растворители, такие как дихлорметан и хлороформ. Некоторые основания, такие как пиридин и триэтиламин, можно с успехом использовать в качестве и основания, и растворителя. В случаях, когда ацилирующим реагентом является карбоновая кислота, ацилирование предпочтительно проводить в присутствии реагента сочетания, такого как 2-хлор-1-метилпиридиниййодид, N,N'-дициклогексилкарбодиимид, 1-(3-диметиламинопропил)-3-этилкарбодиимид и N,N'-карбодиимидазол, и необязательно в присутствии основания, такого как триэтиламин или пиридин в подходящем растворителе, таком как тетрагидрофуран, дихлорметан или ацетонитрил. Подходящие методики описаны, например, в публикациях W. Zhang и G. Pugh, *Tetrahedron Lett.* (1999), 40 (43), 7595-7598 и T. Isobe and T. Ishikawa, *J. Org. Chem.* (1999), 64 (19), 6984.

Фосфорилирование циклических 1,3-дионов можно провести с использованием фосфорилгалогенида или тиофосфорилгалогенида и основания по методикам, аналогичным описанным в US 4409153.

Сульфонилирование соединения формулы (A) можно провести с использованием алкил- или арил-сульфонилгалогенида, предпочтительно в присутствии по меньшей мере 1 экв. основания, например, по методике, описанной в публикации C. Kowalski and K. Fields, *J. Org. Chem.* (1981), 46, 197.

Соединения формулы (A) можно получить путем циклизации соединений формулы (B), предпочтительно в присутствии кислоты или основания, и необязательно в присутствии подходящего растворителя, по методикам, аналогичным описанным в US4209532. Соединения формулы (B) были специально получены в качестве промежуточных продуктов для синтеза соединений формулы (I). Соединения формулы (B), в которой R обозначает водород, можно циклизовать в кислой среде, предпочтительно в присутствии сильной кислоты, такой как серная кислота, полифосфорная кислота или реагент Итона, необязательно в присутствии подходящего растворителя, такого как уксусная кислота, толуол или дихлорметан.



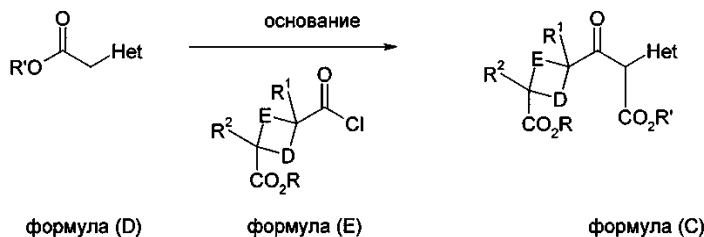
Соединения формулы (B), в которой R обозначает алкил (предпочтительно метил или этил), можно циклизовать в кислой или щелочной среде, предпочтительно в присутствии по меньшей мере 1 экв. сильного основания, такого как трет-бутоксид калия, диизопропиламид лития или гидрид натрия, и в растворителе, таком как тетрагидрофуран, толуол, диметилсульфоксид или N,N-диметилформамид.

Соединения формулы (B), в которой R обозначает H, можно получить омылением соединений формулы (C), в которой R' обозначает алкил (предпочтительно метил или этил), при стандартных условиях с последующим подкислением реакционной смеси для проведения декарбоксилирования по методикам, аналогичным описанным, например, в US 4209532:

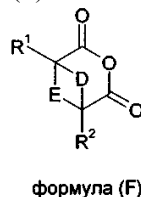


Соединения формулы (B), в которой R обозначает H, можно этерифицировать в соединения формулы (B), в которой R обозначает алкил, при стандартных условиях.

Соединения формулы (C), в которой R обозначает алкил, можно получить путем обработки соединений формулы (D) подходящим хлорангидридом карбоновой кислоты формулы (E), в которой R обозначает алкил, в щелочной среде. Подходящие основания включают трет-бутоксид калия, бис-(триметилсилил)амид натрия и диизопропиламид лития и реакцию предпочтительно проводят в подходящем растворителе (таком как тетрагидрофуран или толуол) при температуре от -80 до 30°C:



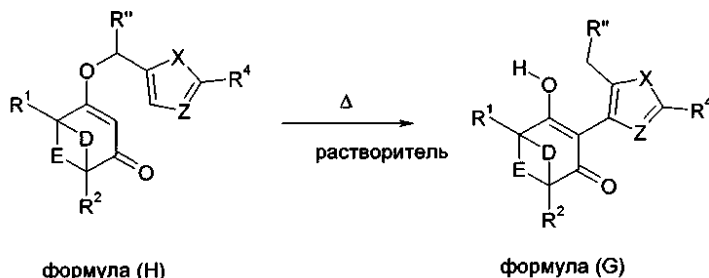
Альтернативно, соединения формулы (C), в которой R обозначает H, можно получить путем обработки соединений формулы (D) подходящим основанием (таким как трет-бутоксид калия, бис-(триметилсилил)амид натрия и диизопропиламид лития) в подходящем растворителе (таком как тетрагидрофуран или толуол), при подходящей температуре (от -80 до 0°C) и введения полученного аниона в реакцию с подходящим ангидридом формулы (F):



Соединения формулы (D) являются известными или их можно получить по известным методикам из известных соединений (см., например, E. Bellur and P. Langer, *Synthesis* (2006), 3, 480-488; E. Bellur and P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.*, (2005), 10, 2074-2090; G. Bartolo et al., *J. Org. Chem.* (1999), 64 (21), 7693-7699; R. Kranich et al., *J. Med. Chem.*, (2007), 50 (6), 1101-1115; I. Freifeld et al., *J. Org. Chem.*, (2006) 71 (13), 4965-4968; S. Hermann et al., WO 2006/087120; R. Fischer et al. WO 96/16061; H. A. Staab and G. A. Schwalbach, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* (1968), 715, 128-34; J-L Brayer et al., EP 402246; P. Chemla et al., WO 99/32464; A. Dornow and G. Petsch, *Chem. Berichte* (1953), 86, 1404-1407; E.Y.-H. Chao et al., WO 2001/000603; D.B. Lowe et al., WO 2003/011842; R. Fischer et al., WO 2001/096333; J. Ackermann et al., WO 2005/049572; B. Li et al., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2002), 12, 2141-2144, G.P. Rizzi, *J. Org. Chem.* (1968), 33 (4) 13333-13337; M. Okitsu and K. Yoshida, JP 63230670; F. Bohlmann et al., *Chem. Ber.* (1955), 88, 1831-1838; R. Fischer et al., WO 2003/035463; R. Fischer et al., WO 2005/005428; D. O'Mant, GB 1226981).

Соединения формулы (E) и формулы (F) являются известными (см., например, K. Crowley, *J. Am. Chem. Soc.* (1964), Vol. 86, No. 24, 5692-5693; E. Bercot and T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 247-254; R. McDonald и R. Reitz, *J. Am. Chem. Soc.* (1976), Vol. 98, No. 25, 8144-8155; A. Smith III et al., *J. Org. Chem.* (1974), Vol. 39, No. 12, 1607-1612; J. Baldwin and M. Lusch, *J. Org. Chem.* (1979), Vol. 44, No. 12, 1923-1927; R. Carlson and K. May, *Tetrahedron Lett.* (1975), Vol. 16, No. 11, 947-950; A. Börner et al., *Tetrahedron Asymmetry* (2002), 13, 1615-1620) или их можно получить по аналогичным методикам из имеющихся в продаже исходных веществ.

В другой методике получения соединений формулы (A), соединение формулы (G), которое представляет собой соединение формулы (A), в которой Het обозначает (R₂), когда R³ обозначает CH₂R" и R" обозначает водород, алкил или галогеналкил (предпочтительно водород, метил или трифторметил), можно получить путем термической перегруппировки соединения формулы (H), необязательно в присутствии подходящего растворителя и необязательно при обработке микроволновым излучением.



Перегруппировку предпочтительно проводить путем нагревания соединения формулы (H) при температурах 120-300°C, необязательно в подходящем растворителе, таком как 1,2-диметоксиэтан, диметиловый эфир диэтиленгликоля, диметиловый эфир триэтиленгликоля, диметиловый эфир тетраэтиленгликоля, ксилол, мезитилен или Dowtherm®, и необязательно при обработке микроволновым излучением.

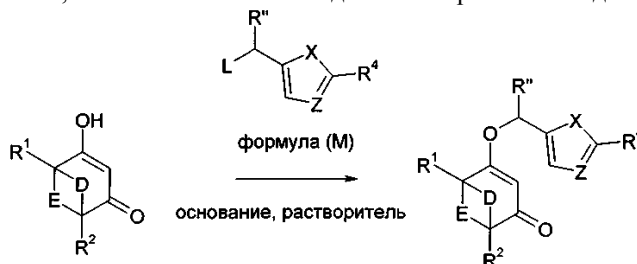
Аналогичным образом, соединение формулы (J), которое представляет собой соединение формулы (A), в которой Het обозначает (R₃), где R³ обозначает CH₂R" и R" обозначает водород, алкил или галогеналкил (предпочтительно водород, метил или трифторметил), можно получить из соединения формулы (K) по аналогичным методикам.



формула (К)

формула (J)

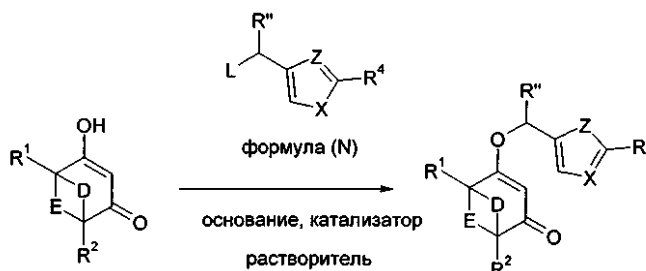
Соединение формулы (H) можно получить из соединения формулы (L) путем алкилирования соединением формулы (M), в которой L обозначает подходящую отщепляющуюся группу, такую как галоген, или алкил- или арилсульфонат, необязательно в присутствии подходящего основания и необязательно в подходящем растворителе, как это описано выше для алкилирования соединений формулы (A).



формула (L)

формула (H)

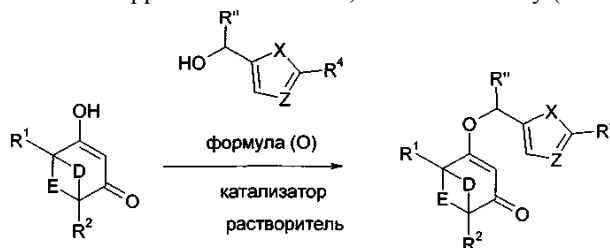
Аналогичным образом, соединение формулы (K) можно получить из соединения формулы (L) путем алкилирования соединением формулы (N), в которой L обозначает подходящую отщепляющуюся группу, такую как галоген или алкил- или арилсульфонат, при аналогичных условиях.



формула (L)

формула (K)

В альтернативном подходе соединение формулы (H) можно получить из соединения формулы (L) путем конденсации со спиртом формулы (O), необязательно в присутствии подходящего кислотного катализатора, такого как *p*-толуолсульфоновая кислота или кислота Льюиса, например трифторметансульфонат иттербия (III), трифторметансульфонат лантана (III), дигидрат тетрачлораурата (III) натрия, хлорид титана (IV), хлорид индия (III) или хлорид алюминия, и необязательно в подходящем растворителе. Подходящие для этой реакции растворители выбирают так, чтобы они были совместимы с используемыми реагентами и они включают, например, толуол, этанол или ацетонитрил. Аналогичные подходы описаны, например, в публикациях M. Curini; F. Epifano, S. Genovese, *Tetrahedron Lett.* (2006), 47, 4697-700; A. Arcadi, G. Bianchi, S. Di Giuseppe and F. Marinelli, *Green Chemistry* (2003), 5, 64-7.



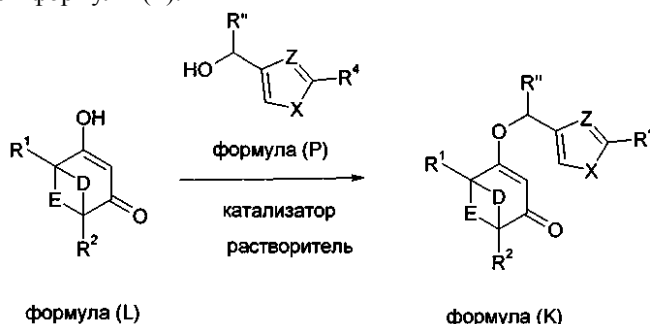
формула (L)

формула (H)

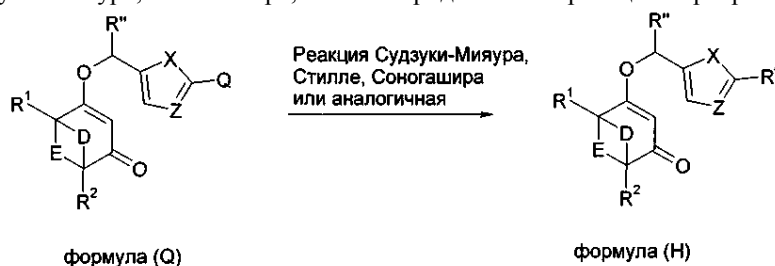
Альтернативно, конденсацию можно проводить в присутствии подходящих реагентов сочетания, таких как 2-хлор-1-метилпиридиниййодид, *N,N'*-дихлоргексилкарбодиимид, (1,3-диметиламинопропил)-3-этилкарбодиимид и *N,N*-карбодиимидазол, и необязательно в присутствии подходящего основания, такого как триэтиламин или пиридин, в подходящем растворителе, таком как тетра-

гидрофуран, ацетонитрил или дихлорметан, или в присутствии триарилфосфина (такого как трифенилфосфин) или диалкилазидодикарбоксилата (предпочтительно диэтилазидодикарбоксилата или диизопропилазидодикарбоксилата) и в подходящем растворителе, таком как диэтиловый эфир, тетрагидрофуран или 1,4-диоксан, как это описано, например, в публикации O. Mitsunobu, *Synthesis* (1981), 1, 1-28.

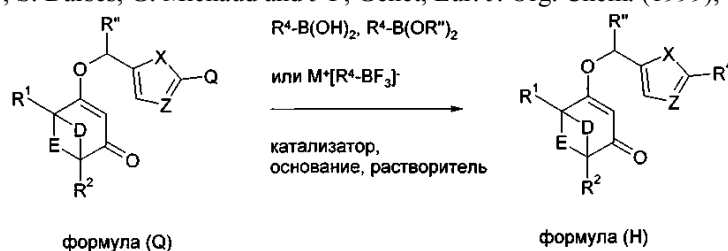
По аналогичным методикам соединение формулы (K) можно получить по реакции соединения формулы (L) с соединением формулы (P).



Дополнительные соединения формулы (H), в которой R^4 обозначает ароматический или гетероароматический фрагмент, или обозначает алкильную, алкенильную или алкинильную группу, можно получить по реакции соединения формулы (Q), в которой Q обозначает атом или группу, подходящую для проведения реакции перекрестного сочетания (например, Q обозначает хлор, бром, или йод, или галогеналкилсульфонат, такой как трифторметансульфонат), и R'' является таким, как определено для соединения формулы (G), с подходящим компонентом реакции сочетания при условиях, описанных в литературе для реакций Судзуки-Мияура, Соногашира, Стилле и родственных реакций перекрестного сочетания.



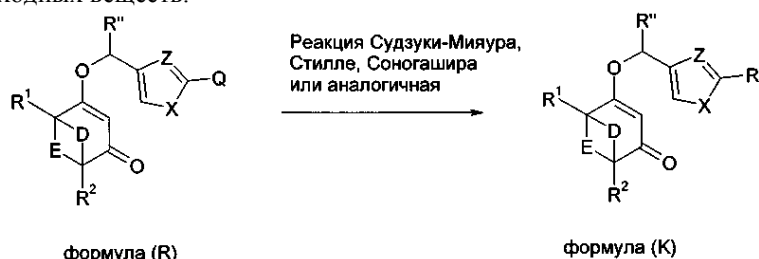
Например, соединение формулы (Q) можно обработать арил-, гетероарил-, алкил-, алкенил- или алкинилбороновой кислотой, $R^4-B(OH)_2$, боронатным сложным эфиром, $R^4-B(OR'')_2$, где R'' обозначает C_1-C_6 -алкил или $R^4-B(OR'')_2$ представляет собой циклический боронатный сложный эфир, полученный из C_1-C_6 -диола (наиболее предпочтительными являются циклические боронатные сложные эфиры, полученные из пинакона), или арил-, гетероарил-, алкил-, алкенил- или алкинилтрифторборатом металла (предпочтительно калия), $M^+[R^4-BF_3]^-$, в присутствии подходящего палладиевого катализатора, подходящего лиганда и подходящего основания в присутствии подходящего растворителя при условиях реакции Судзуки-Мияура (см., например, K. Billingsley and S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* (2007), 129, 3358-3366; H. Stefani, R. Cella and A. Vieira, *Tetrahedron* (2007), 63, 3623-3658; N. Kudo, M. Perseghini and G. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), 45, 1282-1284; A. Roglans, A. Pla-Quintana and M. Moreno-Mañas, *Chem. Rev.* (2006), 106, 4622-4643; J.-H. Li, Q.-M. Zhu and Y.-X. Xie, *Tetrahedron* (2006), 10888-10895; S. Nolan et al., *J. Org. Chem.* (2006), 71, 685-692; M. Lysén and K. Köhler, *Synthesis* (2006), 4, 692-698; K. Anderson and S. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2005), 44, 6173-6177; Y. Wang и D. Sauer, *Org. Lett.* (2004), 6 (16), 2793-2796; I. Kondolff, H. Doucet and M. Santelli, *Tetrahedron* (2004), 60, 3813-3818; F. Bellina, A. Carpita и R. Rossi, *Synthesis* (2004), 15, 2419-2440; H. Stefani, G. Molander, C-S Yun, M. Ribagorda and B. Biolatto, *J. Org. Chem.* (2003), 68, 5534-5539; A. Suzuki, *Journal of Organometallic Chemistry*, (2002), 653, 83; G. Molander and C.-S. Yun, *Tetrahedron* (2002), 58, 1465-1470; G. Zou, Y.K. Reddy and J. Falck, *Tetrahedron Lett.* (2001), 42, 4213-7215; S. Darses, G. Michaud and J-P, Genêt, *Eur. J. Org. Chem.* (1999), 1877-1883).



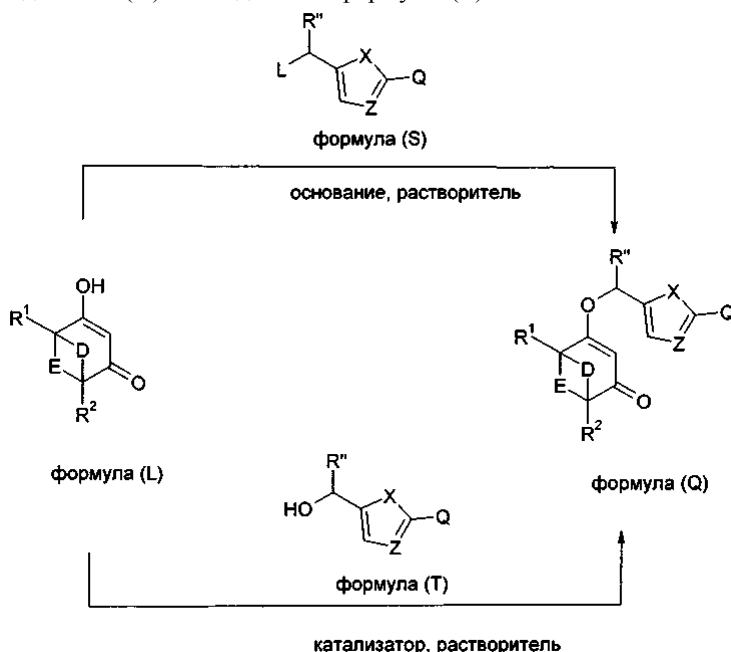
Альтернативно, соединение формулы (H), в которой R^4 обозначает необязательно замещенный ацетилен, можно получить из соединения формулы (Q) по реакции с концевым алкином, R^4 -H, в присутствии подходящего палладиевого катализатора и необязательно в присутствии подходящего содержащего медь сокатализатора, подходящего лиганда, подходящего основания и подходящей добавки при известных условиях проведения реакции сочетания Соногашира (см., например, U. Sorenson and E. Pombo-Villar, *Tetrahedron* (2005), 2697-2703; N. Leadbeater and B. Tominack, *Tetrahedron Lett.* (2003), 44, 8653-8656; K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* (2002), 653, 46-49).

В другом подходе соединение формулы (H), в которой R^4 обозначает алкил, необязательно замещенный винил, необязательно замещенный этинил, необязательно замещенный арил или необязательно замещенный гетероарил, можно получить из соединения формулы (Q) по реакции с подходящим оловоорганическим соединением при условиях реакции Стилле (см., например, R. Bedford, C. Cazin and S. Hazlewood (2002), 22, 2608-2609; S. Ley et al., *Chem. Commun.* (2002), 10, 1134-1135; G. Grasa and S. Nolan, *Org. Lett.* (2001), 3 (1), 119-122; T. Weskamp, V. Boehm, *J. Organomet. Chem.* (1999), 585 (2), 348-352; A. Littke and G. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* (1999), 38 (16), 2411-2413; J. Stille et al., *Org. Synth.* (1992), 71, 97).

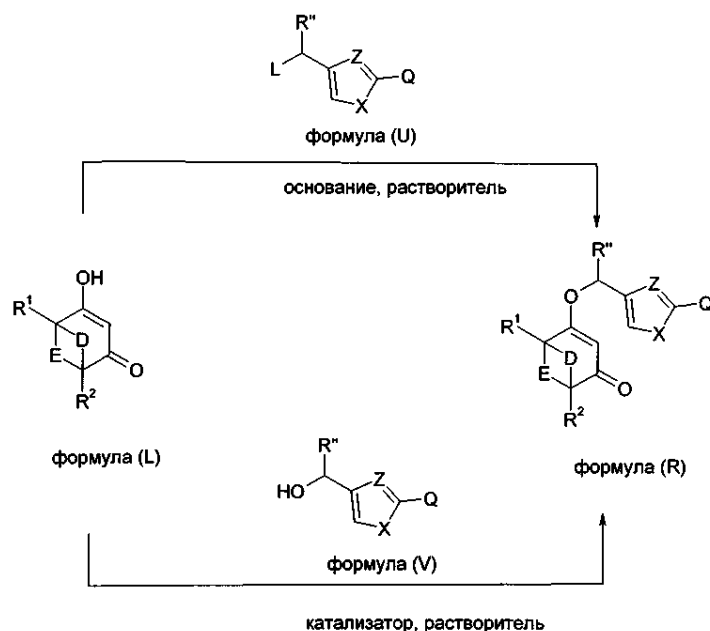
Соединение формулы (K) можно получить из соединения формулы (R), в которой Q и R'' являются такими, как определено для соединения формулы (Q), по аналогичным методикам с использованием соответствующих исходных веществ.



Соединение формулы (Q) можно получить из соединения формулы (L) по реакции с соединением формулы (S), в которой L обозначает подходящую отщепляющуюся группу, такую как галоген, или алкил- или арилсульфонат, по методикам, аналогичным описанным выше для получения соединения формулы (H) из соединения формулы (L). Альтернативно, соединение формулы (Q) можно получить по реакции соединения формулы (L) с соединением формулы (T) по методикам, аналогичным описанным выше для получения соединения (H) из соединения формулы (L).



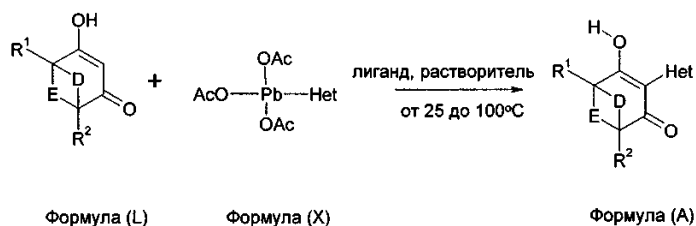
По методикам, аналогичным описанным выше, соединение формулы (R) можно получить из соединения формулы (L) путем алкилирования соединением формулы (U), в которой L обозначает подходящую отщепляющуюся группу, такую как галоген, или алкил- или арилсульфонат, или путем алкилирования соединением формулы (V).



al., Tetrahedron Lett. (2006), 2217-2218; H. Schneider and C. Luethy, EP 1352890; D. Jackson, A. Edmunds, M. Bowden and B. Brockbank, WO 2005105745 и WO 2005105717; R. Beaudegnies, C. Luethy, A. Edmunds, J. Schaetzer and S. Wendeborn, WO 2005123667; J.-C. Beloeil, J.-Y. Lallemand, T. Prange, Tetrahedron (1986), Vol. 42, No. 13, 3491-3502).

Соединения формул (M), (N), (O), (P), (S), (T), (U) и (V) являются известными или их можно получить по известным методикам из известных соединений (см., например, T.T. Denton, X. Zhang, J.R. Cashman, J. Med. Chem. (2005), 48, 224-239; J. Reinhard, W.E. Hull, C.-W. von der Lieth, U. Eichhorn, H.-C. Kliem, J. Med. Chem. (2001), 44, 4050-4061; H. Kraus and H. Fiege, DE 19547076; M.L. Boys, L.A. Schretzman, N.S. Chandrakumar, M.B. Tollefson, S.B. Mohler, V.L. Downs, T.D. Penning, M.A. Russell, J.A. Wendt, B.B. Chen, H.G. Stenmark, H. Wu, D.P. Spangler, M. Clare, B.N. Desai, I.K. Khanna, M.N. Nguyen, T. Duffin, V.W. Engleman, M.B. Finn, S.K. Freeman, M.L. Hanneke, J.L. Keene, J.A. Klover, G.A. Nickols, M.A. Nickols, C.N. Steininger, M. Westlin, W. Westlin, Y. X. Yu, Y. Wang, C.R. Dalton, S.A. Norring, Bioorg. Med. Chem. Lett. (2006), 16, 839-844; A. Silberg, A. Benko, G. Csavassy, Chem. Ber. (1964), 97, 1684-1687; K. Brown и R. Newbury, Tetrahedron Lett. (1969), 2797; A. Jansen and M. Szelke, J. Chem. Soc. (1961), 405; R. Diaz-Cortes, A. Silva and L. Maldonado, Tetrahedron Lett. (1997), 38(13), 2007-2210; M. Friedrich, A. Waechter and A. De Meijure, Synlett. (2002), 4, 619-621; F. Kerdesky and L. Seif, Synth. Commun. (1995), 25 (17), 2639-2645; Z. Zhao, G. Scarlato и R. Armstrong., Tetrahedron Lett (1991), 32 (13), 1609-1612; K.-T. Kang and S. Jong, Synth. Commun. (1995), 25 (17), 2647-2653; M. Altamura and E. Perrotta, J. Org. Chem. (1993), 58 (1), 272-274).

В другом подходе соединение формулы (A) можно получить по реакции соединения формулы (L) с гетероарилтрикарбоксилатом свинца при условиях, описанных в литературе (см., например, J.T. Pinhey, B.A. Rowe, Aust. J. Chem. (1979), 32, 1561-6; J. Morgan, J. T. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1990), 3, 715-20; J.T. Pinhey, Roche, E.G.J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1988), 2415-21). Предпочтительным гетероарилтрикарбоксилатом свинца является гетероарилтриацетат формулы (X) и реакцию проводят в присутствии подходящего лиганда (например, N,N-диметиламинопиридина, пиридина, имидазола, бипиридина или 1,10-фенантролина, и предпочтительно использовать 1-10 экв. N,N-диметиламинопиридина в пересчете на соединение (L)) и в подходящем растворителе (например, хлороформе, дихлорметане или толуоле, предпочтительно хлороформе, и необязательно в присутствии сорастворителя, такого как толуол) при температуре от 25 до 100°C (предпочтительно 60-90°C).

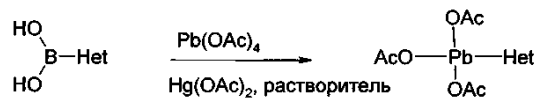


Формула (L)

Формула (X)

Формула (A)

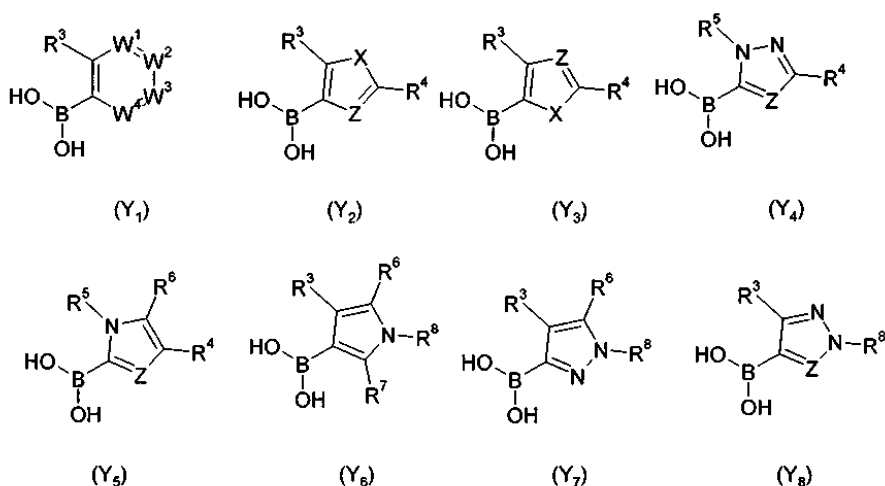
Соединение формулы (X) можно получить из соединения формулы (Y) путем обработки тетраацетатом свинца в подходящем растворителе (например, хлороформе) при температуре от 25 до 100°C (предпочтительно 25-50°C), необязательно в присутствии катализатора, такого как диацетат ртути, по методикам, описанным в литературе (см., например, K. Shimi, G. Boyer, J.-P. Finet and J.-P. Galy, Letters in Organic Chemistry (2005), 2, 407-409; J. Morgan and J.T. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; (1990), 3, 715-20).



Формула (Y)

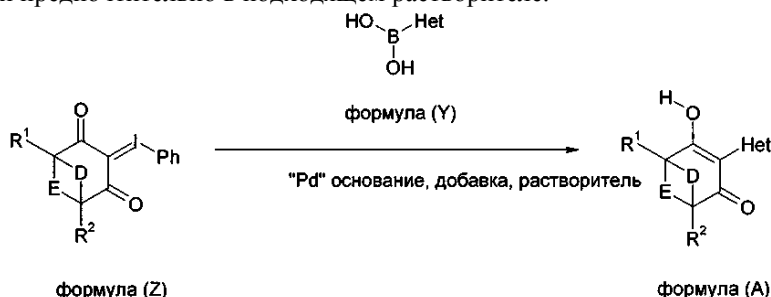
Формула (X)

Подходящие бороновые кислоты включают гетероарилбороновые кислоты, (Y₁)-(Y₈), где R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, X, W¹, W², W³, W⁴ и Z являются такими, как определено выше.



Гетероарилбороновые кислоты формулы (Y) являются известными соединениями или их можно получить из известных соединений по известным методикам (см., например, A. Voisin et al., *Tetrahedron* (2005), 1417-1421; A. Thompson et al., *Tetrahedron* (2005), 61, 5131-5135; K. Billingsley and S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* (2007), 129, 3358-3366; N. Kudo, M. Pauro and G. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), 45, 1282-1284; A. Ivachtchenko et al., *J. Heterocyclic Chem.* (2004), 41(6), 931-939; H. Matondo et al., *Synth. Commun.* (2003), 33 (5) 795-800; A. Bouillon et al., *Tetrahedron* (2003), 59, 10043-10049; W. Li et al., *J. Org. Chem.* (2002), 67, 5394-5397; C. Enguehard et al., *J. Org. Chem.* (2000), 65, 6572-6575; H.-N. Nguyen, X. Huang and S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* (2003), 125, 11818-11819 и цитированную в них литературу).

В другом подходе соединение формулы (A) можно получить из соединений формулы (Z) по реакции с гетероарилбороновой кислотой формулы (Y) в присутствии подходящего палладиевого катализатора и основания, и предпочтительно в подходящем растворителе.

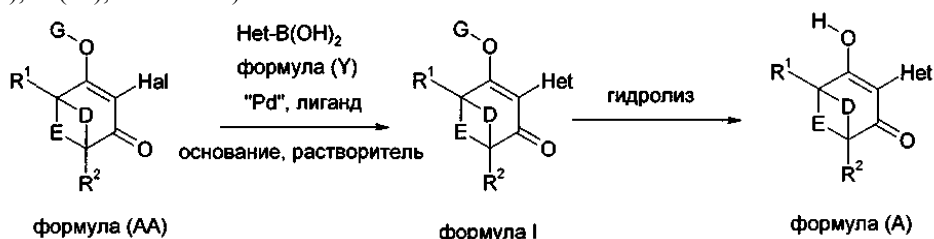


Подходящими палладиевыми катализаторами обычно являются комплексы палладия(II) или палладия(0), например, диалогениды палладия(II), ацетат палладия(II), сульфат палладия(II), бис-(трифенилфосфин)палладий(II)дихлорид, бис-(трициклопентилфосфин)палладий(II)дихлорид, бис-(трициклогексилфосфин)палладий(II)дихлорид, бис-(дифенилиденацетон)палладий(0) или тетраakis-(трифенилфосфин)палладий(0). Палладиевый катализатор также можно получить "in situ" из соединений палладия(II) или палладия(0) путем образования комплексов с необходимыми лигандами, например, путем объединения соли палладия(II), с которой необходимо образовать комплекс, например, дихлорида палладия(II) (PdCl₂) или ацетата палладия(II) (Pd(OAc)₂), с необходимым лигандом, например, трифенилфосфином (PPh₃), трициклопентилфосфином или трициклогексилфосфином и выбранным растворителем, с соединением формулы (Z), гетероароматической бороновой кислотой формулы (Y) и основанием. Подходящими также являются бидентатные лиганды, например, 1,1'-бис-(дифенилфосфино)ферроцен или 1,2-бис-(дифенилфосфино)этан. При нагревании реакционной среды "in situ" образуется комплекс палладия(II) или комплекс палладия(0), необходимый для реакции сочетания C-C, и затем инициируется реакция сочетания C-C. Палладиевые катализаторы используют в количествах от 0,001 до 50 мол.%, предпочтительно в количествах от 0,1 до 15 мол.% в пересчете на соединение формулы (Z). Более предпочтительно, если источником палладия является ацетат палладия, основанием является гидроксид лития и растворителем является смесь 1,2-диметоксиэтана и воды в соотношении от 4:1 до 1:4. Реакцию также можно провести в присутствии других добавок, таких как тетраалкиламмониевые соли, например, тетрабутиламмонийбромид.

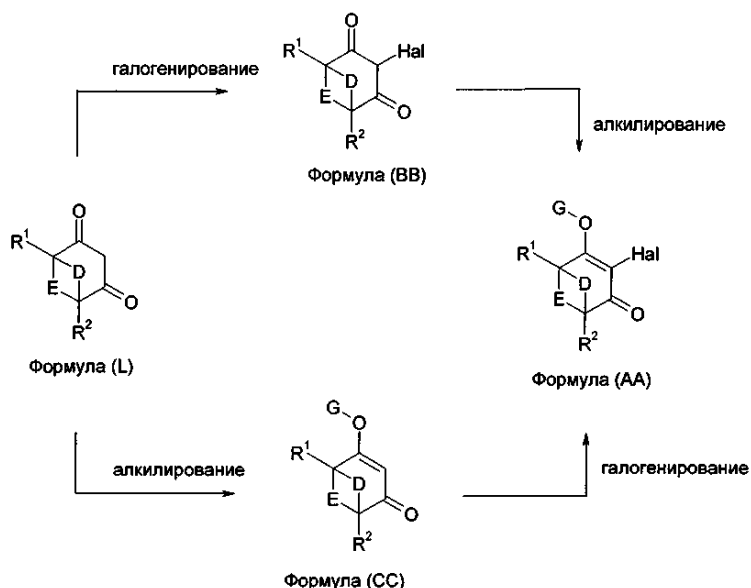
Соединение формулы (Z) можно получить из соединения формулы (L) путем обработки (диацетокси)йодбензолом по методикам, описанным в публикациях K. Schank and C. Lick, *Synthesis* (1983), 392 или Z. Yang et al., *Org. Lett.* (2002), 4(19), 3333:



В другом подходе соединение формулы (A) можно получить из соединения формулы (I) или (IA) (в которых G обозначает $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкил) путем гидролиза, предпочтительно в присутствии кислотного катализатора, такого как хлористоводородная кислота, и необязательно в присутствии подходящего растворителя, такого как тетрагидрофуран. Соединение формулы (I) (в которой G обозначает $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкил) можно получить по реакции соединения формулы (AA) (в которой G обозначает $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкил и Hal обозначает галоген, предпочтительно бром или йод), с гетероарилбороновой кислотой, Het-B(OH)_2 , формулы (Y) в присутствии подходящего палладиевого катализатора (например, 0,001-50% ацетата палладия(II) в пересчете на соединение (AA)) и основания (например, от 1 до 10 экв. фосфата калия в пересчете на соединение (AA)), и предпочтительно в присутствии подходящего лиганда (например, 0,001-50% (2-дициклогексилфосфино)-2',6'-диметоксибифенила в пересчете на соединение (AA)), и в подходящем растворителе (например, толуоле), предпочтительно при температуре от 25 до 200°C. Аналогичные реакции сочетания известны из литературы (см., например, Y.S. Song, B.T. Kim and J.-N. Neo, *Tetrahedron Letters* (2005), 46(36), 5987-5990).

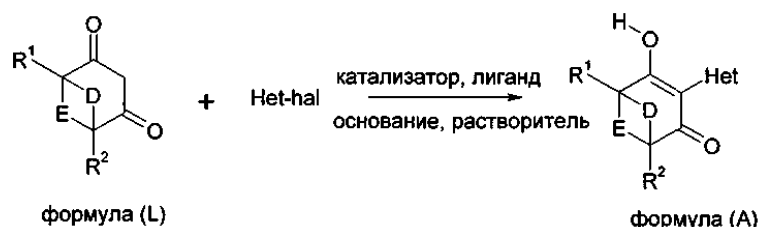


Соединение формулы (AA) можно получить путем галогенирования соединения формулы (L), с последующим алкилированием полученного галогенида формулы (BB) $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкилгалогенидом три- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкилортоформиатом при известных условиях, например, по методикам, описанным в публикациях R.G. Shepherd and A.C. White (*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1987), 2153-2155) и Y.-L. Lin et al. (*Bioorg. Med. Chem.* (2002), 10, 685-690). Альтернативно, соединение формулы (AA) можно получить путем алкилирования соединения формулы (L) $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкилгалогенидом или три- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -алкилортоформиатом и галогенирования полученного енона формулы (CC) при известных условиях (см., например, Y.S. Song, B.T. Kim and J.-N. Neo, *Tetrahedron Letters* (2005), 46(36), 5987-5990).

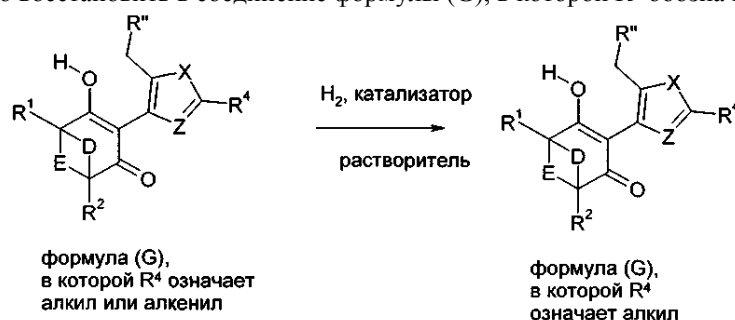


В другом подходе соединение формулы (A) можно получить по реакции соединения формулы (L) с подходящим гетероарилгалогенидом (таким как йодид или бромид), Het-hal , в присутствии подходящего палладиевого катализатора (например, 0,001-50% ацетата палладия(II) в пересчете на соединение (L)) и основания (например, от 1 до 10 экв. фосфата калия в пересчете на соединение (L)) и предпочтительно в присутствии подходящего лиганда (например, 0,001-50% (2-дициклогексилфосфино)-2',4',6'-триизопропилбифенила в пересчете на соединение (L)), и в подходящем растворителе (например, диок-

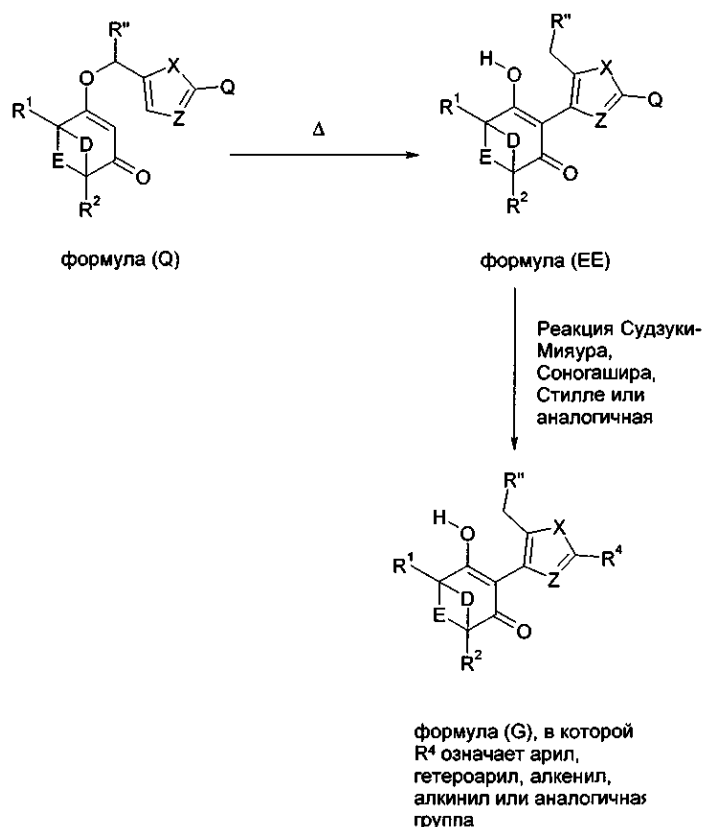
сане), предпочтительно при температуре от 25 до 200°C. Аналогичные реакции сочетания известны из литературы (см., например, J.M. Fox, X. Huang, A. Chieffi, and S.L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370; B. Hong et al. WO 2005/000233). Альтернативно, соединение формулы (A) можно получить по реакции соединения формулы (L) с подходящим гетероарилгалогенидом (таким как йодид или бромид), Het-hal, в присутствии подходящего содержащего медь катализатора (например, 0,001-50% йодида меди (I) в пересчете на соединение (L)) и основания (например, от 1 до 10 экв. карбоната калия в пересчете на соединение (L)) и предпочтительно в присутствии подходящего лиганда (например, 0,001-50% L-пролина в пересчете на соединение (L)), и в подходящем растворителе (например, диметилсульфоксиде), предпочтительно при температуре от 25 до 200°C. Аналогичные реакции сочетания известны из литературы для арилгалогенидов (см., например, Y. Jiang, N. Wu, H. Wu, and M. He, Synlett (2005), 18, 2731-2734).



Специалисты в данной области техники должны понимать, что соединения формулы (I) могут содержать гетероароматический фрагмент, содержащий один или большее количество заместителей, при известных условиях способных превращаться в альтернативные заместители, и что эти соединения сами могут выступать в качестве промежуточных продуктов для получения дополнительных соединений формулы (I). Например, гетероцикл формулы (G), в которой R⁴ обозначает алкенил или алкинил, при известных условиях можно восстановить в соединение формулы (G), в которой R⁴ обозначает алкил.

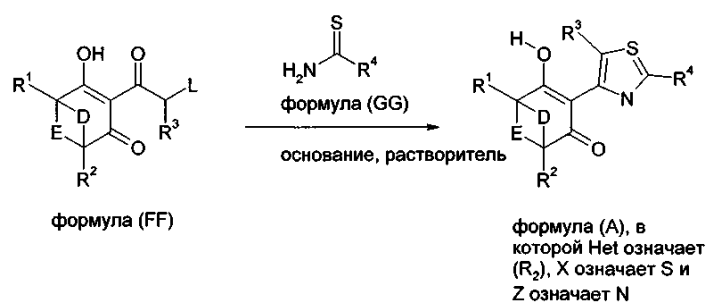


Кроме того, соединение формулы (EE), в которой Q обозначает атом или группу, подходящую для реакций перекрестного сочетания (такую как галоген или галогеналкилсульфонат), при известных условиях можно ввести в реакции Судзуки-Мияура, Стилле, Соногашира и родственные реакции и получить дополнительные соединения формулы (G). Соединение формулы (EE) можно получить путем перегруппировки соединения формулы (Q) при условиях, аналогичных использованным для превращения соединения формулы (H) в соединение формулы (G):

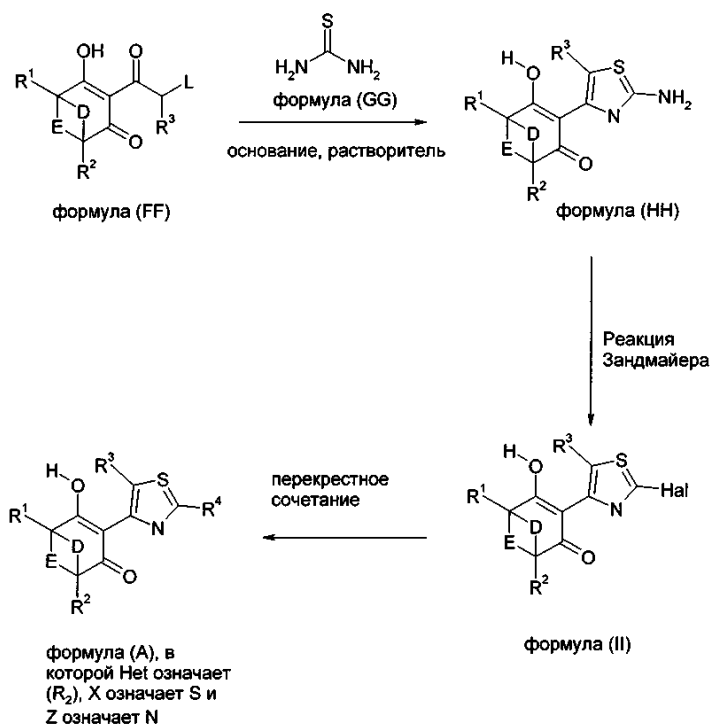


Специалисты в данной области техники должны понимать, что превращения этого типа не ограничиваются соединениями формулы (EE), а в общем случае их можно применить к любому соединению формулы (I), в которой Het представляет собой гетероцикл, замещенный атомом или группой, подходящей для получения других производных.

В другой методике получения соединений формулы (A), в которой Het обозначает группу формулы (R₂), X обозначает S и Y обозначает N, соединение формулы (FF), в которой L обозначает подходящую отщепляющуюся группу, такую как галоген, или алкил- или галогеналкилсульфонат, можно обработать соединением формулы (GG), необязательно в присутствии подходящего основания (такого как триэтиламин или пиридин) и необязательно в подходящем растворителе (таком как вода, толуол, ацетон, этанол или изопропанол) по известным методикам (см., например, E. Knott, J. Chem. Soc. (1945), 455; H. Brederick, R. Gompper, Chem. Ber. (1960), 93, 723; B. Friedman, M. Sparks и R. Adams, J. Am. Chem. Soc. (1937), 59, 2262).



Альтернативно, соединение формулы (FF) можно обработать тиомочевинной по известным методикам (см., например, V. Pshenichniya, O. Gulyakevich and V. Kripach, Chemistry of Heterocyclic Compounds (1990), 10, 1409-1412) и полученный продукт формулы (HH) можно превратить в дополнительные соединения формулы (A) путем превращения в галогенид формулы (II), в которой Hal обозначает хлор, бром или йод, при условиях реакций Зандмайера, и соединение формулы (II) можно превратить в соединения формулы (A) с помощью перекрестного сочетания при известных условиях для реакций Судзуки-Мияура, Соногашира, Стилле и родственных реакций, как это описано выше.



Соединение формулы (FF) можно получить из соединения формулы (L) при известных условиях (см., например, V. Pshenichniya, O. Gulyakevich and V. Kripach, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* (1990), 10, 1409-1412; V. Pshenichniya, O. Gulyakevich and V. Kripach, *Russian Journal of Organic Chemistry* (1989), 25 (9), 1882-1888).

Соединения формулы (I), предлагаемые в настоящем изобретении, можно использовать в качестве гербицидов в неизмененном виде, т.е. в том виде, в котором они получены при синтезе, но обычно их различным образом включают в гербицидные композиции с использованием вспомогательных веществ, таких как носители, растворители и поверхностно-активные вещества. Композиции могут находиться в различных формах, например, в виде порошков для опудривания, гелей, смачивающихся порошков, диспергирующихся в воде гранул, диспергирующихся в воде таблеток, шипучих прессованных таблеток, эмульгирующихся концентратов, микроэмульгирующихся концентратов, эмульсий масло-в-воде, текучих масел, водных дисперсий, масляных дисперсий, суспензий, суспензий капсул, эмульгирующихся гранул, растворимых жидкостей, растворимых в воде концентратов (с водой или смешивающимся с водой органическим растворителем в качестве носителя), пропитанных полимерных пленок или в других формах, описанных, например, в руководстве *Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products*, 5th Edition, 1999. Такие композиции можно использовать непосредственно или можно разбавить перед использованием. Разбавление можно провести, например, водой, жидкими удобрениями, питательными микровеществами, биологическими организмами, маслом или растворителями.

Композиции можно получить, например, путем смешивания активного ингредиента со вспомогательными веществами для приготовления композиций и получить композиции в виде тонкоизмельченных твердых веществ, гранул, растворов, дисперсий или эмульсий. Активные ингредиенты также можно смешать с другими вспомогательными веществами, такими как тонкоизмельченные твердые вещества, минеральные масла, растительные масла, модифицированные растительные масла, органические растворители, вода, поверхностно-активные вещества или их комбинации. Активные ингредиенты также могут содержаться в очень мелких микрокапсулах, состоящих из полимера. Микрокапсулы содержат активные ингредиенты в пористом носителе. Это обеспечивает выделение активных ингредиентов в окружающую среду в регулируемом количестве (например, медленное выделение). Микрокапсулы обычно обладают диаметром, равным от 0,1 до 500 мкм. Они содержат активные ингредиенты в количестве, составляющем примерно от 25 до 95 мас.% в пересчете на массу капсулы. Активные ингредиенты могут содержаться в виде сплошного твердого вещества, в виде мелких частиц в твердой или жидкой дисперсии или в виде соответствующего раствора. Капсулирующие мембраны включают, например, натуральные и синтетические камеди, целлюлозу, сополимеры стирола с бутадиеном, полиакрилонитрил, полиакрилат, сложный полиэфир, полиамиды, полимочевины, полиуретан или химически модифицированные полимеры и ксантаты крахмала или другие полимеры, известные в этом контексте специалисту в данной области техники. Альтернативно, можно получить очень мелкие микрокапсулы, в которых активный ингредиент содержится в виде тонкоизмельченных твердых частиц в твердой матрице основного вещества, но в этом случае микрокапсулы не капсулированы.

Вспомогательные вещества, которые пригодны для получения композиций, предлагаемых в на-

стоящем изобретении, сами по себе известны. В качестве жидких носителей можно использовать воду, толуол, ксилол, петролейный эфир, растительные масла, ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон, ангидриды кислот, ацетонитрил, ацетофенон, амилацетат, 2-бутанон, бутиленкарбонаты, хлорбензол, циклогексан, циклогексанол, алкиловые эфиры уксусной кислоты, диацетоновый спирт, 1,2-дихлорпропан, диэтаноламин, п-диэтилбензол, диэтиленгликоль, диэтиленгликолябиетат, бутиловый эфир диэтиленгликоля, этиловый эфир диэтиленгликоля, метиловый эфир диэтиленгликоля, N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид, 1,4-диоксан, дипропиленгликоль, метиловый эфир дипропиленгликоля, дипропиленгликольдибензоат, дипроксит, алкилпирролидон, этилацетат, 2-этилгексанол, этиленкарбонат, 1,1,1-трихлорэтан, 2-гептанон, альфа-пинен, d-лимонен, этиллактат, этиленгликоль, бутиловый эфир этиленгликоля, метиловый эфир этиленгликоля, гамма-бутиролактон, глицерин, глицеринацетат, глицеринди-ацетат, глицеринтриацетат, гексадекан, гексиленгликоль, изоамилацетат, изоборнилацетат, изооктан, изофорон, изопропилбензол, изопропилмиристат, молочную кислоту, лауриламид, мезитилоксид, метоксипропанол, метилизоамилкетон, метилизобутилкетон, метиллаурат, метилоктаноат, метилолеат, метил-хлорид, м-ксилол, н-гексан, н-октиламин, октадекановую кислоту, актиламиначетат, олеиновую кислоту, олеиламин, о-ксилол, фенол, полиэтиленгликоль (ПЭГ 400), пропионовую кислоту, пропиллактат, пропиленкарбонат, пропиленгликоль, метиловый эфир пропиленгликоля, п-ксилол, толуол, триэтилфосфат, триэтиленгликоль, ксилолсульфоновую кислоту, парафин, минеральное масло, трихлорэтилен, перхлорэтилен, этилацетат, амилацетат, бутилацетат, метиловый эфир пропиленгликоля, метиловый эфир диэтиленгликоля, метанол, этанол, изопропанол и спирты, обладающие большей молекулярной массой, такие как амиловый спирт, тетрагидрофуруриловый спирт, гексанол, октанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, N-метил-2-пирролидинон и т.п. Для разбавления концентратов в качестве носителя обычно выбирают воду.

Подходящими твердыми носителями обычно являются, например, тальк, диоксид титана, пирофиллитовая глина, диоксид кремния, аттапульгитовая глина, кизельгур, известняк, карбонат кальция, бентонит, монтмориллонит кальция, шелуха семян хлопка, пшеничная мука, соевая мука, пемза, древесная мука, размолотая скорлупа грецких орехов, лигнин и аналогичные вещества, такие как описанные, например, в CFR 180.1001. (c) & (d).

Большое количество поверхностно-активных веществ с успехом можно использовать и в твердых, и в жидких композициях, в особенности в таких, которые перед применением можно разбавить носителем. Поверхностно-активные вещества могут быть анионогенными, катионогенными, неионогенными или полимерными и их можно использовать в качестве эмульгирующих агентов, смачивающих или суспендирующих агентов или для других целей. Типичные поверхностно-активные вещества включают, например, соли алкилсульфатов, такие как диэтанолламмонийлаурилсульфат; соли алкиларилсульфонатов, такие как додецилбензолсульфонат кальция; продукты присоединения алкилфенолов к алкиленоксидам, такие как нонилфенолэтоксилат; продукты присоединения спиртов к алкиленоксидам, такие как этоксилат тридецилового спирта; мыла, такие как стеарат натрия; соли алкилнафталинсульфонатов, такие как дибутилнафталинсульфонат натрия; диалкиловые эфиры сульфосукцинатных солей, такие как ди(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия; сложные эфиры сорбита, такие как сорбитолеат; четвертичные амины, такие как лаурилтриметиламмонийхлорид, сложные эфиры полиэтиленгликоля и жирных кислот, такие как полиэтиленгликольстеарат; блок-сополимеры этиленоксида с пропиленоксидом; и соли моно- и диалкилфосфатов; а также другие вещества, описанные, например, в публикации "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981.

Другие вспомогательные вещества, которые обычно можно использовать в пестицидных композициях, включают ингибиторы кристаллизации, вещества, модифицирующие вязкость, суспендирующие агенты, красители, антиоксиданты, вспенивающие агенты, поглощающие свет агенты, вспомогательные вещества, способствующие смешиванию, противовспенивающие вещества, комплексообразователи, нейтрализующие или меняющие pH вещества и буферы, ингибиторы коррозии, отдушки, смачивающие агенты, вещества, улучшающие абсорбцию, питательные микроэлементы, пластификаторы, вещества, придающие скользкость, смазывающие вещества, диспергирующие вещества, загущающие агенты, антифризные агенты, микробицидные агенты, а также жидкие и твердые удобрения.

Композиции также могут содержать дополнительные активные вещества, например, другие гербициды, антитоксические гербицидов, регуляторы роста растений, фунгициды или инсектициды.

Композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, могут дополнительно включать добавки, включающие масла растительного или животного происхождения, минеральное масло, алкиловые эфиры таких масел или смеси таких масел и производных масел. Количество добавки масла, используемое в композициях, предлагаемых в настоящем изобретении, обычно составляет от 0,01 до 10% в пересчете на смесь для опрыскивания. Например, добавку масла можно прибавить в бак для опрыскивания в необходимой концентрации после приготовления смеси для опрыскивания. Предпочтительные прибавляемые масла включают минеральные масла и масла растительного происхождения, например, рапсовое масло, оливковое масло или подсолнечное масло, эмульгированное растительное масло, такое как AMIGO® (Rhone-Poulenc Canada Inc.), алкиловые эфиры масел растительного происхождения, например, метилпроизводные, или масло животного происхождения, такое как рыбий жир или говяжий жир. Предпочти-

тельная добавка, например, содержит в качестве активных компонентов в основном 80% алкиловых эфиров рыбьего жира и 15 мас.% метилированного рапсового масла и 5 мас.% обычных эмульгаторов и веществ, изменяющих pH. Особенно предпочтительные добавки масла включают алкиловые эфиры C_8 - C_{22} -жирных кислот, метилпроизводные C_{12} - C_{18} -жирных кислот, например, особенно предпочтительными являются метиловые эфиры лауриновой кислоты, пальмитиновой кислоты и олеиновой кислоты. Эти сложные эфиры известны, как метиллаурат (CAS-111-82-0), метилпальмитат (CAS-112-39-0) и метилолеат (CAS-112-62-9). Предпочтительным метилпроизводным жирной кислоты является Emery® 2230 и 2231 (Cognis GmbH). Эти и другие добавки масла также описаны в публикации Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois University, 2000. Другой предпочтительной добавкой является Adigor® (Syngenta AG), которая представляет собой вспомогательное вещество на основе метилированного рапсового масла.

Внесение и воздействие добавок масла можно дополнительно улучшить путем их комбинирования с поверхностно-активными веществами, такими как неионогенные, анионогенные или катионогенные поверхностно-активные вещества. Примеры подходящих анионогенных, неионогенных и катионогенных поверхностно-активных веществ приведены на с. 7 и 8 в WO 97/34485. Предпочтительными поверхностно-активными веществами являются анионогенные поверхностно-активные вещества типа додецилбензолсульфоната, в особенности их кальциевые соли, а также неионогенные поверхностно-активные вещества типа этоксилатов жирных спиртов. Особое предпочтение отдается этоксилированным C_{12} - C_{22} -жирным спиртам, обладающим степенью этоксилирования, составляющей от 5 до 40. Примерами имеющихся в продаже поверхностно-активных веществ являются вещества типа Genapol (Clariant AG). Также предпочтительными являются силиконовые поверхностно-активные вещества, в особенности модифицированные полиалкилоксидом гептаметилтрисилоксаны, которые имеются в продаже, например, под названием Silwet L-77®, а также перфорированные поверхностно-активные вещества. Концентрация поверхностно-активных веществ в пересчете на всю добавку обычно составляет от 1 до 30 мас.%. Примерами добавок масел, которые состоят из смеси масел или минеральных масел или их производных с поверхностно-активными веществами, являются Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) и Actipron® (BP Oil UK Limited, GB).

Указанные поверхностно-активные вещества также можно использовать в композициях по отдельности, т.е. без добавки масла.

Кроме того, прибавление органического растворителя к смеси добавка масла/поверхностно-активное вещество также может привести к дополнительному усилению воздействия. Подходящими растворителями являются, например, Solvesso® (ESSO) и Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). Концентрация таких растворителей может составлять от 10 до 80 мас.% в пересчете на полную массу. Такие добавки масла, которые содержатся в смеси с растворителями, описаны, например, в US-A-4834908. Описанные в нем имеющиеся в продаже добавки масла, известны под названием MERGE® (BASF Corporation). Другой добавкой масла, которая предпочтительна для настоящего изобретения, является SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada).

В дополнение к добавкам масла, перечисленным выше, для усиления воздействия композиций, предлагаемых в настоящем изобретении, в смесь для опрыскивания также можно прибавлять композиции алкилпирролидонов (например, Agrimax®). Для этой цели также можно использовать композиции синтетических латексов, такие как, например, полиакриламиды, поливинилы и поли-1-п-ментен (например, Bond®, Courier® или Emerald®). В качестве усиливающих воздействие агентов со смесью для опрыскивания также можно смешать растворы, содержащие пропионовую кислоту, например, Eurogkem Pen-e-trate®.

Гербицидные композиции обычно содержат от 0,1 до 99 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 95 мас.%, соединения формулы (I) и от 1 до 99,9 мас.% вспомогательного вещества композиции, которое предпочтительно содержит от 0 до 25 мас.% поверхностно-активного вещества. В то время как имеющиеся в продаже продукты предпочтительно готовят в виде концентратов, конечный потребитель обычно использует разбавленные композиции.

Нормы расхода соединений формулы (I) могут меняться в широких пределах и зависят от характера почвы, методики внесения (до- или послеуборочное; протравливание семян; внесение в борозды для семян; внесение без обработки почвы и т.п.), возделываемого растения, сорняка или травянистого растения, с которыми необходимо бороться, преобладающих климатических условий и других факторов, зависящих от методики внесения, времени внесения и обрабатываемой культуры. Соединения формулы (I), предлагаемые в настоящем изобретении, обычно вносят в дозе, составляющей от 1 до 4000 г/га, предпочтительно от 5 до 1000 г/га.

Предпочтительные композиции преимущественно обладают следующими составами: (% = мас.%):

Эмульгирующиеся концентраты:

активный ингредиент:	от 1 до 95 %, предпочтительно - от 60 до 90 %
поверхностно-активное вещество:	от 1 до 30 %, предпочтительно - от 5 до 20 %
жидкий носитель:	от 1 до 80 %, предпочтительно - от 1 до 35 %

Дусты:

активный ингредиент:	от 0,1 до 10 %, предпочтительно - от 0,1 до 5 %
твердый носитель:	от 99,9 до 90 %, предпочтительно - от 99,9 до 99 %

Концентраты суспензий:

активный ингредиент:	от 5 до 75 %, предпочтительно - от 10 до 50 %
вода:	от 94 до 24 %, предпочтительно - от 88 до 30 %
поверхностно-активное вещество:	от 1 до 40 %, предпочтительно - от 2 до 30 %

Смачивающиеся порошки:

активный ингредиент:	от 0,5 до 90 %, предпочтительно - от 1 до 80 %
поверхностно-активное вещество:	от 0,5 до 20 %, предпочтительно - от 1 до 15 %
твердый носитель:	от 5 до 95 %, предпочтительно - от 15 до 90 %

Гранулы:

активный ингредиент:	от 0,1 до 30 %, предпочтительно - от 0,1 до 15 %
твердый носитель:	от 99,5 до 70 %, предпочтительно - от 97 до 85 %

Приведенные ниже примеры дополнительно иллюстрируют, но не ограничивают настоящее изобретение.

F1. Эмульгирующиеся концентраты	a)	b)	c)	d)
активный ингредиент	5%	10%	25%	50%
додecilбензолсульфонат кальция	6%	8%	6%	8%
полигликолевый эфир касторового масла (36 молей этиленоксида)	4%	-	4%	4%
полигликолевый эфир октилфенола (7-8 молей этиленоксида)	-	4%	-	2%
N-метилпирролидон (NMP)	-	-	10%	20%
смесь ароматических углеводородов C ₉ -C ₁₂	85%	78%	55%	16%

Эмульсии любой необходимой концентрации можно получить из таких концентратов путем разбавления водой.

F2. Растворы	a)	b)	c)	d)
активный ингредиент	5%	10%	50%	90%
1-метокси-3-(3-метокси-пропокси)-пропан	-	20%	20%	-
полиэтиленгликоль ММ* 400	20%	10%	-	-
NMP	-	-	30%	10%
смесь ароматических углеводородов C ₉ -C ₁₂	75%	60%	-	-

*Молекулярная масса.

Растворы пригодны для применения в виде микрокапелек.

F3. Смачивающиеся порошки	a)	b)	c)	d)
активный ингредиент	5%	25%	50%	80%
лигносульфонат натрия	4%	-	3%	-
лаурилсульфат натрия	2%	3%	-	4%
диизобутилнафталинсульфонат натрия	-	6%	5%	6%
полигликолевый эфир октилфенола (7-8 молей этиленоксида)	-	1%	2%	-
высокодисперсная кремниевая кислота	1%	3%	5%	10%
каолин	88%	62%	35%	-

Активный ингредиент тщательно смешивают со вспомогательными веществами и смесь тщательно размалывают на подходящей мельнице и получают смачивающиеся порошки, которые можно разбавить водой и получить суспензии любой необходимой концентрации.

F4. Гранулы с покрытием	a)	b)	c)
активный ингредиент	0,1%	5%	15%
высокодисперсная кремниевая кислота	0,9%	2%	2%
неорганический носитель	99,0%	93%	83%
(диаметр 0,1 - 1 мм), например, CaCO ₃ или SiO ₂ .			

Активный ингредиент растворяют в метилхлориде и наносят на носитель путем разбрызгивания, а затем растворитель выпаривают в вакууме.

F5. Гранулы с покрытием	a)	b)	c)
активный ингредиент	0,1%	5%	15%
полиэтиленгликоль ММ 200	1,0%	2%	3%
высокодисперсная кремниевая кислота	0,9%	1%	2%
неорганический носитель	98,0%	92%	80%
(диаметр 0,1 - 1 мм), например, CaCO ₃ или SiO ₂ .			

В смесителе тонкоразмолотый активный ингредиент равномерно наносят на носитель, смоченный полиэтиленгликолем. Таким образом, получают не образующие пыли гранулы с покрытием.

F6. Экструдированные гранулы	a)	b)	c)	d)
активный ингредиент	0,1%	3%	5%	15%
лигносульфонат натрия	1,5%	2%	3%	4%
карбоксиметилцеллюлоза	1,4%	2%	2%	2%
каолин	97,0%	93%	90%	79%

Активный ингредиент смешивают со вспомогательными веществами и смесь увлажняют водой. Полученную смесь экструдировать и затем сушат в потоке воздуха.

F7. Дусты	a)	b)	c)
активный ингредиент	0,1%	1%	5%
тальк	39,9%	49%	35%
каолин	60,0%	50%	60%

Готовые к применению дусты получают смешиванием активного ингредиента с носителями и размолотом смеси на подходящей мельнице.

F8. Концентраты суспензий	a)	b)	c)	d)
активный ингредиент	3%	10%	25%	50%
этиленгликоль	5%	5%	5%	5%
полигликолевый эфир нонилфенола	-	1%	2%	-
(15 молей этиленоксида)				
лигносульфонат натрия	3%	3%	4%	5%
карбоксиметилцеллюлоза	1%	1%	1%	1%
37% водный раствор				
формальдегида	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
эмульсия силиконового масла	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
вода	87%	79%	62%	38%

Тонкоразмолотый активный ингредиент тщательно смешивают со вспомогательными веществами с получением концентрата суспензии, из которого путем разбавления водой можно получить суспензии любой необходимой концентрации.

Настоящее изобретение также относится к способу селективной борьбы с травянистыми растениями и сорняками в культурах полезных растений, который включает обработку полезных растений или места их выращивания, или места их произрастания соединением формулы (I).

Культуры полезных растений, для которых можно применять композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, включают злаки, хлопок, сою, сахарную свеклу, сахарный тростник, плантационные культуры, рапс, кукурузу и рис, и их используют для неселективной борьбы с сорняками. Термин "культуры" следует понимать и как включающий культуры, которым придана стойкость к гербицидам или классам гербицидов (например, к ингибиторам АЛС (ацетолактатсинтаза), ГС (глутаминсинтаза), ЕПШФС (5-енолпирувилшикимат-3-фосфатсинтаза), ПФО (полифенолоксидаза), ACCase (ацетил-СоА-карбоксилаза) и ГФПД (4-гидроксифенилпируватдиоксигеназа)) с помощью обычных методик селекции или генной инженерии. Примером культуры, которой с помощью обычных методик селекции придана стойкость, например, к имидазолинонам, таким как имазамокс, является сурепица Clearfield® (канола). Примерами культур, которым с помощью методик генной инженерии придана стойкость к гербицидам, являются сорта кукурузы, стойкие, например, к глифозату или глюфоzinату, которые имеются в продаже под торговыми названиями RoundupReady® и LibertyLink® соответственно.

Сорняками, с которым проводят борьбу, могут быть однодольные и двудольные сорняки, такие как, например, Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solarium, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorghum, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola и Veronica.

Под культурами также следует понимать такие, у которых методами генной инженерии была выработана стойкость к насекомым-вредителям и в качестве примера которых можно назвать Bt-кукурузу (стойкую по отношению к кукурузному мотыльку), Bt-хлопчатник (устойчивый к хлопковому долгоносику), а также различные сорта Bt-картофеля (устойчивого к колорадскому жуку). Примерами Bt-кукурузы являются гибриды кукурузы Bt-176 сорта NK® (Syngenta Seeds). Токсин Bt представляет собой белок, вырабатываемый в естественных условиях почвенными бактериями *Bacillus thuringiensis*. Примеры токсинов и трансгенных растений, способных синтезировать подобные токсины, описаны в EP-A-451878, EP-A-374753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 и EP-A-427529. Примерами трансгенных растений, которые содержат один или большее количество генов, которые кодируют стойкость к инсектицидам и вырабатывают один или большее количество токсинов, являются KnockOut® (кукуруза), Yield Gard® (кукуруза), NuCOTIN33B® (хлопок), Bollgard® (хлопок), NewLeaf® (картофель), Nature-Gard® и Protexcta®. Культурные растения и их семенной материал может быть стойким по отношению к гербицидам и одновременно также к поеданию насекомыми (совмещенные трансгенные характеристики). Семена могут, например, обладать способностью вырабатывать обладающий инсектицидной активностью белок Cry3 и одновременно являться стойкими по отношению к глифозату. Термин "культуры" следует понимать, как включающий и культуры, полученные по обычным методикам селекции или генной инженерии, которые обладают дополнительными характеристиками (например, улучшенными вкусом, стабильностью при хранении, содержанием питательных веществ).

Под посевными площадями следует понимать участки, на которых уже растут культурные растения, а также участки, предназначенные для выращивания этих культурных растений.

Соединения формулы (I), предлагаемые в настоящем изобретении, также можно использовать в комбинации с другими гербицидами. Приведенные ниже смеси, содержащие соединение формулы (I), являются особенно важными. Предпочтительно, если в этих смесях соединение формулы (I) является одним из соединений, приведенных ниже в табл. 1-204:

соединение формулы (I) + ацетохлор, соединение формулы (I) + ацифлюорфен, соединение форму-

лы (I) + ацифлюорфен-натрий, соединение формулы (I) + аклонифен, соединение формулы (I) + акролеин, соединение формулы (I) + алахлор, соединение формулы (I) + аллоксидим, соединение формулы (I) + аллиловый спирт, соединение формулы (I) + аметрин, соединение формулы (I) + амикарбазон, соединение формулы (I) + амидосульфурон, соединение формулы (I) + аминопиралид, соединение формулы (I) + амитрол, соединение формулы (I) + аммония сульфат, соединение формулы (I) + анилофос, соединение формулы (I) + асулам, соединение формулы (I) + атразин, соединение формулы (I) + авиглицин, соединение формулы (I) + азафенидин, соединение формулы (I) + азимсульфурон, соединение формулы (I) + ВСРС, соединение формулы (I) + бефлубутамид, соединение формулы (I) + беназолин, соединение формулы (I) + бенкарбазон, соединение формулы (I) + бенфлуралин, соединение формулы (I) + бенфуресат, соединение формулы (I) + бенсульфурон, соединение формулы (I) + бенсульфурон-метил, соединение формулы (I) + бенсулид, соединение формулы (I) + бентазон, соединение формулы (I) + бензфенди-зон, соединение формулы (I) + бензобициклон, соединение формулы (I) + бензофенап, соединение формулы (I) + бифенокс, соединение формулы (I) + биланафос, соединение формулы (I) + биспирибак, соединение формулы (I) + биспирибак-натрий, соединение формулы (I) + бура, соединение формулы (I) + бромацил, соединение формулы (I) + бромобутид, соединение формулы (I) + бромфеноксим, соединение формулы (I) + бромоксинил, соединение формулы (I) + бутахлор, соединение формулы (I) + бутафена-цил, соединение формулы (I) + бутамифос, соединение формулы (I) + бутралин, соединение формулы (I) + бутрокси-дим, соединение формулы (I) + бутилат, соединение формулы (I) + какодиловая кислота, со-единение формулы (I) + хлорат кальция, соединение формулы (I) + кафенстрол, соединение формулы (I) + карбетамид, соединение формулы (I) + карфентразон, соединение формулы (I) + карфентразон-этил, соединение формулы (I) + CDEA, соединение формулы (I) + СЕРС, соединение формулы (I) + хлорфлу-ренол, соединение формулы (I) + хлорфлуренол-метил, соединение формулы (I) + хлоридазон, соедине-ние формулы (I) + хлоримурон, соединение формулы (I) + хлоримурон-этил, соединение формулы (I) + хлоруксусная кислота, соединение формулы (I) + хлортолурун, соединение формулы (I) + хлорпрофам, соединение формулы (I) + хлорсульфурон, соединение формулы (I) + хлортал, соединение формулы (I) + хлортал-диметил, соединение формулы (I) + цинидон-этил, соединение формулы (I) + цинметилин, со-единение формулы (I) + циносульфурон, соединение формулы (I) + цисанилид, соединение формулы (I) + клетодим, соединение формулы (I) + клодинафоп, соединение формулы (I) + клодинафоп-пропаргил, соединение формулы (I) + кломазон, соединение формулы (I) + кломепроп, соединение формулы (I) + клопиралид, соединение формулы (I) + клорансулам, соединение формулы (I) + клорансулам-метил, со-единение формулы (I) + СМА, соединение формулы (I) + 4-CPB, соединение формулы (I) + CPMF, со-единение формулы (I) + 4-CPP, соединение формулы (I) + CPPC, соединение формулы (I) + крезол, со-единение формулы (I) + кумилурон, соединение формулы (I) + цианамид, соединение формулы (I) + ци-назин, соединение формулы (I) + циклоат, соединение формулы (I) + циклосульфамурон, соединение формулы (I) + циклоксидим, соединение формулы (I) + цигалофоп, соединение формулы (I) + цигало-фоп-бутил, соединение формулы (I) + 2,4-D, соединение формулы (I) + 3,4-DA, соединение формулы (I) + даимурон, соединение формулы (I) + далапон, соединение формулы (I) + дазомет, соединение формулы (I) + 2,4-DB, соединение формулы (I) + 3,4-DB, соединение формулы (I) + 2,4-DEB, соединение формулы (I) + десмедифам, соединение формулы (I) + десметрин, соединение формулы (I) + дикамба, соединение формулы (I) + дихлобенил, соединение формулы (I) + орто-дихлорбензол, соединение формулы (I) + па-ра-дихлорбензол, соединение формулы (I) + дихлорпроп, соединение формулы (I) + дихлорпроп-Р, со-единение формулы (I) + диклофоп, соединение формулы (I) + диклофоп-метил, соединение формулы (I) + диклосулам, соединение формулы (I) + дифензокват, соединение формулы (I) + дифензокват метил-сульфат, соединение формулы (I) + дифлуфеникан, соединение формулы (I) + дифлубензопир, соедине-ние формулы (I) + димефурон, соединение формулы (I) + димепиперат, соединение формулы (I) + диме-тахлор, соединение формулы (I) + диметаметрин, соединение формулы (I) + диметенамид, соединение формулы (I) + диметенамид-Р, соединение формулы (I) + диметипин, соединение формулы (I) + димети-ларсиновая кислота, соединение формулы (I) + динитрамин, соединение формулы (I) + динотерб, соеди-нение формулы (I) + дифенамид, соединение формулы (I) + дипропетрин, соединение формулы (I) + дик-ват, соединение формулы (I) + дикват дибромид, соединение формулы (I) + дитиопир, соединение фор-мулы (I) + диурон, соединение формулы (I) + DNOC, соединение формулы (I) + 3,4-DP, соединение фор-мулы (I) + DSMA, соединение формулы (I) + ЕВЕР, соединение формулы (I) + эндотал, соединение фор-мулы (I) + ЕРТС, соединение формулы (I) + эспрокарб, соединение формулы (I) + эталфлуралин, соеди-нение формулы (I) + этаметсульфурон, соединение формулы (I) + этаметсульфурон-метил, соединение формулы (I) + этефон, соединение формулы (I) + этофумезат, соединение формулы (I) + этокси-фен, со-единение формулы (I) + этоксисульфурон, соединение формулы (I) + этобензанид, соединение формулы (I) + феноксапроп-Р, соединение формулы (I) + феноксапроп-Р-этил, соединение формулы (I) + фентра-замид, соединение формулы (I) + сульфат железа(II), соединение формулы (I) + флампроп-М, соединение формулы (I) + флазасульфурон, соединение формулы (I) + флорасулам, соединение формулы (I) + флау-зифоп, соединение формулы (I) + флаузифоп-бутил, соединение формулы (I) + флаузифоп-Р, соединение формулы (I) + флаузифоп-Р-бутил, соединение формулы (I) + флаузолат, соединение формулы (I) + флу-карбазон, соединение формулы (I) + флукарбазон-натрий, соединение формулы (I) + флуцетосульфурон,

соединение формулы (I) + флухлоралин, соединение формулы (I) + флуфенацет, соединение формулы (I) + флуфенпир, соединение формулы (I) + флуфенпир-этил, соединение формулы (I) + флуметралин, соединение формулы (I) + флуметсулам, соединение формулы (I) + флумиклорак, соединение формулы (I) + флумиклорак-лентил, соединение формулы (I) + флумиоксазин, соединение формулы (I) + флумипропин, соединение формулы (I) + флуометгурон, соединение формулы (I) + фторогликофен, соединение формулы (I) + фторогликофен-этил, соединение формулы (I) + флуоксапроп, соединение формулы (I) + флупоксам, соединение формулы (I) + флупропацил, соединение формулы (I) + флупропанат, соединение формулы (I) + флупирсульфурон, соединение формулы (I) + флупирсульфурон-метил-натрий, соединение формулы (I) + флуренол, соединение формулы (I) + флуридон, соединение формулы (I) + флурохлоридон, соединение формулы (I) + флуорокспир, соединение формулы (I) + флуртамон, соединение формулы (I) + флутиацет, соединение формулы (I) + флутиацет-метил, соединение формулы (I) + фомесафен, соединение формулы (I) + форамсульфурон, соединение формулы (I) + фосамин, соединение формулы (I) + глуфосинат, соединение формулы (I) + глуфосинат-аммоний, соединение формулы (I) + глифосат, соединение формулы (I) + галосульфурон, соединение формулы (I) + галосульфурон-метил, соединение формулы (I) + галоксифоп, соединение формулы (I) + галоксифоп-Р, соединение формулы (I) + HC-252, соединение формулы (I) + гексазинон, соединение формулы (I) + имазаметабенз, соединение формулы (I) + имазаметабенз-метил, соединение формулы (I) + имазамокс, соединение формулы (I) + имазапик, соединение формулы (I) + имазапир, соединение формулы (I) + имазахин, соединение формулы (I) + имазетапир, соединение формулы (I) + имазосульфурон, соединение формулы (I) + инданофан, соединение формулы (I) + йодметан, соединение формулы (I) + йодосульфурон, соединение формулы (I) + йодосульфурон-метил-натрий, соединение формулы (I) + иоксинил, соединение формулы (I) + изопротурон, соединение формулы (I) + изоурон, соединение формулы (I) + изоксабен, соединение формулы (I) + изоксахлортол, соединение формулы (I) + изоксафлутол, соединение формулы (I) + изоксапирифоп, соединение формулы (I) + карбутилат, соединение формулы (I) + лактофен, соединение формулы (I) + ленацил, соединение формулы (I) + линурон, соединение формулы (I) + МАА, соединение формулы (I) + МАМА, соединение формулы (I) + МСРА, соединение формулы (I) + МСРА-тиоэтил, соединение формулы (I) + МСРВ, соединение формулы (I) + мекопроп, соединение формулы (I) + мекопроп-Р, соединение формулы (I) + мефенацет, соединение формулы (I) + мефлуидид, соединение формулы (I) + мезосульфурон, соединение формулы (I) + мезосульфурон-метил, соединение формулы (I) + мезотрион, соединение формулы (I) + метам, соединение формулы (I) + метамифоп, соединение формулы (I) + метамитрон, соединение формулы (I) + метазахлор, соединение формулы (I) + метабензтиазурон, соединение формулы (I) + метазол, соединение формулы (I) + метиларсоновая кислота, соединение формулы (I) + метилдимрон, соединение формулы (I) + метилизотиоцианат, соединение формулы (I) + метобензурон, соединение формулы (I) + метобромурон, соединение формулы (I) + метолахлор, соединение формулы (I) + S-метолахлор, соединение формулы (I) + метосулам, соединение формулы (I) + метоксурон, соединение формулы (I) + метрибузин, соединение формулы (I) + метсульфурон, соединение формулы (I) + метсульфурон-метил, соединение формулы (I) + МК-616, соединение формулы (I) + молинат, соединение формулы (I) + монолинурон, соединение формулы (I) + MSMA, соединение формулы (I) + напроанилид, соединение формулы (I) + напропамид, соединение формулы (I) + напалам, соединение формулы (I) + NDA-402989, соединение формулы (I) + небурон, соединение формулы (I) + никосульфурон, соединение формулы (I) + нипираклофен, соединение формулы (I) + н-метил глифосат, соединение формулы (I) + нонановая кислота, соединение формулы (I) + норфлуразон, соединение формулы (I) + олеиновая кислота (жирные кислоты), соединение формулы (I) + орбенкарб, соединение формулы (I) + ортосульфамурон, соединение формулы (I) + оризалин, соединение формулы (I) + оксадиаргил, соединение формулы (I) + оксадиазон, соединение формулы (I) + оксасульфурон, соединение формулы (I) + оксазикломефон, соединение формулы (I) + оксифлуорфен, соединение формулы (I) + паракват, соединение формулы (I) + паракват дихлорид, соединение формулы (I) + пебулат, соединение формулы (I) + пендиметалин, соединение формулы (I) + фенокссулам, соединение формулы (I) + пентахлорфенол, соединение формулы (I) + пентанохлор, соединение формулы (I) + пентоксазон, соединение формулы (I) + пентоксамид, соединение формулы (I) + нефтяные масла, соединение формулы (I) + фенмедифам, соединение формулы (I) + фенмедифам-этил, соединение формулы (I) + пиклорам, соединение формулы (I) + пиколинафен, соединение формулы (I) + пиноксаден, соединение формулы (I) + пиперофос, соединение формулы (I) + арсенит калия, соединение формулы (I) + азид калия, соединение формулы (I) + претилахлор, соединение формулы (I) + примисульфурон, соединение формулы (I) + примисульфурон-метил, соединение формулы (I) + продиамин, соединение формулы (I) + профлуазол, соединение формулы (I) + профоксидим, соединение формулы (I) + прогександион-кальций, соединение формулы (I) + прометон, соединение формулы (I) + прометрин, соединение формулы (I) + пропахлор, соединение формулы (I) + пропанил, соединение формулы (I) + пропахизафоп, соединение формулы (I) + пропазин, соединение формулы (I) + профам, соединение формулы (I) + пропизохлор, соединение формулы (I) + пропоксикарбазон, соединение формулы (I) + пропоксикарбазон-натрий, соединение формулы (I) + пропизамид, соединение формулы (I) + просульфокарб, соединение формулы (I) + просульфурон, соединение формулы (I) + пираклонил, соединение формулы (I) + пирафлуфен, соединение формулы (I) + пирафлуфен-этил, соединение форму-

лы (I) + пирасульфотол, соединение формулы (I) + пиразолинат, соединение формулы (I) + пиразосульфурон, соединение формулы (I) + пиразосульфурон-этил, соединение формулы (I) + пиразоксифен, соединение формулы (I) + пирибензоксим, соединение формулы (I) + пирибутикарб, соединение формулы (I) + пиридафол, соединение формулы (I) + пиридат, соединение формулы (I) + пирифталид, соединение формулы (I) + пириминобак, соединение формулы (I) + пириминобак-метил, соединение формулы (I) + пиримисульфат, соединение формулы (I) + пиритиобак, соединение формулы (I) + пиритиобак-натрий, соединение формулы (I) + пироксасульфат, соединение формулы (I) + пироксулам, соединение формулы (I) + хинклорак, соединение формулы (I) + хинмерак, соединение формулы (I) + хинокламин, соединение формулы (I) + хизалофоп, соединение формулы (I) + хизалофоп-Р, соединение формулы (I) + римсульфурон, соединение формулы (I) + сетоксидим, соединение формулы (I) + сидурон, соединение формулы (I) + симазин, соединение формулы (I) + симетрин, соединение формулы (I) + SMA, соединение формулы (I) + арсенит натрия, соединение формулы (I) + азид натрия, соединение формулы (I) + хлорат натрия, соединение формулы (I) + сулкотрион, соединение формулы (I) + сульфентразон, соединение формулы (I) + сульфометурон, соединение формулы (I) + сульфометурон-метил, соединение формулы (I) + сульфосат, соединение формулы (I) + сульфосульфурон, соединение формулы (I) + серная кислота, соединение формулы (I) + смоляные масла, соединение формулы (I) + 2,3,6-ТВА, соединение формулы (I) + ТСА, соединение формулы (I) + ТСА-натрий, соединение формулы (I) + тебутам, соединение формулы (I) + тебутиурон, соединение формулы (I) + тефурилтрион, соединение формулы (I) + темботрион, соединение формулы (I) + тепралоксидим, соединение формулы (I) + тербацил, соединение формулы (I) + тербуметон, соединение формулы (I) + тербутилазин, соединение формулы (I) + тербутрин, соединение формулы (I) + тенилхлор, соединение формулы (I) + тиазафлурон, соединение формулы (I) + тиазопир, соединение формулы (I) + тифенсульфурон, соединение формулы (I) + тиенкарбазон, соединение формулы (I) + тифенсульфурон-метил, соединение формулы (I) + тиобенкарб, соединение формулы (I) + тиокарбазил, соединение формулы (I) + топрамезон, соединение формулы (I) + тралоксидим, соединение формулы (I) + триаллат, соединение формулы (I) + триасульфурон, соединение формулы (I) + триазифлам, соединение формулы (I) + трибенурон, соединение формулы (I) + трибенурон-метил, соединение формулы (I) + трикамба, соединение формулы (I) + триклопир, соединение формулы (I) + триэтин, соединение формулы (I) + трифлорисульфурон, соединение формулы (I) + трифлорисульфурон-натрий, соединение формулы (I) + трифлуралин, соединение формулы (I) + трифлорисульфурон, соединение формулы (I) + трифлорисульфурон-метил, соединение формулы (I) + тригидрокситриазин, соединение формулы (I) + тринексапак-этил, соединение формулы (I) + тритосульфурон, соединение формулы (I) + этиловый эфир [3-[2-хлор-4-фтор-5-(1-метил-6-трифторметил-2,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-3-ил)фенокси]-2-пиридилокси]уксусной кислоты (регистрационный № CAS 353292-31-6), соединение формулы 1 + 4-гидроксис-3-[[2-[(2-метоксиэтокси)метил]-6-(трифторметил)-3-пиридинил]карбонил]бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (регистрационный № CAS 352010-68-5), и соединение формулы (I) + 4-гидроксис-3-[[2-(3-метоксипропил)-6-(дифторметил)-3-пиридинил]карбонил]бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он.

Компоненты для смешивания с соединением формулы (I) также могут представлять собой сложные эфиры или соли, указанные, например, в публикации The Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council, 2000.

Соотношение смешивания соединения формулы (I) с компонентом для смешивания предпочтительно составляет от 1:100 до 1000:1.

Смеси можно с успехом использовать в указанных выше композициях (и в этом случае "активный ингредиент" означает соответствующую смесь соединения формулы (I) с компонентом для смешивания).

Соединения формулы (I), предлагаемые в настоящем изобретении, также можно использовать в комбинации с антидотами. Предпочтительно, если в этих смесях соединение формулы (I) является одним из соединений, приведенных ниже в табл. 1-204. Приведенные ниже смеси, содержащие антидоты, являются особенно важными:

соединение формулы (I) + клохинтоцет-мексил, соединение формулы (I) + клохинтоцетовая кислота и ее соли, соединение формулы (I) + фенхлоразол-этил, соединение формулы (I) + фенхлоразоловая кислота и ее соли, соединение формулы (I) + мефенпир-диэтил, соединение формулы (I) + мефенпира дикислота, соединение формулы (I) + изоксацифен-этил, соединение формулы (I) + изоксацифеновая кислота, соединение формулы (I) + фурилазол, соединение формулы (I) + R-изомер фурилазола, соединение формулы (I) + беноксакор, соединение формулы (I) + дихлормид, соединение формулы (I) + AD-67, соединение формулы (I) + оксабетринил, соединение формулы (I) + циометринил, соединение формулы (I) + Z-изомер циометринила, соединение формулы (I) + фенклорим, соединение формулы (I) + ципросульфамид, соединение формулы (I) + нафтойный ангидрид, соединение формулы (I) + флуразол, соединение формулы (I) + N-(2-метоксибензоил)-4-[(метиламинокарбонил)амино]бензолсульфонамид, соединение формулы (I) + CL 304,415, соединение формулы (I) + дициклонон, соединение формулы (I) + флукофенил, соединение формулы (I) + DKA-24, соединение формулы (I) + R-29148 и соединение формулы (I) + PPG-1292. Антидотный эффект также можно обнаружить для смесей соединения формулы (I) + димрон, соединение формулы (I) + MCPA, соединение формулы (I) + мекопроп и соединение формулы (I) + мекопроп-Р.

Указанные выше антидоты и гербициды описаны, например, в публикации Pesticide Manual, Twelfth Edition, British Crop Protection Council, 2000. R-29148 описан, например, в публикации P.B. Goldsbrough et al., Plant Physiology, (2002), Vol. 130, p. 1497-1505 и цитированной в ней литературе и PPG-1292 описан в WO 09211761.

Норма расхода антидота по сравнению с гербицидом в значительной степени зависит от методики внесения. В случае обработки в поле обычно вносят от 0,001 до 5,0 кг антидота/га, предпочтительно от 0,001 до 0,5 кг антидота/га, и обычно от 0,001 до 2 кг гербицида/га, но предпочтительно вносят от 0,005 до 1 кг/га.

Гербицидные композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, пригодны для всех методик внесения, обычно применяющихся в сельском хозяйстве, таких как, например, довсходовое внесение, послевсходовое внесение и протравливание семян. В зависимости от назначения антидота можно использовать для предварительной обработки семенного материала культурного растения (протравливание семян или черенков) или вносить в почву до или после высевания, с последующим внесением не являющегося антидотом соединения формулы (I), необязательно в комбинации со вспомогательным гербицидом. Однако их также можно вносить по отдельности или вместе с гербицидом до или после появления всходов растений. Поэтому обработку растений или семенного материала антидотом, в принципе, можно проводить независимо от времени внесения гербицида. Обработка растения путем одновременного внесения гербицида и антидота (например, в виде баковой смеси) обычно является предпочтительной. Норма расхода антидота по сравнению с гербицидом в значительной степени зависит от методики внесения. В случае обработки в поле обычно вносят от 0,001 до 5,0 кг антидота/га, предпочтительно от 0,001 до 0,5 кг антидота/га. В случае протравливание семян обычно вносят от 0,001 до 10 г антидота/кг семян, предпочтительно от 0,05 до 2 г антидота/кг семян. Если антидот используют в жидком виде при замачивании семян незадолго до высевания, то предпочтительно использовать растворы антидота, которые содержат активный ингредиент в концентрации, равной от 1 до 10000 част./млн, предпочтительно от 100 до 1000 част./млн.

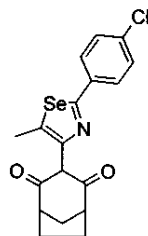
Смеси можно с успехом использовать в указанных выше композициях (и в этом случае "активный ингредиент" означает соответствующую смесь соединения формулы (I) с компонентом для смешивания).

Приведенные ниже примеры дополнительно иллюстрируют, но не ограничивают настоящее изобретение.

Примеры получения соединений.

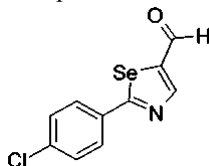
Пример 1.

Получение 3-[2-(4-хлорфенил)-5-метилселеназол-4-ил]бицикло[3.2.1]октан-2,4-диона



Стадия 1.

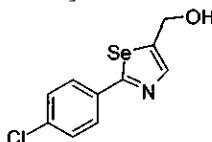
Получение 2-(4-хлорфенил)селеназол-5-карбальдегида



К суспензии 4-хлорселенобензамида (219 мг, 1 ммоль) и 2-хлормалонового альдегида (160 мг, 1,5 ммоль) в 1,2-диметоксиэтаноле (1,5 мл) добавляют карбонат магния (42 мг, 0,5 ммоль) и полученную смесь перемешивают в атмосфере азота при 60°C в течение 3 ч. Затем неочищенную реакционную смесь фильтруют через слой диоксида кремния и промывают этилацетатом и фильтрат концентрируют и получают коричневое твердое вещество. Неочищенный продукт очищают с помощью флэш-хроматографии на силикагеле и получают 2-(4-хлорфенил)селеназол-5-карбальдегид (162 мг).

Стадия 2.

Получение [2-(4-хлорфенил)селеназол-5-ил]метанола

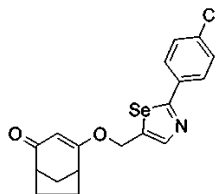


К суспензии 2-(4-хлорфенил)селеназол-5-карбальдегида (130 мг, 0,48 ммоль) в метаноле (5 мл) при

0°C добавляют борогидрид натрия (19 мг, 0,5 ммоль). Реакционную смесь перемешивают при 0°C в течение 0,5 ч. Реакцию останавливают насыщенным водным раствором хлорида аммония (10 мл) и смесь экстрагируют дихлорметаном (3×25 мл). Объединенные органические экстракты сушат над безводным сульфатом магния, фильтруют и фильтрат выпаривают досуха и получают [2-(4-хлорфенил)селеназол-5-ил]метанол (127 мг).

Стадия 3.

Получение 4-[2-(4-хлорфенил)селеназол-5-илметокси]бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-она



К раствору [2-(4-хлорфенил)селеназол-5-ил]метанола (300 мг, 1,1 ммоль) в сухом тетрагидрофуране (5 мл) одной порцией добавляют гидрид натрия (60% дисперсия в минеральном масле, 44 мг, 1,1 ммоль). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 5 мин и одной порцией добавляют 4-хлорбицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (172 мг, 1,1 ммоль). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение ночи. К неочищенной реакционной смеси добавляют силикагель, растворитель выпаривают при пониженном давлении, остаток очищают с помощью флэш-хроматографии на силикагеле и получают 4-[2-(4-хлорфенил)селеназол-5-илметокси]бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (275 мг).

Стадия 4.

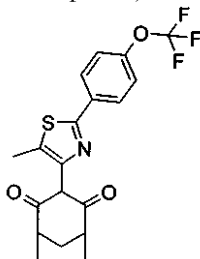
Получение 3-[2-(4-хлорфенил)-5-метилселеназол-4-ил]бицикло[3.2.1]октан-2,4-диона



4-[2-(4-Хлорфенил)селеназол-5-илметокси]бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (260 мг, 0,66 ммоль) помещают в сосуд для микроволновой печи и растворяют в диметиловом эфире диэтиленгликоля (8 мл). Добавляют 1-бутил-3-метилимидазолий-бис-(трифторметилсульфонил)имид (0,1 мл) и реакционную смесь нагревают с помощью микроволнового излучения при 210°C в течение 30 мин. К неочищенной реакционной смеси добавляют силикагель, растворитель выпаривают при пониженном давлении, остаток очищают с помощью флэш-хроматографии на силикагеле и получают 3-[2-(4-хлорфенил)-5-метилселеназол-4-ил]бицикло[3.2.1]октан-2,4-дион (108 мг).

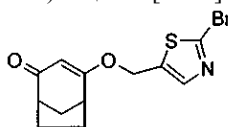
Пример 2.

Получение 3-[5-метил-2-(4-трифторметоксифенил)тиазол-4-ил]бицикло[3.2.1]октан-2,4-диона



Стадия 1.

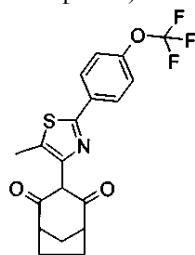
Получение 4-(2-бромтиазол-5-илметокси)бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-она



К раствору (2-бромтиазол-5-ил)метанола (4,85 г, 25 ммоль) и 4-хлор-бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-она (3,92 г, 25 ммоль) в безводном тетрагидрофуране (100 мл) при 0°C маленькими порциями добавляют гидрид натрия (60% дисперсия в масле, 1,00 г, 25 ммоль). Реакционную смесь перемешивают в течение ночи и ей дают нагреться до комнатной температуры. К неочищенной реакционной смеси добавляют силикагель, растворитель выпаривают при пониженном давлении, остаток очищают с помощью флэш-хроматографии на силикагеле и получают 4-(2-бромтиазол-5-илметокси)бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (6,43 г).

Стадия 2.

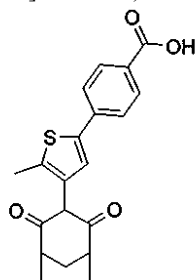
Получение 3-[5-метил-2-(4-трифторметоксифенил)тиазол-4-ил]-бицикло[3.2.1]октан-2,4-диона



4-(2-Бромтиазол-5-илметокси)бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (157 мг, 0,5 ммоль), 4-трифторметоксифенилбороновую кислоту (206 мг, 1 ммоль), толуол (2 мл), карбонат цезия (183 мг, 0,6 ммоль) и катализатор PEPPSI™ (51 мг, 0,15 ммоль) смешивают в сосуде для микроволновой печи и нагревают с помощью микроволнового излучения при 150°C в течение 30 мин. Неочищенный продукт отфильтровывают и фильтрат выпаривают при пониженном давлении. Остаток растворяют в диглиме (5 мл), добавляют 1-бутил-3-метилимидазолий-бис-(трифторметилсульфонил)имид (0,1 мл) и реакционную смесь нагревают с помощью микроволнового излучения при 230°C в течение 30 мин. К неочищенной реакционной смеси добавляют силикагель, растворитель выпаривают при пониженном давлении, остаток очищают с помощью флэш-хроматографии на силикагеле и получают 3-[5-метил-2-(4-трифторметоксифенил)тиазол-4-ил]бицикло[3.2.1]октан-2,4-дион (84 мг).

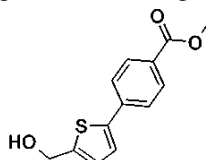
Пример 3.

Получение 4-[4-(2,4-диоксобицикло[3.2.1]окт-3-ил)-5-метилтиофен-2-ил]бензойной кислоты



Стадия 1.

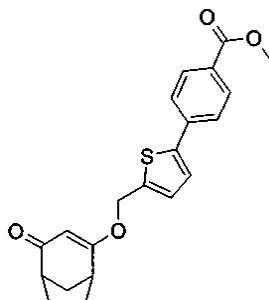
Получение метилового эфира 4-(5-гидроксиметилтиофен-2-ил)бензойной кислоты



Борогидрид натрия (155 мг, 4,1 ммоль) добавляют к раствору метилового эфира 4-(5-формилтиофен-2-ил)бензойной кислоты (1,01 г, 4,1 ммоль) в смеси метанол/дихлорметан (16 мл/4 мл) и полученный раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 90 мин. Реакцию останавливают путем добавления насыщенного водного раствора хлорида аммония (100 мл) и смесь экстрагируют дихлорметаном (100 мл). Органический слой промывают рассолом, сушат над сульфатом магния, фильтруют и концентрируют в вакууме и получают метиловый эфир 4-(5-гидроксиметилтиофен-2-ил)бензойной кислоты (800 мг).

Стадия 2.

Получение метилового эфира 4-[5-(4-оксобицикло[3.2.1]окт-2-ен-2-илоксиметил)тиофен-2-ил]бензойной кислоты

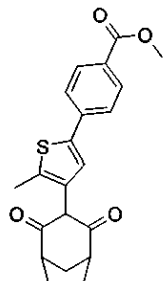


К раствору метилового эфира 4-(5-гидроксиметилтиофен-2-ил)бензойной кислоты (223 мг, 0,9 ммоль) в сухом тетрагидрофуране (5 мл) одной порцией добавляют гидрид натрия (60% дисперсия в ми-

неральном масле, 36 мг, 0,9 ммоль). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 5 мин и затем одной порцией добавляют 4-хлорбицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (157 мг, 1,0 ммоль). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение ночи. К неочищенной реакционной смеси добавляют силикагель, растворитель выпаривают при пониженном давлении, остаток очищают с помощью флэш-хроматографии на силикагеле и получают метиловый эфир 4-[5-(4-оксобицикло[3.2.1]окт-2-ен-2-илоксиметил)тиофен-2-ил]бензойной кислоты (264 мг).

Стадия 3

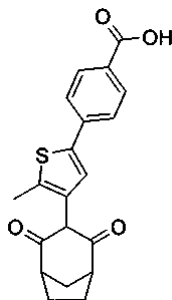
Получение метилового эфира 4-[4-(2,4-диоксобицикло[3.2.1]окт-3-ил)-5-метилтиофен-2-ил]бензойной кислоты



Метиловый эфир 4-[5-(4-оксобицикло[3.2.1]окт-2-ен-2-илоксиметил)тиофен-2-ил]бензойной кислоты (264 мг, 0,71 моль) помещают в сосуд для микроволновой печи и растворяют в диметиле диэтиленгликоля (3 мл). Добавляют 1-бутил-3-метилимидазолий-бис-(трифторметилсульфонил)имид (0,1 мл) и реакционную смесь нагревают с помощью микроволнового излучения при 190°C в течение 30 мин. К неочищенной реакционной смеси добавляют силикагель, растворитель выпаривают при пониженном давлении, остаток очищают с помощью флэш-хроматографии на силикагеле и получают метиловый эфир 4-[4-(2,4-диоксобицикло[3.2.1]окт-3-ил)-5-метилтиофен-2-ил]бензойной кислоты (213 мг).

Стадия 4

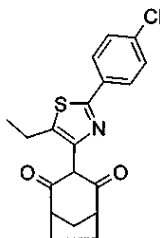
Получение 4-[4-(2,4-диоксобицикло[3.2.1]окт-3-ил)-5-метилтиофен-2-ил]бензойной кислоты



К раствору метилового эфира 4-[4-(2,4-диоксобицикло[3.2.1]окт-3-ил)-5-метилтиофен-2-ил]бензойной кислоты (60 мг, 0,16 ммоль) в метаноле (2 мл) добавляют 1н. водный раствор гидроксида лития (2 мл) и реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 72 ч. Реакционную смесь подкисляют 2н. раствором хлористоводородной кислоты (25 мл) и экстрагируют дихлорметаном (25 мл). Органический слой промывают рассолом, сушат над сульфатом магния, фильтруют и фильтрат концентрируют в вакууме и получают 4-[4-(2,4-диоксобицикло[3.2.1]окт-3-ил)-5-метилтиофен-2-ил]бензойную кислоту (44 мг).

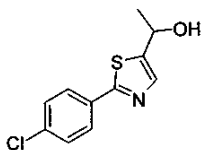
Пример 4.

Получение 3-[2-(4-хлорфенил)-5-этилтиазол-4-ил]бицикло[3.2.1]октан-2,4-диона



Стадия 1.

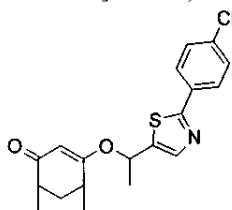
Получение 1-[2-(4-хлорфенил)тиазол-5-ил]этанола



К суспензии 1-[2-(4-хлорфенил)тиазол-5-ил]этанола (5 г, 21 ммоль) в метаноле (100 мл) при комнатной температуре добавляют борогидрид натрия (832 мг, 22 ммоль). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Реакцию останавливают насыщенным водным раствором хлорида аммония (100 мл) и смесь экстрагируют дихлорметаном (2×150 мл). Объединенные органические экстракты сушат над безводным сульфатом магния, фильтруют, выпаривают досуха и получают 1-[2-(4-хлорфенил)тиазол-5-ил]этанол (4,88 г).

Стадия 2.

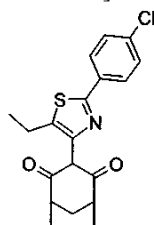
Получение 4-{1-[2-(4-хлорфенил)тиазол-5-ил]этокси}бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-она



К раствору 1-[2-(4-хлорфенил)тиазол-5-ил]этанола (1,1 г, 4,6 ммоль) в безводном тетрагидрофуране (20 мл) одной порцией добавляют гидрид натрия (60% дисперсия в минеральном масле, 184 мг, 4,6 ммоль). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 5 мин и одной порцией добавляют 4-хлорбицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (720 мг, 4,6 ммоль). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение ночи. К неочищенной реакционной смеси добавляют силикагель, растворитель выпаривают при пониженном давлении, остаток очищают с помощью флэш-хроматографии на силикагеле и получают 4-{1-[2-(4-хлорфенил)тиазол-5-ил]этокси}бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (1,24 г).

Стадия 3.

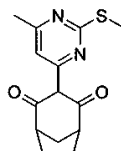
Получение 3-[2-(4-хлорфенил)-5-этилтиазол-4-ил]бицикло[3.2.1]октан-2,4-диона



4-{1-[2-(4-Хлорфенил)тиазол-5-ил]этокси}бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (1,25 г, 3,47 ммоль) помещают в сосуд для микроволновой печи и растворяют в диметиловом эфире диэтиленгликоля (15 мл). Добавляют 1-бутил-3-метилимидазолий-бис-(трифторметилсульфонил)имид (0,1 мл) и реакционную смесь нагревают с помощью микроволнового излучения при 230°C в течение 30 мин. К неочищенной реакционной смеси добавляют силикагель, растворитель выпаривают при пониженном давлении, остаток очищают с помощью флэш-хроматографии на силикагеле и получают 3-[2-(4-хлорфенил)-5-этилтиазол-4-ил]бицикло[3.2.1]октан-2,4-дион (660 мг).

Пример 5.

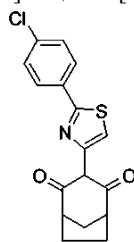
Получение 3-(6-метил-2-метилсульфанилпиримидин-4-ил)бицикло[3.2.1]октан-2,4-диона



В сосуд для микроволновой печи помещают 4-хлор-2-метил-6-тиометилпиримидин (174 мг, 1 ммоль), 2,2,6,6-тетраметилпиран-3,5-дион (170 мг, 1 ммоль), ацетат палладия (12 мг, 0,05 ммоль), X-Phos (48 мг, 0,1 ммоль) и фосфат калия (424 мг, 2 ммоль). Добавляют 1,2-диметоксиэтан (3 мл) и реакционную смесь при перемешивании нагревают при 140°C в течение 30 мин. К неочищенной реакционной смеси добавляют силикагель, растворитель выпаривают при пониженном давлении, остаток очищают с помощью флэш-хроматографии на силикагеле и получают 4-[2-(4-хлорфенил)-5-метилпиримидин-4-ил]-2,2,6,6-тетраметилпиран-3,5-дион (191 мг).

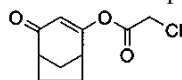
Пример 6.

Получение 3-[2-(4-хлорфенил)тиазол-4-ил]бицикло[3.2.1]октан-2,4-диона



Стадия 1.

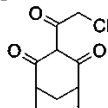
Получение 4-оксобицикло[3.2.1]окт-2-ен-2-илового эфира хлоруксусной кислоты



В круглодонную колбу объемом 250 мл, содержащую бицикло[3.2.1]октан-2,4-дион (10 г, 72 ммоль), добавляют сухой дихлорметан (100 мл) и пиридин (6,28 г, 87 ммоль). При перемешивании к смеси в течение 15 мин по каплям добавляют хлорацетилхлорид (9,82 г, 72 ммоль), растворенный в дихлорметане (100 мл). Затем реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем реакционную смесь выливают в 100 мл 2н. водного раствора HCl и экстрагируют этилацетатом (2×100 мл). Объединенные органические экстракты сушат над сульфатом магния, фильтруют и выпаривают при пониженном давлении и получают оранжевое масло. Неочищенный продукт перегоняют при пониженном давлении и получают 4-оксобицикло[3.2.1]окт-2-ен-2-иловый эфир хлоруксусной кислоты (13,4 г).

Стадия 2.

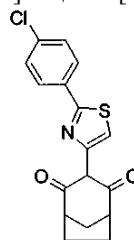
Получение 3-(2-хлорацетил)бицикло[3.2.1]октан-2,4-диона



В круглодонную колбу объемом 250 мл, содержащую суспензию безводного хлорида алюминия (10 г, 75 ммоль) в 1,2-дихлорэтаноле (80 мл), в течение 20 мин по каплям добавляют 4-оксобицикло[3.2.1]окт-2-ен-2-иловый эфир хлоруксусной кислоты (6 г, 28 ммоль), растворенный в 1,2-дихлорэтаноле (20 мл). Полученную реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение ночи. Затем реакционную смесь выливают в смесь льда и 2н. водного раствора HCl (100 мл) и экстрагируют дихлорметаном (3×50 мл). Объединенные органические слои сушат над сульфатом магния, фильтруют и выпаривают при пониженном давлении и получают неочищенный 3-(2-хлорацетил)бицикло[3.2.1]октан-2,4-дион (4,2 г).

Стадия 3.

Получение 3-[2-(4-хлорфенил)тиазол-4-ил]бицикло[3.2.1]октан-2,4-диона

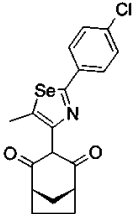
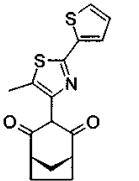
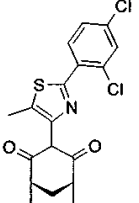
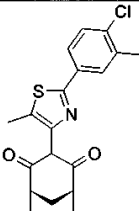


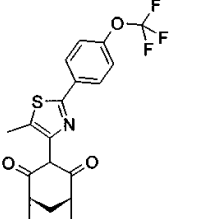
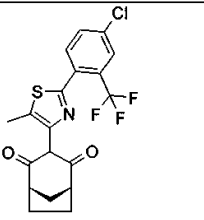
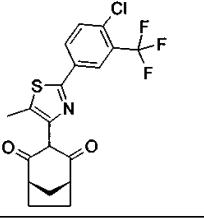
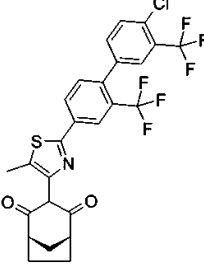
3-(2-Хлорацетил)бицикло[3.2.1]октан-2,4-дион (3,16 г, 14,7 ммоль) и 4-хлортиобензамид (2,53 г, 14,7 ммоль) смешивают в толуоле (50 мл) и кипятят с обратным холодильником в течение ночи. Затем реакционную смесь выпаривают до получения черного смолообразного вещества и смолообразное вещество абсорбируют на диоксиде кремния, очищают с помощью флэш-хроматографии при элюировании в градиентном режиме смесью гексан/этилацетат и получают 3-[2-(4-хлорфенил)тиазол-4-ил]бицикло[3.2.1]октан-2,4-дион (2,6 г).

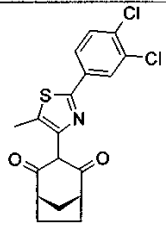
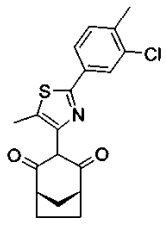
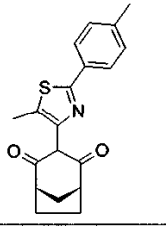
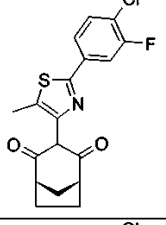
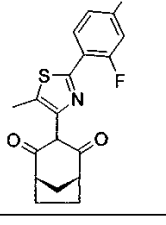
Дополнительные соединения, приведенные ниже в табл. Т1, получают по сходным методикам с использованием соответствующих исходных веществ.

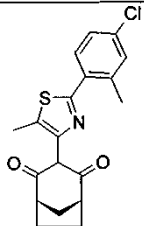
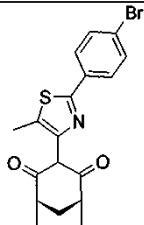
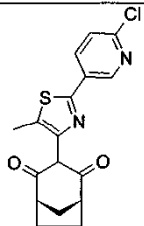
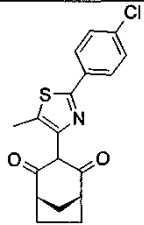
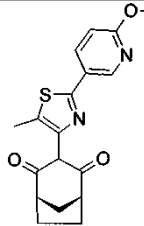
В случае, если в протонном спектре ЯМР (ядерный магнитный резонанс) наблюдается более чем один таутомер или поворотный конформер, приведенные ниже характеристики относятся к смеси изомеров или конформеров.

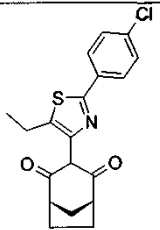
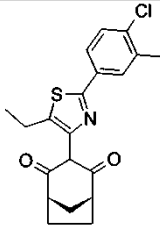
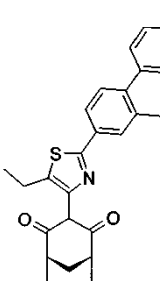
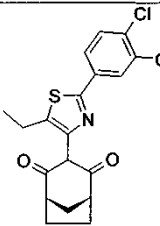
Таблица Т1

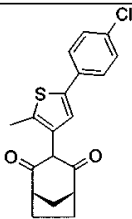
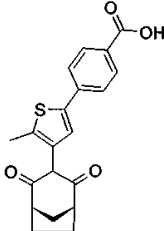
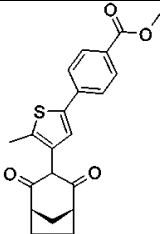
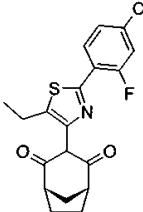
Номер соединения	Структура	¹ H ЯМР (CDCl ₃ , если не указано иное) и другие физические характеристики
T1		δ част./млн 1,59 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,11-2,18 (m, 3H), 2,49 (t, 3H), 3,06 (m, 2H), 7,39 (d, 2H), 7,69 (d, 2H)
T2		δ част./млн 1,59 (m, 1H), 1,80 - 1,91 (m, 2H), 2,08 - 2,20 (m, 3H), 2,42 (s, 3H), 3,01 - 3,08 (m, 2H), 7,07 (t, 1H), 7,38 (d, 1H), 7,43 (d, 1H)
T3		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,45 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,23 (d, 1H), 7,28 (d, 1H), 7,89 (s, 1H)
T4		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,89 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,43 (s, 3H), 2,45 (s, 3H), 3,06 (s, 2H), 7,39 (d, 1H), 7,57 (d, 1H), 7,67 (s, 1H)

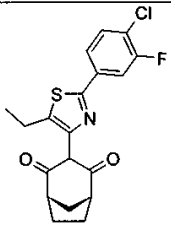
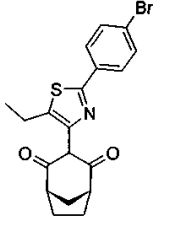
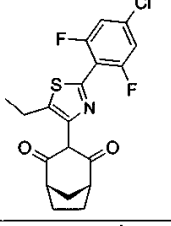
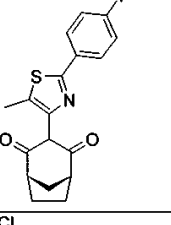
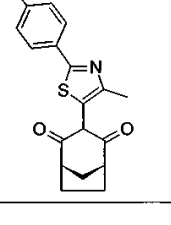
T5		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,46 (s, 3H), 3,06 (s, 2H), 7,28 (d, 2H), 7,84 (d, 2H)
T6		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,82 (m, 2H), 2,11-2,19 (m, 3H), 2,47 (s, 3H), 3,09 (m, 2H), 7,52 (d, 1H), 7,60 (dd, 1H), 7,81 (d, 1H)
T7		δ част./млн 1,61 (m, 1H), 1,86 (m, 2H), 2,11-2,19 (m, 3H), 2,46 (s, 3H), 3,06 (m, 2H), 7,57 (d, 1H), 7,90 (dd, 1H), 8,09 (d, 1H)
T8 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,63 (m, 1H), 1,87 (m, 2H), 2,17-2,24 (m, 3H), 2,49 (s, 3H), 3,19 (m, 2H), 7,42 (d, 1H), 7,47 (dd, 1H), 7,59 (d, 1H), 7,68 (d, 1H), 8,03 (dd, 1H), 8,18 (d, 1H)


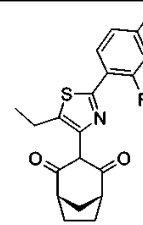
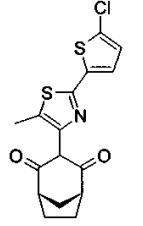
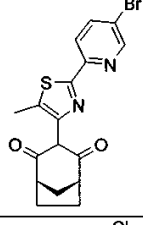
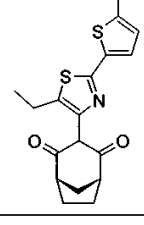
T9		δ □ □ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,79 - 1,92 (m, 2H), 2,06 - 2,23 (m, 3H), 2,45 (s, 3H), 2,97 - 3,13 (m, 2H), 7,50 (d, 1H), 7,62 (dd, 1H), 7,89 (d, 1H)
T10		δ □ □ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,4 (s, 3H), 2,45 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,23 (d, 2H), 7,58 (d, 2H), 7,8 (d, 1H)
T11		δ □ □ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,40 (s, 3H), 2,45 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,23 (d, 2H), 7,68 (d, 2H)
T12		δ □ част./млн 1,61 (m, 1H), 1,79 - 1,92 (m, 2H), 2,10 - 2,24 (m, 3H), 2,45 (s, 3H), 3,03 - 3,11 (m, 2H), 7,41 - 7,49 (m, 1H), 7,53 (dd, 1H), 7,60 (dd, 1H)
T13		δ част./млн 1,61 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,07 - 2,22 (m, 3H), 2,47 (s, 3H), 3,02 - 3,12 (m, 2H), 7,20 - 7,29 (m, 2H), 7,91 - 7,99 (m, 1H)

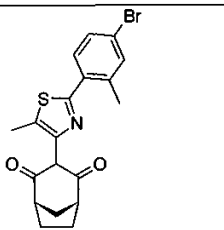
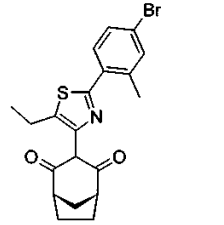
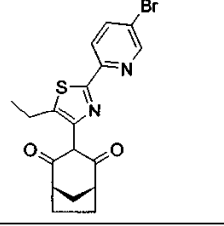
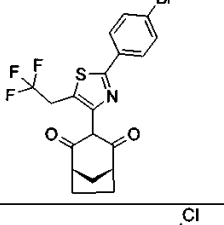
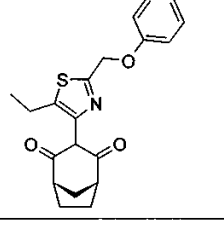
T14		δ част./млн 1,64 (m, 1H), 1,87 (m, 2H), 2,14-2,21 (m, 3H), 2,52 (s, 3H), 2,58 (s, 3H), 3,10 (m, 2H), 7,29 (dd, 1H), 7,35 (d, 1H), 7,61 (d, 1H)
T15		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,81 - 1,90 (m, 2H), 2,08 - 2,22 (m, 3H), 2,45 (s, 3H), 3,02 - 3,14 (m, 2H), 7,53 - 7,62 (m, 2H), 7,65 - 7,73 (m, 2H)
T16		δ част./млн 1,56 - 1,67 (m, 3H), 2,08 - 2,23 (m, 3H), 2,47 (s, 3H), 3,03 - 3,13 (m, 2H), 7,42 (dd, 1H), 8,06 (dd, 1H), 8,82 (dd, 1H)
T17		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,79 - 1,90 (m, 2H), 2,07 - 2,21 (m, 3H), 2,45 (s, 3H), 3,02 - 3,11 (m, 2H), 7,41 (d, 2H), 7,75 (d, 2H)
T18		δ част./млн 1,61 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,12-2,19 (m, 3H), 2,42 (s, 3H), 3,11 (m, 2H), 4,01 (s, 3H), 6,85 (d, 1H), 8,03 (dd, 1H), 8,64 (d, 1H)

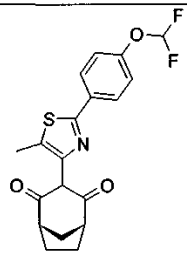
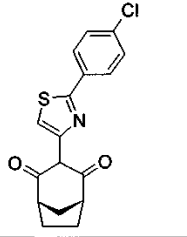
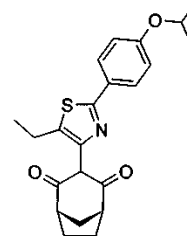
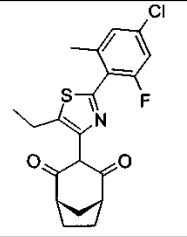
T19		δ част./млн 1,31 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,07 - 2,21 (m, 3H), 2,88 (q, 2H), 3,06 (m, br, 2H), 7,41 (d, 2H), 7,76 (d, 2H)
T20		δ част./млн 1,3 (t, 3H), 1,58 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,4 (s, 3H), 2,88 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,38 (d, 1H), 7,58 (d, 1H), 7,7 (s, 1H)
T21 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,3 (t, 3H), 1,6 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,18 (m, 3H), 2,3 (s, 3H), 2,4 (s, 3H), 2,84 (q, 2H), 3,10 (m, 2H), 7,1 (d, 2H), 7,20 (d, 1H), 7,30 (d, 1H), 7,4 (d, 1H), 7,68 (d, 1H), 7,7 (s, 1H)
T22		δ част./млн 1,3 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,88 (m, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,50 (d, 1H), 7,65 (d, 1H), 7,9 (s, 1H).

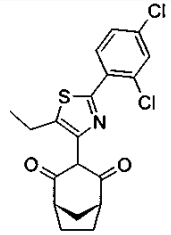
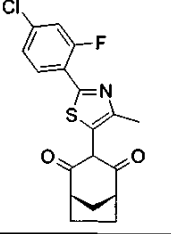
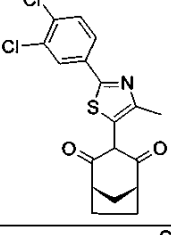
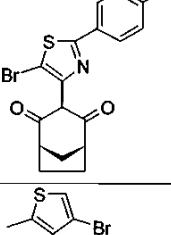
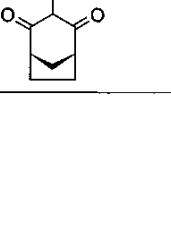
T23		(CD ₃ OD) δ част./млн 1,71 (m, 1H), 1,84 (d, 2H), 2,20 (s, 3H), 2,15 - 2,30 (m, 3H), 2,98 - 3,07 (m, 2H), 7,01 (s, 1H), 7,35 (d, 2H), 7,55 (d, 2H)
T24 (ссылочный пример)		(CD ₃ OD) δ част./млн 1,70 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,23 (m, 6H) 3,03 (m, 2H), 7,16 (s, 1H), 7,67 (d, 2H), 8,00 (d, 2H)
T25 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,40 - 1,70 (m, 8H), 2,31 (s, 3H), 3,92 (s, 3H), 7,15 (s, 1H), 7,59 (d, 2H), 8,01 (d, 2H)
T26		δ част./млн 1,32 (t, 3H), 1,61 (m, 1H), 1,80 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,92 (q, 2H), 3,06 (m, 2H), 7,23 (m, 2H), 7,96 (t, 1H)

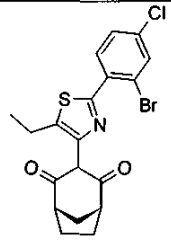
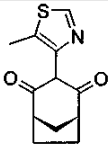
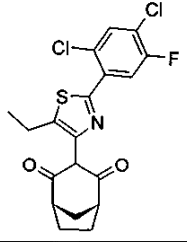
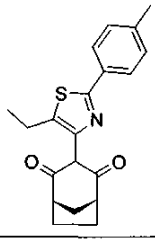
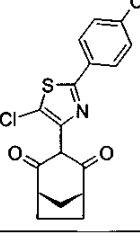
T27		δ част./млн 1,31 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,81 (m, 2H), 2,16 (m, 3H), 2,89 (q, 2H), 3,06 (m, 2H), 7,46 (m, 1H), 7,55 (m, 1H), 7,62 (dd, 1H)
T28		δ част./млн 1,31 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,81 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,88 (q, 2H), 3,06 (m, 2H), 7,57 (m, 2H), 7,69 (m, 2H)
T29		δ част./млн 1,32 (t, 3H), 1,59 (dt, 1H), 1,83 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,97 (q, 2H), 3,06 (m, 2H), 7,11 (m, 2 H)
T30		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,45 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,53 (d, 2H), 7,77 (d, 2H)
T31		δ част./млн 1,70 (m, 1H), 1,8 (d, 2H), 2,1 (s, 3H), 2,20 (m, 3H), 3,00 (m, 2H), 7,45 (d, 2H), 7,85 (m 2H)

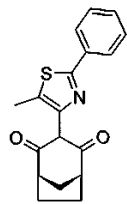
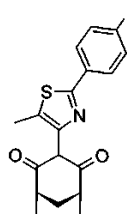
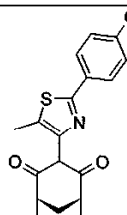
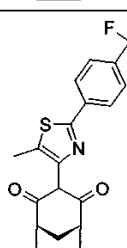
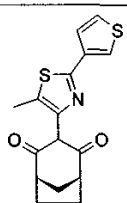
T32		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,87 (m, 2H), 2,16 (m, 3H), 2,47 (s, 3H), 3,07 (m, 2H), 7,39 (m, 1H), 7,42 (m, 1H), 7,88 (m, 1H)
T33		δ част./млн 1,36 (t, 3H), 1,64 (m, 1H), 1,89 (m, 2H), 2,18 (m, 3H), 2,96 (q, 2H), 3,11 (m, 2H), 7,42 (m, 1H), 7,45 (m, 1H), 7,93 (t, 1H)
T34		δ част./млн 1,59 (dt, 1H), 1,83 (m, 2H), 2,13 (m, 3H), 2,41 (s, 3H), 3,04 (m, 2H), 6,89 (d, 1H), 7,19 (d, 1H)
T35		δ част./млн 1,61 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,46 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,89 (m, 2H), 8,63 (s, 1H)
T36		δ част./млн 1,28 (t, 3H), 1,58 (dt, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,84 (m, 2H), 3,05 (m, 2H), 6,89 (d, 1H), 7,20 (d, 1H)

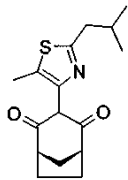
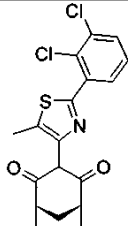
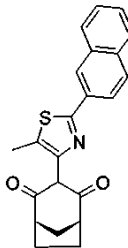
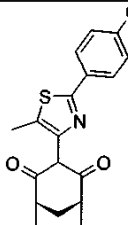
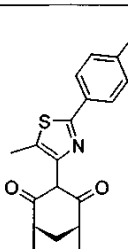
T37		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,83 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,47 (s, 3H), 2,54 (s, 3H), 3,09 (m, 2H), 7,40 (dd, 1H), 7,49 (m, 2H)
T38		δ част./млн 1,32 (t, 3H), 1,59 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,13 (m, 3H), 2,54 (s, 3H), 2,91 (q, 2H), 3,09 (m, 2H), 7,40 (dd, 1H), 7,50 (m, 2H)
T39		δ част./млн 1,32 (t, 3H), 1,59 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,87 (q, 2H), 3,06 (m, 2H), 7,89 (m, 2H), 8,64 (s, 1H)
T40		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,16 (m, 3H), 3,08 (m, 2H), 4,01 (q, 2H), 7,60 (d, 2H), 7,72 (d, 2H)
T41 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,27 (t, 3H), 1,58 (dt, 1H), 1,81 (m, 2H), 2,12 (m, 3H), 2,84 (q, 2H), 3,03 (m, 2H), 5,25 (s, 2H), 6,91 (m, 2H), 7,27 (m, 2H)

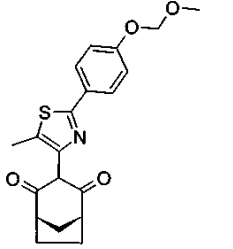
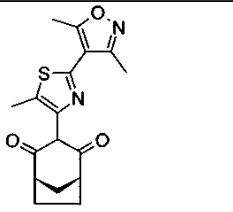
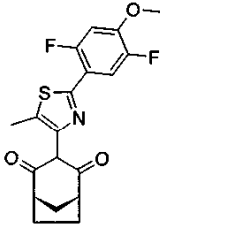
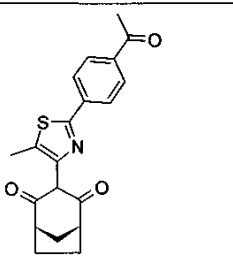
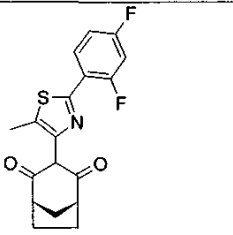
T42		δ част./млн 1,60 (dt, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,45 (s, 3H), 3,06 (m, 2H), 6,56 (t, 1H), 7,18 (m, 2H), 7,82 (m, 2H)
T43 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,8 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,42 (d 2H), 7,80 (m, 2H), 8,3 (s, 1H), 14,4 (s, 1H)
T44		δ част./млн 1,31 (t, 3H), 1,60 (dt, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,89 (m, 2H), 3,06 (m, 2H), 6,57 (t, 1H), 7,18 (m, 2H), 7,83 (m, 2H)
T45		δ част./млн 1,31 (t, 3H), 1,57 (dt, 1H), 1,80 (m, 2H), 2,12 (m, 3H), 2,37 (s, 3H), 2,91 (m, 2H), 3,03 (m, 2H), 7,05 (m, 1H), 7,10 (m, 1H)

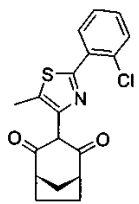
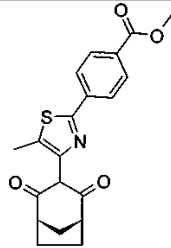
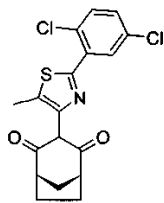
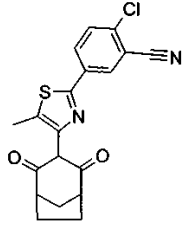
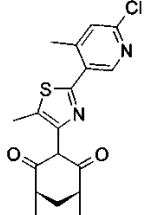
T46		δ част./млн 1,31 (t, 3H), 1,61 (dt, 1H), 1,81 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,85 (q, 2H), 3,06 (m, 2H), 7,51 (d, 1H), 7,65 (dd, 1H), 7,92 (d, 1H)
T47		δ част./млн 1,70 (m, 1H), 1,80 (d, 2H), 2,10 (s, 3H), 2,20 (m, 3H), 3,1 (m, 2H), 7,18 (s, 1H), 7,20 (m, 1H), 7,95 (m, 1H)
T48		δ част./млн 1,72 (m, 1H), 1,85 (d, 2H), 2,1 (s, 3H), 2,20 (m, 3H), 3,1 (m, 2H), 7,20 (d, 1H), 7,20 (m, 1H), 7,95 (m, 1H)
T49		δ част./млн 1,55 (m, 1H), 1,60 (m, 1H), 1,75 (m, 1H), 2,00 (m, 1H), 2,15 (m, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,40 (d, 2H), 7,70 (d, 2H), 11,0 (s, 1H)
T50 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,71 (m, 1H), 1,93 (m, 2H), 2,16 (m, 3H), 2,28 (d, 3H), 3,06 (m, 2H), 5,77 (d, 1H), 7,16 (d, 1H)

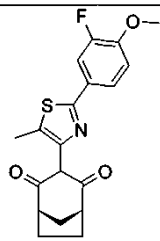
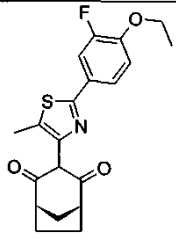
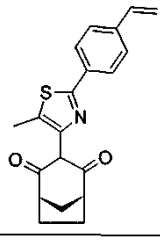
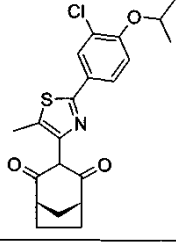
T51		δ част./млн 1,33 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,83 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,91 (q, 2H), 3,06 (m, 2H), 7,38 (dd, 1H), 7,73 (m, 2H)
T52 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,56 (m, 1H), 1,79 (m, 2H), 2,11 (m, 3H), 2,44 (s, 3H), 3,03 (q, 2H), 8,63 (s, 1H)
T53		δ част./млн 1,33 (t, 3H), 1,61 (m, 1H), 1,97 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,91 (q, 2H), 3,07 (m, 2H), 7,58 (d, 1H), 7,80 (d, 1H)
T54		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,50 (m, 1H), 1,80 (d, 2H), 2,10 (m, 3H), 2,40 (s, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,00 (m, 2H), 7,20 (d, 2H), 7,70 (d, 2H)
T55		δ част./млн 1,55 (m, 1H), 1,60 (m, 2H), 2,80 (m, 1H), 2,15 (m, 2H), 3,10 (m, 2H), 7,45 (d, 2H), 7,70 (d, 2H), 11,2 (s, 1H)

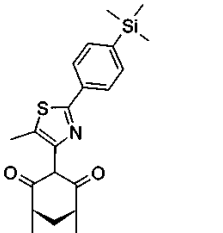
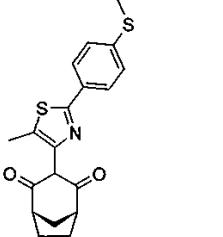
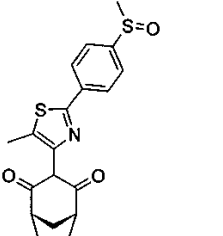
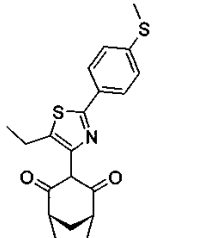
T56 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,61 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,16 (m, 3H), 2,44 (s, 3H), 3,07 (m, 2H), 7,44 (m, 3H), 7,82 (m, 2H)
T57		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,44 (s, 3H), 3,07 (m, 2H), 7,13 (m, 2H), 7,80 (m, 2H)
T58		δ част./млн 1,59 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,41 (s, 3H), 3,06 (m, 2H), 6,95 (d, 2H), 7,75 (d, 2H)
T59		δ част./млн 1,61 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,16 (m, 3H), 2,47 (s, 3H), 3,07 (m, 2H), 7,69 (d, 2H), 7,92 (d, 2H)
T60		δ част./млн 1,58 (m, 1H), 1,83 (m, 2H), 2,13 (m, 3H), 2,42 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,39 (m, 1H), 7,45 (m, 1H), 7,76 (m, 1H)

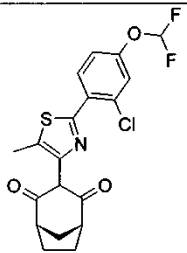
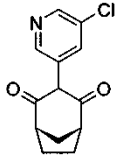
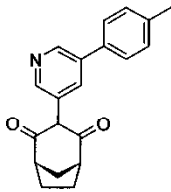
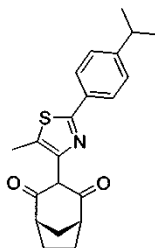
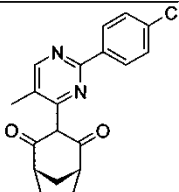
T61		δ част./млн 1,01 (d, 6H), 1,57 (m, 1H), 1,81 (m, 2H), 2,04-2,13 (m, 4H), 2,33 (s, 3H), 2,92 (d, 2H), 3,07 (m, 2H), 6,93 (s (br), 1H)
T62		δ част./млн 1,61 (m, 1H), 1,86 (m, 2H), 2,16 (m, 3H), 2,52 (s, 3H), 3,08 (m, 2H), 7,29 (m, 1H), 7,56 (m, 1H), 7,81 (m, 1H)
T63 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,62 (m, 1H), 1,87 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,48 (s, 3H), 3,08 (m, 2H), 6,40 (s (br), 1H), 7,53 (m, 2H), 7,83-7,92 (m, 4H), 8,28 (s, 1H)
T64 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,62 (m, 1H), 1,87 (m, 2H), 2,17 (m, 3H), 2,47 (s, 3H), 3,09 (m, 2H), 4,34 (s, 4H), 6,94 (d, 1H), 7,36 (m, 2H)
T65		δ част./млн 1,61 (m, 1H), 1,86 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,48 (s, 3H), 3,07 (m, 2H), 7,72 (d, 2H), 7,92 (d, 2H)

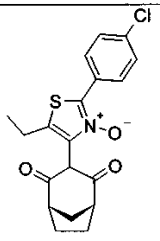
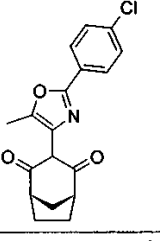
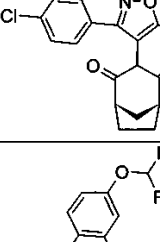
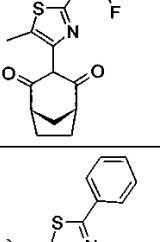
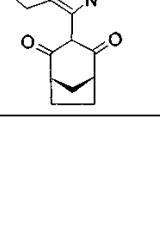
T66 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,41 (s, 3H), 3,07 (m, 2H), 3,49 (s, 3H), 5,22 (s, 2H), 7,09 (d, 2H), 7,74 (d, 2H)
T67		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,83 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,46 (s, 3H), 2,50 (s, 3H), 2,65 (s, 3H), 3,06 (m, 2H)
T68		δ част./млн 1,65 (m, 1H), 1,89 (m, 2H), 2,19 (m, 3H), 2,49 (s, 3H), 3,10 (m, 2H), 3,97 (s, 3H), 6,84 (m, 1H), 7,76 (m, 1H)
T69 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,61 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,48 (s, 3H), 2,64 (s, 3H), 3,07 (m, 2H), 7,90 (d, 2H), 8,02 (d, 2H)
T70		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,47 (s, 3H), 3,06 (m, 2H), 6,97 (m, 2H), 7,99 (m, 1H)

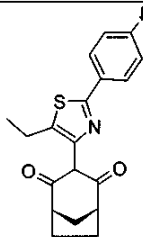
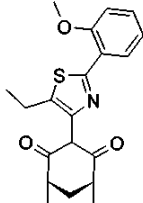
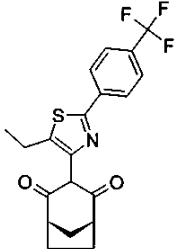
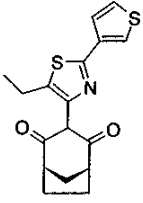
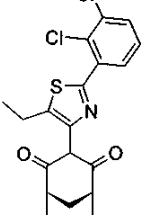
T71		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,83 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,49 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,35 (m, 2H), 7,50 (m, 1H), 7,89 (m, 1H)
T72 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,61 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,16 (m, 3H), 2,48 (s, 3H), 3,06 (m, 2H), 3,95 (s, 3H), 7,88 (d, 2H), 8,10 (d, 2H)
T73		δ част./млн 1,61 (m, 1H), 1,86 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,49 (s, 3H), 3,07 (m, 2H), 7,31 (dd, 1H), 7,43 (d, 1H), 7,92 (d, 1H)
T74		δ част./млн 1,62 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,16 (m, 3H), 2,46 (s, 3H), 3,07 (m, 2H), 7,59 (d, 1H), 7,96 (dd, 1H), 8,11 (d, 1H)
T75		δ част./млн 1,62 (m, 1H), 1,83 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,48 (s, 3H), 2,56 (s, 3H), 3,07 (m, 2H), 7,30 (s, 1H), 8,60 (s, 1H)

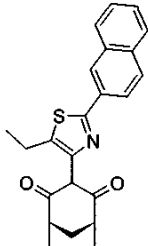
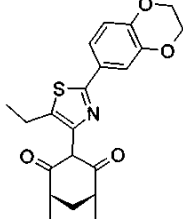
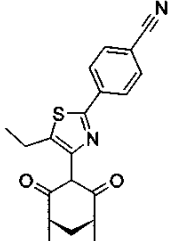
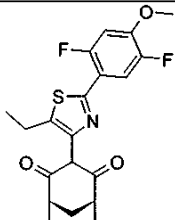
T76		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,42 (s, 3H), 3,07 (m, 2H), 3,94 (s, 3H), 7,00 (t, 1H), 7,54 (m, 2H)
T77		δ част./млн 1,48 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,43 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 4,16 (q, 3H), 6,98 (t, 1H), 7,53 (m, 2H)
T78 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,45 (s, 3H), 3,06 (m, 2H), 5,35 (d, 1H), 5,83 (d, 1H), 6,74 (dd, 1H), 7,47 (d, 2H), 7,78 (d, 2H)
T79 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,41 (d, 6H), 1,61 (m, 1H), 1,86 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,43 (s, 3H), 3,09 (m, 2H), 4,63 (септет, 1H), 6,97 (d, 1H), 7,63 (dd, 1H) 7,82 (d, 1H)

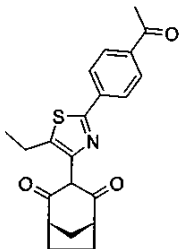
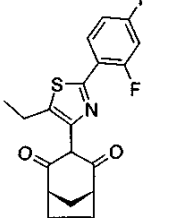
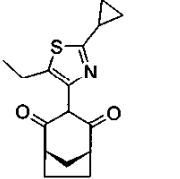
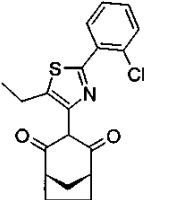
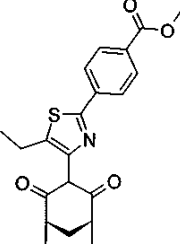
T80 (ссылочный пример)		δ част./млн 0,30 (s, 9H), 1,61 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,46 (s, 3H), 3,06 (m, 2H), 7,60 (d, 2H), 7,77 (d, 2H)
T81 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,59 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,45 (s, 3H), 2,52 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,27 (m, 2H), 7,72 (m, 2H)
T82 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,62 (m, 1 H), 1,86 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,48 (s, 3H), 2,77 (s, 3H), 3,08 (m, 2H), 7,72 (m, 2H), 7,97 (m, 2H)
T83 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,59 (dt, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,52 (s, 3H), 2,88 (q, 2H), 3,06 (m, 2H), 7,27 (m, 2H), 7,74 (m, 2H)

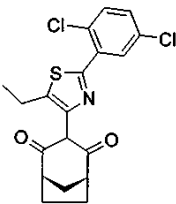
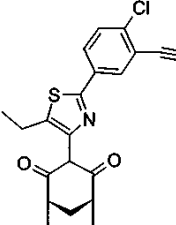
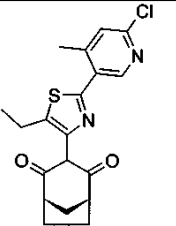
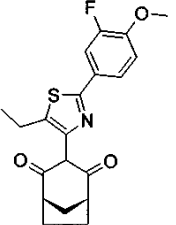
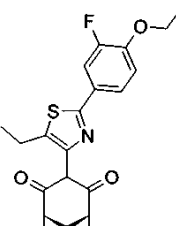
T84		δ част./млн 1,60 (dt, 1H), 1,86 (m, 1H), 2,15 (m, 3H), 2,49 (s, 3H), 3,06-3,09 (m, 2H), 6,57 (t, 1H), 7,14 (dd, 1H), 7,30 (d, 1H), 7,93 (d, 1H)
T85 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,66 (m, 1H), 1,89 (m, 2H), 2,19 (m, 3H), 3,09 (m, 2H), 7,84 (m, 1H), 8,13 (m, 1H), 8,37 (m, 1H)
T86 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,61 (m, 1H), 1,90 (m, 2H), 2,17 (m, 3H), 2,37 (s, 3H), 3,07 (m, 2H), 7,19 (m, 2H), 7,35 (m, 2H), 8,15 (m, 1H), 8,31 (m, 1H), 8,59 (m, 1H)
T87 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,27 (d, 6H), 1,58 (m, 1H), 1,84 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,45 (s, 3H), 2,95 (септет, 1H), 3,05 (q, 2H), 7,29 (d, 2H), 7,73 (d, 2H)
T88		δ част./млн 1,66 (dt, 1H), 1,87 (m, 2H), 2,19 (m, 3H), 2,24 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,51 (m, 2H), 8,20 (m, 2H), 8,57 (s, 1H)

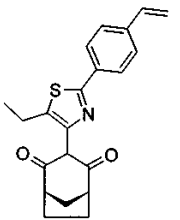
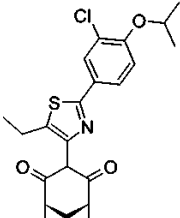
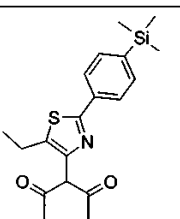
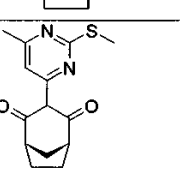
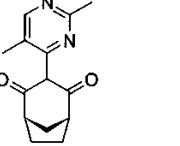
T89		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,90 (m, 3H), 2,05 (m, 3H), 3,00 (q, 2H), 3,30 (m 2H), 7,40 (d, 2H), 7,70 (d, 2H)
T90		δ част./млн 1,57 (m, 1H), 1,82 (m, 2H), 2,10-2,30 (m, 3H), 2,94 (t, 1H), 3,30 (s, 3H), 3,42 (t, 1H), 7,54 (d, 2H), 7,94 (d, 2H)
T91 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,90 (d, 2H), 2,20 (s, 3H), 3,00 (s, 2H), 3,56 (d, 2H), 3,63 (d, 2H), 7,30 (d, 2H), 7,40 (d, 2H)
T92		δ част./млн 1,60 (m, 1H), 1,89 (m, 1H), 2,15 (m, 3H), 2,47 (s, 3H), 3,06 (m, 2H), 6,51 (t, 1H), 7,01 (m, 2H), 8,00 (t, 1H)
T93 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,9 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,40 (m, 3H), 7,80 (m, 2H)

T94		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,89 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,20 (m, 2H), 7,80 (m, 2H)
T95		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 4,00 (s, 3H), 7,10 (m, 2H), 7,45 (m, 1H), 8,00 (m, 1H)
T96		δ част./млн 1,32 (t, 3H), 1,62 (m, 1H), 1,90 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,10 (m, 2H), 7,7 (d, 2H), 7,95 (d, 2H)
T97		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,40 (m, 1H), 7,5 (m, 1H), 7,80 (m, 1H)
T98		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,30 (m, 1H), 7,50 (m, 1H), 7,80 (m, 1H)

T99 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H) 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,50 (m, 2H), 7,80 (m, 4H), 8,30 (s, 1H)
T100 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 4,30 (m, 4H), 6,90 (m, 1H), 7,30 (m, 2H)
T101		δ част./млн 1,40 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,80 (d, 2H), 8,00 (d, 2H)
T102		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 3,95 (s, 3H), 6,80 (m, 1H), 7,70 (m, 1H)

T103 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,40 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,60 (s, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,90 (d, 2H), 8,10 (d, 2H)
T104		δ част./млн 1,35 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,90 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,10 (m, 2H), 7,00 (m, 2H), 8,0 (m, 1H)
T105		δ част./млн 1,10 (m, 2H), 1,20 (d, 2H), 1,30 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,40 (m, 1H), 2,80 (q, 2H), 3,05 (m, 2H)
T106		δ част./млн 1,40 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,80 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,40 (m, 2H), 7,55 (m, 1H), 7,95 (m, 1H)
T107 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,35 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,80 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 4,00 (s, 3H), 7,90 (d, 2H), 8,10 (d, 2H)

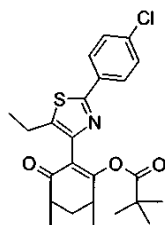
T108		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,10 (m, 2H), 7,30 (d, 1H), 7,4 (d, 1H), 7,90 (d, 1H)
T109		δ част./млн 1,40 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,60 (m, 1H), 7,90 (m, 1H), 8,10 (m, 1H)
T110		δ част./млн 1,40 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,80 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,70 (s, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,30 (s, 1H), 8,60 (s, 1H)
T111		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,85 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 3,90 (s, 3H), 7,00 (m, 1H), 7,6 (m, 2H)
T112		δ част./млн 1,35 (t, 3H), 1,50 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,10 (m, 2H), 4,20 (q, 2H), 7,00 (t, 1H), 7,70 (m, 2H)

T113 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,35 (t, 3H), 1,65 (m, 1H), 1,80 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,10 (m, 2H), 5,40 (d, 1H), 5,90 (d, 1H), 6,80 (m, 1H), 7,50 (d, 2H), 7,80 (d, 2H)
T114		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,40 (s, 6H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,10 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 4,60 (m, 1H), 6,90 (d, 1H), 7,60 (d, 1H), 7,80 (s, 1H)
T115 (ссылочный пример)		δ част./млн 0,30 (s, 9H), 1,30 (t, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,10 (m, 3H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 2H), 7,60 (d, 2H), 7,80 (d, 2H)
T116 (ссылочный пример)		(CD ₃ OD) δ част./млн 1,66 (dt, 1H), 1,76 (ddd, 2H), 2,13 (m, 3H), 2,45 (s, 3H), 2,68 (s, 3H), 2,92 (dd, 2H), 8,34 (s, 1H)
T117		δ част./млн 1,63 (dt, 1H), 1,73 (m, 2H), 2,14 (m, 6H), 2,68 (s, 3H), 2,99 (dd, 2H), 8,46 (s, 1H)

T118		δ част./млн 1,68 (dt, 1H), 1,89 (m, 2H), 2,20 (m, 3H), 2,79 (s, 3H), 3,11 (m, 2H), 7,35 (d, 2H), 7,53 (d, 2H), 8,13 (d, 1H), 8,62 (s, 1H)
T119 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,70 (m, 1H), 1,90 (m, 2H), 2,14 (m, 3H), 2,63 (s, 3H), 3,10 (m, 2H), 7,37 (m, 2H), 7,80 (d, 1H), 8,68 (d, 1H)
T120		δ част./млн 1,15 (s, 3H), 1,55 (s, 3H), 2,30 (d, 1H), 2,55 (s, 3H), 2,72 (d, 1H), 2,88 (m, 1H), 2,92 (m, 1H), 7,40 (d, 2H), 7,70 (d, 2H)
T121		δ част./млн 1,18 (s, 3H), 1,57 (s, 3H), 2,30 (d, 1H), 2,55 (s, 3H), 2,72 (d, 1H), 2,88 (m, 1H), 2,92 (m, 1H), 7,58 (d, 2H), 7,68 (d, 2H)

Пример 7.

Получение 3-[2-(4-хлорфенил)-5-этилтиазол-4-ил]-4-оксобицикло[3.2.1]окт-2-ен-2-илового эфира 2,2-диметилпропионовой кислоты

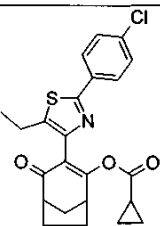
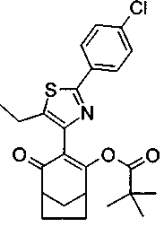
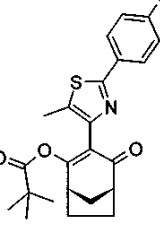
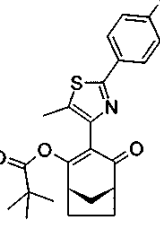
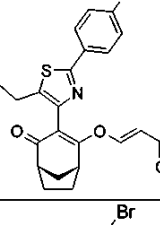
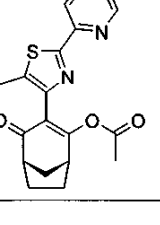


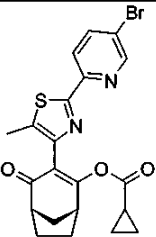
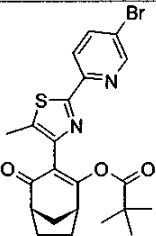
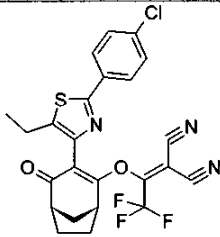
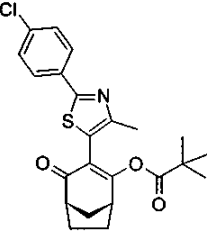
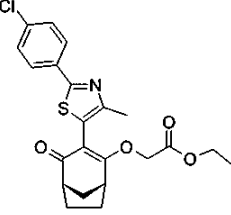
К раствору 3-[2-(4-хлорфенил)-5-этилтиазол-4-ил]бицикло[3.2.1]октан-2,4-диона (100 мг, 0,28 ммоль) в дихлорметане (5 мл) и триэтилаmine (140 мкл, 1 ммоль) при комнатной температуре добавляют пивалоилхлорид (123 мкл, 1 ммоль). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение ночи. К неочищенной реакционной смеси добавляют силикагель, растворитель выпаривают при пониженном давлении, остаток очищают с помощью флэш-хроматографии на силикагеле и получают 3-[2-(4-хлорфенил)-5-этилтиазол-4-ил]-4-оксобицикло[3.2.1]окт-2-ен-2-иловый эфир 2,2-диметилпропионовой кислоты (101 мг).

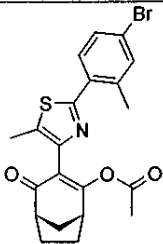
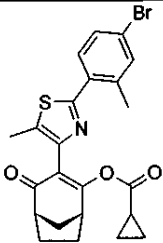
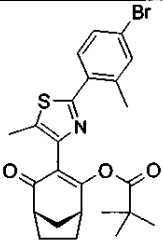
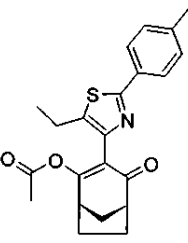
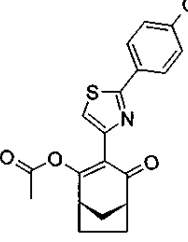
Дополнительные соединения, приведенные ниже в табл. P1, получают по сходным методикам с использованием соответствующих исходных веществ.

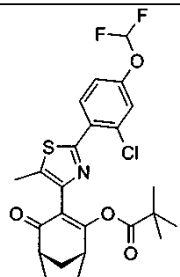
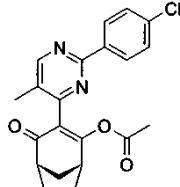
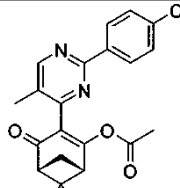
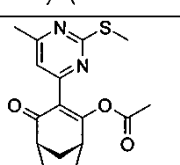
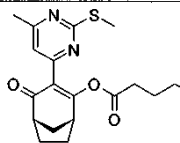
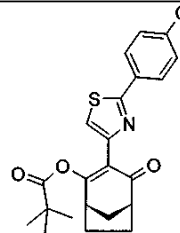
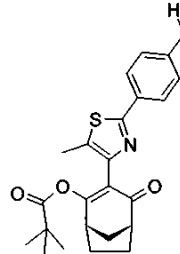
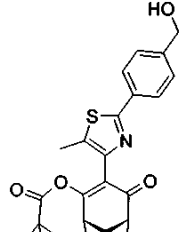
В случае, если в протонном спектре ЯМР наблюдается более чем один таутомер или поворотный конформер, приведенные ниже характеристики относятся к смеси изомеров или конформеров.

Таблица P1

Номер соединения	Структура	¹ H ЯМР (CDCl ₃ , если не указано иное) и другие физические характеристики
P1		δ част./млн 0,81 (m, 3H), 0,94 (m, 1H), 1,25 (t, 3H), 1,56 (m, 1H), 1,73 (m, 1H), 1,81 (m, 1H), 2,07 (m, 1H), 2,21 (m, 2H), 2,42 (d, 1H), 2,56 (m, 2H), 3,15-3,08 (m, 2H), 7,35 (m, 2H), 7,81 (m, 2H)
P2		δ част./млн 1,02 (s, 9H), 1,24 (t, 3H), 1,73 (m, 1H), 1,82 (m, 1H), 2,07 (m, 1H), 2,24 (m, 2H), 2,45 (m, 1H), 2,57 (q, 2H), 3,03 (m, 1H), 3,14 (m, 1H), 7,36 (m, 2H), 7,77 (m, 2H)
P3		δ част./млн 1,05 (s, 9H), 1,60 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,45 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,50 (d, 1H), 7,60 (d, 1H), 7,89 (s, 1H)
P4		δ част./млн 1,05 (s, 9H), 1,72 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,30 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,50 (d, 1H), 7,90 (d, 1H), 8,15 (s, 1H)
P5 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,10 (t, 3H), 1,30 (t, 3H), 1,80 (dt, 1H), 1,91 (m, 1H), 2,07 (m, 1H), 2,18-2,38 (m, 3H), 2,59 (q, 2H), 3,20 (m, 2H), 4,01 (m, 2H), 5,47 (d, 1H), 7,36 (d, 1H), 7,40 (d, 2H), 7,83 (d, 2H)
P6		δ част./млн 1,74 (m, 1H), 1,82 (m, 1H), 2,01 (s, 3H), 2,08 (m, 1H), 2,15-2,30 (m, 5H), 2,43 (d, 1H), 3,09 (t, 1H), 3,15 (t, 1H), 7,84 (dd, 1H), 7,98 (d, 1H), 8,60 (d, 1H)

P7		δ част./млн 0,77-1,00 (m, 4H), 1,43 (m, 1H) 1,73 (dt, 1H), 1,82 (m, 1H), 2,08 (m, 1H), 2,15-2,30 (m, 5H), 2,41 (d, 1H), 3,10 (t, 1H), 3,15 (t, 1H), 7,84 (dd, 1H), 8,01 (d, 1H), 8,60 (d, 1H)
P8		δ част./млн 1,03 (m, 9H), 1,74 (m, 1H), 1,82 (m, 1H), 2,08 (m, 1H), 2,15-2,30 (m, 5H), 2,43 (d, 1H), 3,09 (t, 1H), 3,15 (t, 1H), 7,84 (dd, 1H), 7,98 (d, 1H), 8,60 (d, 1H)
P9 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,33 (t, 3H), 1,63 (m, 1H), 1,86 (m, 2H), 2,17 (m, 2H), 2,45 (m, 1H), 2,84 (q, 2H), 3,08 (m, 2H), 7,47 (d, 2H), 7,77 (d, 2H)
P10		δ част./млн 1,10 (s, 9H), 1,72 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,30 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,40 (d, 2H), 7,80 (d, 2H)
P11(ссылочный пример)		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,72 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,30 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 4,20 (q, 2H), 4,60 (s, 2H), 7,38 (d, 2H), 7,80 (d, 2H)

P12		δ част./млн 1,72 (m, 1H), 1,81 (m, 1H), 2,02 (s, 3H), 2,07 (m, 1H), 2,15-2,30 (m, 5H), 2,42 (d, 1H), 2,51 (s, 3H), 3,07 (t, 1H), 3,14 (t, 1H), 7,34 (dd, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,51 (d, 1H)
P13		δ част./млн 0,8-1,0 (m, 4H), 1,59 (m, 1H), 1,73 (m, 1H), 1,82 (m, 1H), 2,07 (m, 1H), 2,15-2,30 (m, 5H), 2,40 (d, 1H), 2,53 (s, 3H), 3,09 (t, 1H), 3,14 (t, 1H), 7,34 (dd, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,51 (d, 1H)
P14		δ част./млн 1,05 (s, 9H), 1,74 (m, 1H), 1,84 (m, 1H), 2,08 (m, 1H), 2,15-2,30 (m, 5H), 2,44 (d, 1H), 2,51 (s, 3H), 3,03 (t, 1H), 3,14 (t, 1H), 7,34 (dd, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,52 (d, 1H)
P15		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,33 (s, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,82 (m, 1H), 2,20 (m, 1H), 2,24 (m, 2H), 2,40 (s, 3H), 2,45 (m, 1H), 2,9 (q, 2H), 3,05 (m, 1H), 3,14 (m, 1H), 7,20 (m, 2H), 7,70 (m, 2H)
P16 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,30 (t, 3H), 1,33 (s, 3H), 1,60 (m, 1H), 1,82 (m, 1H), 2,20 (m, 1H), 2,24 (m, 2H), 2,45 (m, 1H), 2,90 (q, 2H), 3,05 (m, 1H), 3,14 (m, 1H), 7,40 (m, 2H), 7,80 (m, 2H), 8,3 (s, 1H)

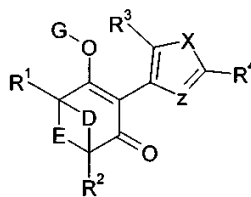
P17		δ част./млн 1,03 (s, 9H), 1,57 (m, 1H), 1,74 (m, 1H), 1,84 (m, 1H), 2,08 (m, 1H), 2,21-2,31 (m, 1H), 2,45 (m, 1H), 3,02 (m, 1H), 3,16 (m, 1H), 6,54 (t, 1H), 7,07 (dd, 1H), 7,23 (d, 1H), 8,18 (d, 1H)
P18		δ част./млн 1,75-1,96 (m, 5H), 2,05-2,56 (m, 7H), 3,15 (m, 2H), 7,42 (d, 2H), 8,33 (d, 2H), 8,58 (s, 1H)
P19		δ част./млн 1,56 (s, 3H), 1,62 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 2,17-2,30 (m, 4H), 2,84 (dt, 2H), 3,04 (m, 1H), 7,42 (d, 2H), 8,33 (d, 2H), 8,58 (s, 1H)
P20 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,57 (s, 3H), 1,62 (m, 1H), 1,77 (m, 1H), 1,87 (m, 1H), 2,46 (s, 3H), 2,66 (s, 3H), 2,98 (m, 2H), 8,40 (s, 1H)
P21 (ссылочный пример)		δ част./млн 0,88 (t, 3H), 1,25 (m, 4H), 1,52-1,63 (m, 5H), 1,17 (m, 1H), 1,79 (m, 1H), 2,03-2,23 (m, 3H), 2,36 (m, 2H), 2,45 (s, 3H), 2,51 (s, 3H), 3,03 (m, 1H), 3,14 (m, 1H), 6,81 (s, 1H)
P22 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,10 (s, 9H), 1,72 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,40 (d, 2H), 7,80 (d, 2H), 8,4 (s, 1H)
P23 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,10 (s, 9H), 1,72 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,30 (s, 3H), 3,05 (m, 1H), 3,15 (m, 1H), 7,90 (d, 2H), 8,0 (d, 2H), 10,0 (s, 1H)
P24 (ссылочный пример)		δ част./млн 1,10 (s, 9H), 1,72 (m, 1H), 1,85 (m, 2H), 2,00 (m, 2H), 2,15 (m, 3H), 2,30 (s, 3H), 3,05 (m, 2H), 7,40 (d, 2H), 7,80 (d, 2H)

Конкретные примеры соединений, предлагаемых в настоящем изобретении, включают соединения,

подробно описанные в табл. 1-204.

Таблица 1.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-1



Т-1

где X обозначает S, Z обозначает C-H, D обозначает CH₂, E обозначает CH₂, G обозначает водород, R¹ и R² обозначают водород и R³ и R⁴ являются такими, как определено ниже:

Номер соединения	R ³	R ⁴
1.001 (ссылочное соединение)	CH ₃	H
1.002	CH ₃	CH ₃
1.003	CH ₃	CH ₃ CH ₂
1.004	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH
1.005	CH ₃	(CH ₃) ₃ C
1.006 (ссылочное соединение)	CH ₃ CH ₂	H
1.007	CH ₃ CH ₂	CH ₃
1.008	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂
1.009	CH ₃ CH ₂	(CH ₃) ₂ CH
1.010	CH ₃ CH ₂	(CH ₃) ₃ C
1.011	CH ₃	Фенил
1.012	CH ₃	2-фторфенил
1.013	CH ₃	3-фторфенил
1.014	CH ₃	4-фторфенил
1.015	CH ₃	2-хлорфенил
1.016	CH ₃	3-хлорфенил
1.017	CH ₃	4-хлорфенил
1.018	CH ₃	2-бромфенил
1.019	CH ₃	3-бромфенил
1.020	CH ₃	4-бромфенил
1.021	CH ₃	2-йодфенил
1.022	CH ₃	3-йодфенил
1.023	CH ₃	4-йодфенил
1.024	CH ₃	2-метилфенил
1.025	CH ₃	3-метилфенил
1.026	CH ₃	4-метилфенил

1.027	CH ₃	2-цианофенил
1.028	CH ₃	3-цианофенил
1.029	CH ₃	4-цианофенил
1.030	CH ₃	2-метоксифенил
1.031	CH ₃	3-метоксифенил
1.032	CH ₃	4-метоксифенил
1.033	CH ₃	2-трифторметилфенил
1.034	CH ₃	3-трифторметилфенил
1.035	CH ₃	4-трифторметилфенил
1.036	CH ₃	4-трифторметоксифенил
1.037	CH ₃	4-дифторметоксифенил
1.038 (ссылочное соединение)	CH ₃	4-метилтиофенил
1.039 (ссылочное соединение)	CH ₃	4-метилсульфинилфенил
1.040 (ссылочное соединение)	CH ₃	4-метилсульфонилфенил
1.041 (ссылочное соединение)	CH ₃	4-трифторметилтиофенил
1.042 (ссылочное соединение)	CH ₃	4-трифторметилсульфинилфенил
1.043 (ссылочное соединение)	CH ₃	4-трифторметилсульфонилфенил
1.044	CH ₃	2,3-дифторфенил
1.045	CH ₃	2,4-дифторфенил
1.046	CH ₃	2,5-дифторфенил
1.047	CH ₃	2,6-дифторфенил
1.048	CH ₃	3,4-дифторфенил
1.049	CH ₃	3,5-дифторфенил
1.050	CH ₃	2,3-дихлорфенил
1.051	CH ₃	2,4-дихлорфенил
1.052	CH ₃	2,5-дихлорфенил
1.053	CH ₃	2,6-дихлорфенил
1.054	CH ₃	3,4-дихлорфенил
1.055	CH ₃	3,5-дихлорфенил
1.056	CH ₃	4-бром-2-фторфенил
1.057	CH ₃	4-бром-3-фторфенил
1.058	CH ₃	4-бром-2-хлорфенил
1.059	CH ₃	4-бром-3-хлорфенил
1.060	CH ₃	4-хлор-2-цианофенил
1.061	CH ₃	4-хлор-3-цианофенил
1.062	CH ₃	4-хлор-2-фторфенил
1.063	CH ₃	4-хлор-3-фторфенил

1.064	CH ₃	4-хлор-2-метоксифенил
1.065	CH ₃	4-хлор-3-метоксифенил
1.066	CH ₃	4-хлор-2-метилфенил
1.067	CH ₃	4-хлор-3-метилфенил
1.068	CH ₃	4-хлор-2-трифторметилфенил
1.069	CH ₃	4-хлор-3-трифторметилфенил
1.070	CH ₃	2-хлор-4-метоксифенил
1.071	CH ₃	3-хлор-4-метоксифенил
1.072	CH ₃	2-хлор-4-метилфенил
1.073	CH ₃	3-хлор-4-метилфенил
1.074	CH ₃	2-фтор-4-метоксифенил
1.075	CH ₃	3-фтор-4-метоксифенил
1.076	CH ₃	2-фтор-4-метилфенил
1.077	CH ₃	2-фтор-4-метилфенил
1.078	CH ₃	2-фтор-4-трифторметилфенил
1.079	CH ₃	3-фтор-4-трифторметилфенил
1.080	CH ₃	2-хлорпиридин-5-ил
1.081	CH ₃	3-хлорпиридинил-5-ил
1.082	CH ₃	2-метоксипиридин-5-ил
1.083	CH ₃	3-метоксипиридинил-5-ил
1.084	CH ₃	2-метилпиридин-5-ил
1.085	CH ₃	3-метилпиримидинил-5-ил
1.086	CH ₃	2-трифторметилпиридин-5-ил
1.087	CH ₃	3-трифторметилпиридин-5-ил
1.088	CH ₃	2,6-дихлорпиридин-3-ил
1.089	CH ₃	4-хлорпиразол-1-ил
1.090 (ссылочное соединение)	CH ₃	2-тиофенил
1.091	CH ₃	5-хлортиофен-2-ил
1.092	CH ₃	5-бромтиофен-2-ил
1.093 (ссылочное соединение)	CH ₃	3-тиофенил
1.094	CH ₃	5-хлортиофен-3-ил
1.095	CH ₃	5-бромтиофен-3-ил
1.096	CH ₃ CH ₂	фенил
1.097	CH ₃ CH ₂	2-фторфенил
1.098	CH ₃ CH ₂	3-фторфенил
1.099	CH ₃ CH ₂	4-фторфенил
1.100	CH ₃ CH ₂	2-хлорфенил
1.101	CH ₃ CH ₂	3-хлорфенил
1.102	CH ₃ CH ₂	4-хлорфенил

1.103	CH_3CH_2	2-бромфенил
1.104	CH_3CH_2	3-бромфенил
1.105	CH_3CH_2	4-бромфенил
1.106	CH_3CH_2	2-йодфенил
1.107	CH_3CH_2	3-йодфенил
1.108	CH_3CH_2	4-йодфенил
1.109	CH_3CH_2	2-метилфенил
1.110	CH_3CH_2	3-метилфенил
1.111	CH_3CH_2	4-метилфенил
1.112	CH_3CH_2	2-цианофенил
1.113	CH_3CH_2	3-цианофенил
1.114	CH_3CH_2	4-цианофенил
1.115	CH_3CH_2	2-метоксифенил
1.116	CH_3CH_2	3-метоксифенил
1.117	CH_3CH_2	4-метоксифенил
1.118	CH_3CH_2	2-трифторметилфенил
1.119	CH_3CH_2	3-трифторметилфенил
1.120	CH_3CH_2	4-трифторметилфенил
1.121	CH_3CH_2	4-трифторметоксифенил
1.122	CH_3CH_2	4-дифторметоксифенил
1.123 (ссылочное соединение)	CH_3CH_2	4-метилтиофенил
1.124 (ссылочное соединение)	CH_3CH_2	4-метилсульфинилфенил
1.125 (ссылочное соединение)	CH_3CH_2	4-метилсульфонилфенил
1.126 (ссылочное соединение)	CH_3CH_2	4-трифторметилтиофенил
1.127 (ссылочное соединение)	CH_3CH_2	4-трифторметилсульфинилфенил
1.128 (ссылочное соединение)	CH_3CH_2	4-трифторметилсульфонилфенил
1.129	CH_3CH_2	2,3-дифторфенил
1.130	CH_3CH_2	2,4-дифторфенил
1.131	CH_3CH_2	2,5-дифторфенил
1.132	CH_3CH_2	2,6-дифторфенил
1.133	CH_3CH_2	3,4-дифторфенил
1.134	CH_3CH_2	3,5-дифторфенил
1.135	CH_3CH_2	2,3-дихлорфенил
1.136	CH_3CH_2	2,4-дихлорфенил
1.137	CH_3CH_2	2,5-дихлорфенил
1.138	CH_3CH_2	2,6-дихлорфенил
1.139	CH_3CH_2	3,4-дихлорфенил

1.140	CH ₃ CH ₂	3,5-дихлорфенил
1.141	CH ₃ CH ₂	4-бром-2-фторфенил
1.142	CH ₃ CH ₂	4-бром-3-фторфенил
1.143	CH ₃ CH ₂	4-бром-2-хлорфенил
1.144	CH ₃ CH ₂	4-бром-3-хлорфенил
1.145	CH ₃ CH ₂	4-хлор-2-цианофенил
1.146	CH ₃ CH ₂	4-хлор-3-цианофенил
1.147	CH ₃ CH ₂	4-хлор-2-фторфенил
1.148	CH ₃ CH ₂	4-хлор-3-фторфенил
1.149	CH ₃ CH ₂	4-хлор-2-метоксифенил
1.150	CH ₃ CH ₂	4-хлор-3-метоксифенил
1.151	CH ₃ CH ₂	4-хлор-2-метилфенил
1.152	CH ₃ CH ₂	4-хлор-3-метилфенил
1.153	CH ₃ CH ₂	4-хлор-2-трифторметилфенил
1.154	CH ₃ CH ₂	4-хлор-3-трифторметилфенил
1.155	CH ₃ CH ₂	2-хлор-4-метоксифенил
1.156	CH ₃ CH ₂	3-хлор-4-метоксифенил
1.157	CH ₃ CH ₂	2-хлор-4-метилфенил
1.158	CH ₃ CH ₂	3-хлор-4-метилфенил
1.159	CH ₃ CH ₂	2-фтор-4-метоксифенил
1.160	CH ₃ CH ₂	3-фтор-4-метоксифенил
1.161	CH ₃ CH ₂	2-фтор-4-метилфенил
1.162	CH ₃ CH ₂	3-фтор-4-метилфенил
1.163	CH ₃ CH ₂	2-фтор-4-трифторметилфенил
1.164	CH ₃ CH ₂	3-фтор-4-трифторметилфенил
1.165	CH ₃ CH ₂	2-хлорпиридин-5-ил
1.166	CH ₃ CH ₂	3-хлорпиридинил-5-ил
1.167	CH ₃ CH ₂	2-метоксипиридин-5-ил
1.168	CH ₃ CH ₂	3-метоксипиридинил-5-ил
1.169	CH ₃ CH ₂	2-метилпиридин-5-ил
1.170	CH ₃ CH ₂	3-метилпиримидинил-5-ил
1.171	CH ₃ CH ₂	2-трифторметилпиридин-5-ил
1.172	CH ₃ CH ₂	3-трифторметилпиридин-5-ил
1.173	CH ₃ CH ₂	2,6-дихлорпиридин-3-ил
1.174	CH ₃ CH ₂	4-хлорпиразол-1-ил
1.175 (ссылочное соединение)	CH ₃ CH ₂	2-тиофенил
1.176	CH ₃ CH ₂	5-хлортиофен-2-ил
1.177	CH ₃ CH ₂	5-бромтиофен-2-ил
1.178 (ссылочное соединение)	CH ₃ CH ₂	3-тиофенил
1.179	CH ₃ CH ₂	5-хлортиофен-3-ил
1.180	CH ₃ CH ₂	5-бромтиофен-3-ил

Таблица 2.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-1, где Х обозначает S, Z обозначает С-Н, D обозначает CH₂, E обозначает CH(CH₃), G обозначает водород, R¹ и R² обозначают водород и R³ и R⁴ являются такими, как определено в табл. 1.

Таблица 3.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-1, где Х обозначает S, Z обозначает С-Н, D обозначает CH₂, E обозначает C(CH₃)₂, G обозначает водород, R¹ и R² обозначают водород и R³ и R⁴ являются такими, как определено в табл. 1.

Таблица 4.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-1, где Х обозначает S, Z обозначает С-Н, D обозначает CH₂, E обозначает CH₂, G обозначает водород, R¹ обозначает водород, R² обозначает метил и R³ и R⁴ являются такими, как определено в табл. 1.

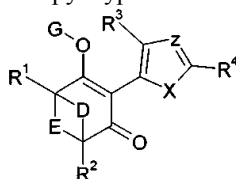
Таблица 5.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-1, где Х обозначает S, Z обозначает С-Н, D обозначает CH₂, E обозначает CH₂, G обозначает водород, R¹ и R² обозначают метил и R³ и R⁴ являются такими, как определено в табл. 1.

Таблица 6.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-1, где Х обозначает S, Z обозначает С-Н, D обозначает CH₂, E обозначает -CH=CH-, G обозначает водород, R¹ и R² обозначают водород и R³ и R⁴ являются такими, как определено в табл. 1.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-2



- 67 -

D обозначает CH_2 , E обозначает $-\text{CH}=\text{CH}-$, G обозначает водород, R^1 обозначает водород, R^2 обозначает метил и R^3 и R^4 являются такими, как определено в табл. 1.

Таблица 198.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-2, где X обозначает O, Z обозначает N, D обозначает CH_2 , E обозначает $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G обозначает водород, R^1 обозначает водород, R^2 обозначает метил и R^3 и R^4 являются такими, как определено в табл. 1.

Таблица 199.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-2, где X обозначает O, Z обозначает N, D обозначает CH_2 , E обозначает $-\text{CH}=\text{CH}-$, G обозначает водород, R^1 и R^2 обозначают метил и R^3 и R^4 являются такими, как определено в табл. 1.

Таблица 200.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-2, где X обозначает O, Z обозначает N, D обозначает CH_2 , E обозначает $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G обозначает водород, R^1 и R^2 обозначают метил и R^3 и R^4 являются такими, как определено в табл. 1.

Таблица 201.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-2, где X обозначает O, Z обозначает N, D обозначает $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E обозначает $-\text{CH}=\text{CH}-$, G обозначает водород, R^1 обозначает метил, R^2 обозначает водород и R^3 и R^4 являются такими, как определено в табл. 1.

Таблица 202.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-2, где X обозначает O, Z обозначает N, D обозначает $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E обозначает $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G обозначает водород, R^1 обозначает метил, R^2 обозначает водород и R^3 и R^4 являются такими, как определено в табл. 1.

Таблица 203.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-2, где X обозначает O, Z обозначает N, D обозначает $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, E обозначает $-\text{CH}=\text{CH}-$, G обозначает водород, R^1 и R^2 обозначают водород и R^3 и R^4 являются такими, как определено в табл. 1.

Таблица 204.

Эта таблица включает 180 соединений структурного типа Т-2, где X обозначает O, Z обозначает N, D обозначает $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, E обозначает $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, G обозначает водород, R^1 и R^2 обозначают водород и R^3 и R^4 являются такими, как определено в табл. 1.

Биологические примеры.

Пример А.

Семена разных сортов исследуемых видов высевали в горшки в стандартную почву. После выращивания в течение 1 дня (довсходовое исследование) или после выращивания в течение 10 дней (послевсходовое исследование) в теплице при регулируемых условиях растения опрыскивали водным раствором для опрыскивания, приготовленным из препарата технического активного ингредиента в растворе в 0,6 мл ацетона и 45 мл раствора для препарата, содержащего 10,6% Emulsogen EL (регистрационный № 61791-12-6), 42,2% N-метилпирролидона, 42,2% монометилового эфира дипропиленгликоля (регистрационный № 34590-94-8) и 0,2% X-77 (регистрационный № 11097-66-8). Затем исследуемые растения выращивали в теплице при оптимальных условиях, через 14 или 15 дней для послевсходового исследования и 19 или 20 дней для довсходового исследования проводили оценку (100 = полное повреждение растения; 0 = отсутствие повреждения растения).

Исследуемые растения.

Alopecurus myosuroides (ALOMY), *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium perenne* (LOLPE), *Setaria faberi* (SETFA), *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG)

Довсходовая активность.

Номер соединения	Норма расхода г/га	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T1	250	60	20	80	70	60	60
T15	250	90	-	100	100	100	100
T16	250	10	20	20	80	80	70
T17	250	100	100	100	100	100	100
T18	250	0	0	0	20	30	20
T19	250	100	100	100	100	100	100
T23	250	30	50	0	0	0	0

Послевсходовая активность.

Номер соединения	Норма расхода г/га	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	DIGSA	ECHCG
T1	125	70	70	30	90	80	100
T15	125	90	90	50	100	100	70
T16	125	20	40	20	60	70	50
T17	125	70	50	40	80	80	90
T18	125	40	30	20	60	60	50
T19	125	100	100	80	100	100	100
T23	125	80	70	70	100	90	90

Пример В.

Семена разных сортов исследуемых видов высевали в горшки в стандартную почву. После выращивания в течение 1 дня (довсходовое исследование) или после выращивания в течение 8 дней (послевсходовое исследование) в теплице при регулируемых условиях (при 24/16°C, день/ночь; 14 ч освещение; влажность 65%) растения опрыскивали водным раствором для опрыскивания, приготовленным из препарата технического активного ингредиента в растворе ацетон/вода (50:50), содержащем 0,5% Tween 20 (полиоксиэтиленсорбитанмонолаурат, регистрационный № CAS 9005-64-5). Затем исследуемые растения выращивали в теплице при оптимальных условиях (при 24/16°C, день/ночь; 14 ч освещение; влажность 65 %) и поливали два раза в день. Через 13 дней для довсходового и послевсходового исследования проводили оценку (100 = полное повреждение растения; 0 = отсутствие повреждения растения).

Исследуемые растения.

Alopecurus myosuroides (ALOMY), *Avena fatua* (AVEFA), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Solarium nigrum* (SOLNI) and *Amaranthus retroflexus* (AMARE)

Довсходовая активность.

Номер соединения	Норма расхода г/га	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
T2	250	0	50	0	0	0
T3	250	0	90	60	80	0
T4	250	0	30	50	60	0
T5	250	0	90	50	80	0
T9	250	0	50	30	50	0
T10	250	0	20	20	60	0
T11	250	0	0	40	70	0
T13	250	0	100	90	100	40
T14	1000	0	70	30	90	80
T20	250	0	40	50	70	0
T22	250	20	100	70	80	20
T26	250	0	100	90	100	60
T27	250	0	100	90	100	90
T28	250	0	100	80	100	90
T29	250	20	100	90	100	90
T30	250	20	100	90	100	100
T32	250	0	100	90	100	80

T33	250	0	100	90	100	50
T34	250	0	20	20	20	0
T35	250	0	100	30	90	0
T36	250	0	70	60	60	20
T37	250	0	90	30	60	30
T38	250	0	100	60	70	50
T39	250	0	90	90	100	0
T40	250	0	100	100	100	100
T41	250	0	40	80	100	0
T42	250	0	100	100	100	0
T44	250	0	100	90	100	60
T45	250	0	100	90	100	30
T46	250	0	90	60	100	30
T49	250	0	100	100	100	100
T51	250	0	100	80	100	20
T53	250	0	100	90	100	80
T54	250	0	60	90	100	70
T55	250	0	100	100	100	100
T56	250	0	0	0	40	0
T57	250	0	90	60	90	20
T58	250	0	60	60	100	60
T59	250	0	100	80	90	70
T63	250	0	90	90	100	90
T64	250	0	0	20	0	0
T65	250	20	100	50	100	20
T66	250	0	30	10	30	0
T68	250	0	80	60	0	70
T70	250	100	100	70	60	30
T73	250	0	0	0	0	50
T74	250	100	40	30	20	0
T75	250	0	90	0	40	20
T76	250	0	70	0	50	0
T77	250	50	0	0	0	0
T78	250	0	0	0	0	90
T81	250	0	100	50	100	40
T82	250	0	80	0	40	0
T83	250	0	90	50	100	0
T84	250	0	100	70	100	40
T85	250	30	0	0	0	0
T87	250	20	60	20	60	50
T88	250	0	80	0	60	0
T92	250	0	100	70	100	90
T93	250	0	20	20	40	0
T96	250	0	100	80	100	100
T99	250	20	60	50	60	30

T102	250	0	50	50	70	30
T104	250	0	50	70	100	20
T106	250	0	20	0	10	0
T110	250	20	100	30	60	30
T111	250	0	80	50	100	90
P1	250	0	100	80	100	0
P2	250	0	100	80	100	40
P3	250	0	100	20	80	0
P4	250	40	90	0	0	0
P5	250	0	100	100	40	30
P6	250	0	100	20	20	0
P7	250	0	90	30	20	0
P8	250	0	100	20	50	0
P9	250	0	100	90	90	100
P11	250	0	80	0	0	0
P12	250	0	100	30	20	20
P13	250	0	100	70	50	100
P14	250	0	100	70	100	100
P15	250	0	90	90	100	60
P17	250	0	100	80	100	50
P18	250	0	60	20	70	0
P19	250	0	90	10	20	0
P22	250	0	30	0	0	0

Послевсходовая активность.

Номер соединения	Норма расхода г/га	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	AVEFA
T2	250	0	70	0	30	0
T3	250	0	100	90	100	60
T4	250	0	80	60	100	0
T5	250	0	100	70	100	0
T6	250	0	50	0	40	0
T9	250	0	100	60	70	0
T10	250	0	70	20	70	0
T11	250	0	80	90	100	40
T13	250	0	100	100	100	90
T14	1000	20	100	90	100	90
T20	250	0	90	90	100	90
T22	250	0	90	90	90	90
T24	250	0	30	0	0	0
T25	1000	0	30	20	10	0
T26	250	40	100	100	100	100
T27	250	0	100	100	100	100

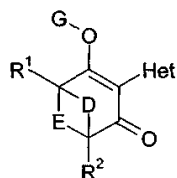
T28	250	0	100	100	100	100
T29	250	0	100	100	100	100
T30	250	0	100	100	100	100
T31	250	0	80	0	60	0
T32	250	0	100	100	100	90
T33	250	0	100	100	100	100
T34	250	0	90	70	80	0
T35	250	0	100	100	100	80
T36	250	0	100	90	100	20
T37	250	0	100	100	100	90
T38	250	0	100	100	100	100
T39	250	0	100	100	100	100
T40	250	0	100	100	100	100
T41	250	0	100	100	100	70
T42	250	0	100	100	100	70
T43	250	0	60	20	20	0
T44	250	0	100	100	100	100
T45	250	0	100	100	100	100
T46	250	0	100	100	100	90
T47	250	0	90	30	80	0
T48	250	0	80	20	80	0
T49	250	0	100	90	100	90
T51	250	0	100	100	100	100
T52	250	0	0	0	0	0
T53	250	0	100	100	100	100
T54	250	30	100	100	100	90
T55	250	0	100	100	100	100
T56	250	0	70	0	60	0
T57	250	0	100	70	100	60
T58	250	0	100	90	100	80
T59	250	0	100	100	100	80
T60	250	0	60	0	50	0
T61	250	0	20	0	0	0
T62	250	0	60	0	0	0
T63	250	0	100	60	100	70
T64	250	0	70	0	50	0
T65	250	70	100	50	100	70
T66	250	0	70	10	70	0
T68	250	0	100	70	100	90
T70	250	40	100	90	100	50
T71	250	0	50	0	20	0
T73	250	0	30	0	20	0
T74	250	0	90	50	70	0
T75	250	0	90	20	70	0
T76	250	0	80	70	90	50

T77	250	0	70	0	60	0
T78	250	0	80	60	70	0
T79	250	0	10	0	0	0
T81	250	0	100	50	100	50
T82	250	30	100	20	100	0
T83	250	0	100	60	100	100
T84	250	40	100	90	100	70
T87	250	0	90	50	90	60
T88	250	0	70	10	90	0
T89	250	0	80	0	30	0
T90	250	0	40	0	30	0
T92	250	10	100	100	100	100
T93	250	0	70	30	70	0
T95	250	0	80	80	70	30
T96	250	30	100	100	100	100
T97	250	0	70	0	70	0
T98	250	0	70	20	70	0
T99	250	0	100	100	100	100
T102	250	0	100	100	100	100
T104	250	0	100	100	100	90
T106	250	0	70	10	30	0
T107	250	0	0	0	60	0
T110	250	0	100	60	90	70
T111	250	0	100	100	100	100
T112	250	0	100	70	100	80
T113	250	0	90	90	100	100
T114	250	0	90	10	60	0
T118	250	0	80	60	60	80
T120	250	0	90	40	100	60
T121	250	0	90	70	100	80
P1	250	0	100	100	100	100
P2	250	0	100	100	100	100
P3	250	0	100	60	80	0
P4	250	0	80	20	80	0
P5	250	0	100	100	100	90
P6	250	0	100	90	100	80
P7	250	0	100	90	100	90
P8	250	0	100	70	0	80
P9	250	0	100	100	100	100
P11	250	0	80	20	80	20
P12	250	0	100	100	100	90
P13	250	0	100	90	100	90
P14	250	0	100	100	100	90
P15	250	0	100	100	100	90
P17	250	0	100	90	100	80

P18	250	40	90	10	80	0
P19	250	0	90	20	90	0
P22	250	0	70	0	20	0
P23	250	0	30	0	20	0

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Соединения формулы (I)

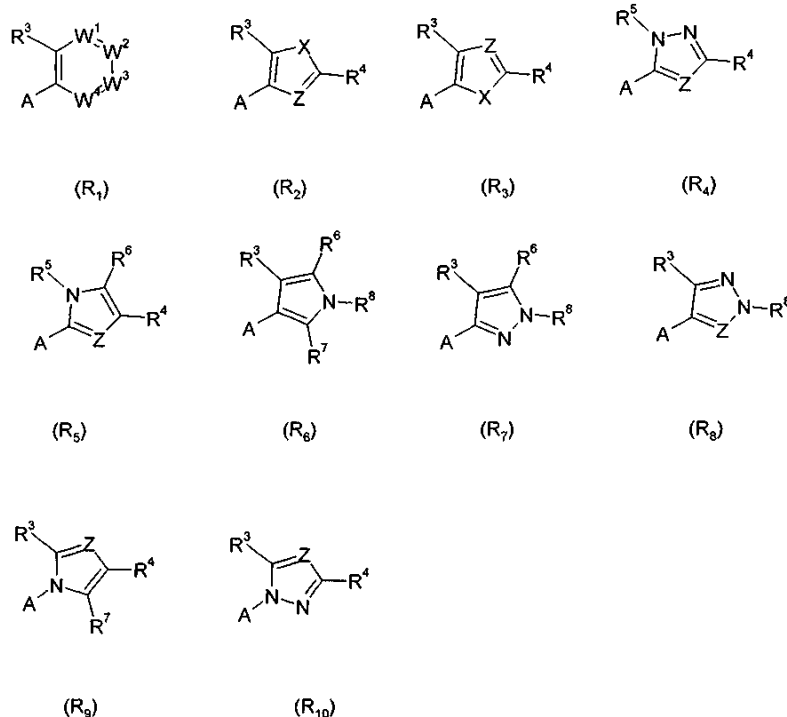


(I),

в которой R¹ обозначает водород, C₁-C₄-алкил или C₁-C₄-алкоксигруппу;R² обозначает водород или метил;D обозначает необязательно замещенный C₁-C₃-алкилен, где C₁-C₃-алкиленовая группа в качестве D является незамещенной или замещенной один или два раза C₁-C₄-алкилом, C₁-C₄-алкоксигруппой, C₁-C₄-алкокси-C₁-C₄-алкилом, галогеном или гидроксигруппой;

Е обозначает необязательно замещенный C₁-C₃-алкилен или необязательно замещенный C₂-C₃-алкенилен, где C₁-C₃-алкиленовые или C₂-C₃-алкениленовые группы в качестве Е являются незамещенными или замещенными один или два раза C₁-C₄-алкилом, C₁-C₄-алкоксигруппой, C₁-C₄-алкокси-C₁-C₄-алкилом, галогеном или гидроксигруппой;

Нет обозначает группу формул (R₁)-(R₁₀)



где А обозначает положение присоединения кетонольного фрагмента;

W¹ обозначает N или CR⁶;

W² обозначает N или CR⁴;

W³ обозначает CR⁴;

W⁴ обозначает N или CR⁷;

при условии, что по меньшей мере один из W¹, W² или W⁴ обозначает N;

X обозначает O, S, Se или NR⁹;

Z обозначает N или CR¹⁰, где

R³ обозначает галоген, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₃-C₆-циклоалкил, C₃-C₆-галогенциклоалкил, C₂-C₄-алкенил, C₂-C₄-галогеналкенил, C₂-C₄-алкинил, C₁-C₄-алкоксигруппу, C₁-C₄-галогеналкоксигруппу, C₁-C₄-алкилтиогруппу, C₁-C₄-алкилсульфинил, C₁-C₄-алкилсульфонил, нитрогруппу или цианогруппу;

R⁴ обозначает C₁-C₆-алкил, C₁-C₆-галогеналкил, C₂-C₆-алкенил, C₂-C₆-галогеналкенил, C₂-C₆-алкинил, C₃-C₆-циклоалкил, C₅-C₆-циклоалкенил, галоген, C₁-C₆-алкоксигруппу, C₁-C₆-алкокси-C₁-C₆-алкил, C₁-C₆-галогеналкоксигруппу; фенил, замещенный один, два или три раза галогеном, C₁-C₂-алкилом, C₁-C₂-алкоксигруппой, C₁-C₂-галогеналкилом, C₁-C₂-галогеналкоксигруппой или цианогруппой; или необязательно замещенный гетероарил, где необязательные заместители выбраны из галогена, C₁-C₂-алкила, C₁-C₂-алкоксигруппы, C₁-C₂-галогеналкила, C₁-C₂-галогеналкоксигруппы, цианогруппы или нитрогруппы;

R⁵ обозначает C₁-C₄-алкил, C₂-C₃-алкенил, C₂-C₃-алкинил, C₁-C₄-галогеналкил или C₂-C₃-галогеналкенил;

R⁶ обозначает водород, метил, галогенметил или галоген;

R⁷ обозначает водород, галоген, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₂-C₄-алкенил, C₂-C₄-галогеналкенил, C₂-C₄-алкинил, C₁-C₄-алкоксигруппу, C₁-C₄-галогеналкоксигруппу, C₁-C₄-алкилтиогруппу, C₁-C₄-алкилсульфинил, C₁-C₄-алкилсульфонил или цианогруппу;

R⁸ обозначает метил, этил, галогенметил, галогенэтил; фенил, замещенный один, два или три раза галогеном, C₁-C₂-алкилом, C₁-C₂-алкоксигруппой, C₁-C₂-галогеналкилом, C₁-C₂-галогеналкоксигруппой или цианогруппой; или необязательно замещенный гетероарил, где необязательные заместители выбраны из галогена, C₁-C₂-алкила, C₁-C₂-алкоксигруппы, C₁-C₂-галогеналкила, C₁-C₂-галогеналкоксигруппы, цианогруппы или нитрогруппы;

R⁹ обозначает водород, метил, этил или галогенметил;

R¹⁰ обозначает водород, метил, этил, галогенметил, галогенэтил, галоген, цианогруппу или нитрогруппу;

G обозначает водород, щелочной металл, щелочно-земельный металл или маскирующую группу обозначающую $-C(X^a)-R^a$ или $-C(X^b)-X^c-R^b$,

где X^a , X^b и X^c обозначают кислород;

R^a обозначает алкил, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, или C_3 - C_8 -циклоалкил;

R^b обозначает алкил, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, или C_3 - C_8 -циклоалкил;

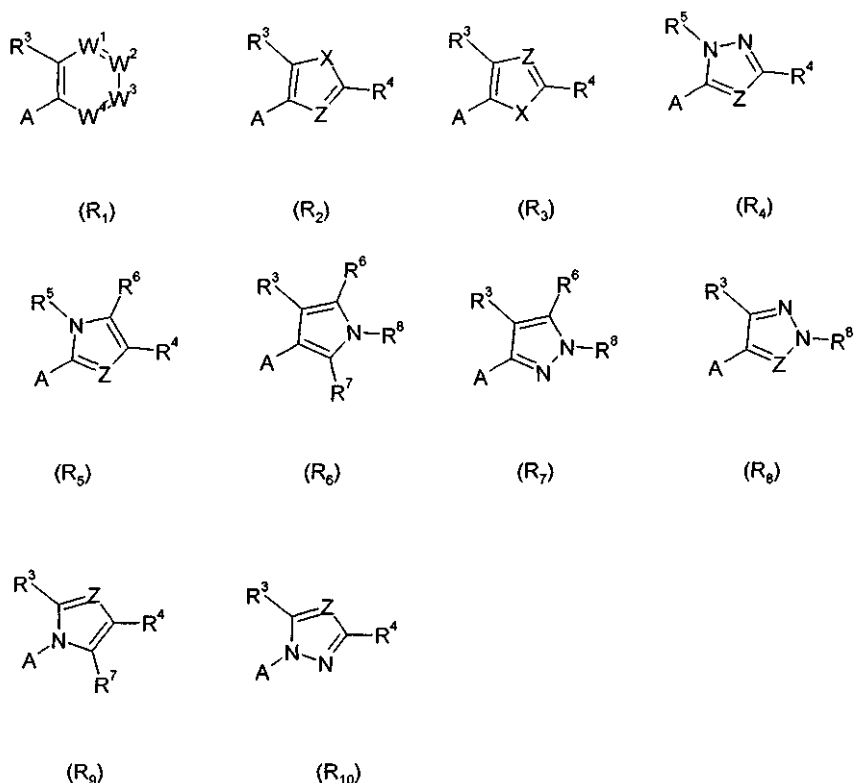
"гетероарил" означает тиенил, фурил, пирролил, изоксазолил, оксазолил, изотиазолил, тиазолил, пиразолил, имидазолил, триазолил, тетразолил, пиридил, пиримидинил, пиразинил, пиридазинил, триазинил, оксадиазолил или тиadiaзолил, или, если это является подходящим, его N-оксид или соль.

2. Соединение по п.1, где R^1 обозначает водород или метил.

3. Соединение по п.1 или 2, где D обозначает C_1 - C_2 -алкилен или C_1 - C_2 -алкилен, замещенный C_1 - C_3 -алкилом или C_1 - C_3 -алкокси- C_1 - C_3 -алкилом.

4. Соединение по пп.1, 2 или 3, где E обозначает C_1 - C_2 -алкилен или C_1 - C_2 -алкенилен, замещенный галогеном, гидроксигруппой, C_1 - C_3 -алкилом, C_1 - C_3 -алкоксигруппой или C_1 - C_3 -алкокси- C_1 - C_3 -алкилом или E обозначает C_2 -алкилен или C_2 -алкенилен, замещенный галогеном, гидроксигруппой, C_1 - C_3 -алкилом, C_1 - C_3 -алкоксигруппой или C_1 - C_3 -алкокси- C_1 - C_3 -алкилом.

5. Соединение по любому из пп.1-4, где Het обозначает группу формул (R_1) - (R_{10})



где A обозначает положение присоединения кетонольного фрагмента;

W^1 обозначает N или CR^6 ;

W^2 обозначает N или CR^4 ;

W^3 обозначает CR^4 ;

W^4 обозначает N или CR^7 ;

при условии, что по меньшей мере один из W^1 , W^2 или W^4 обозначает N, X обозначает O, S, Se или NR⁹, Z обозначает N или CR^{10} , где

R^3 обозначает галоген, C_1 - C_2 -алкил, C_1 - C_2 -галогеналкил, винил, этинил или метоксигруппу;

R^4 обозначает фенил, замещенный один, два или три раза галогеном, C_1 - C_2 -алкилом, C_1 - C_2 -алкоксигруппой, C_1 - C_2 -галогеналкилом, C_1 - C_2 -галогеналкоксигруппой или цианогруппой;

R^5 обозначает метил или этил;

R^6 обозначает водород;

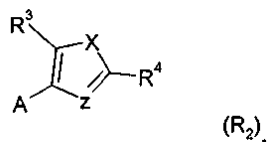
R^7 обозначает водород, галоген, метил или этил;

R^8 обозначает фенил, замещенный один, два или три раза галогеном, C_1 - C_2 -алкилом, C_1 - C_2 -алкоксигруппой, C_1 - C_2 -галогеналкилом, C_1 - C_2 -галогеналкоксигруппой или цианогруппой;

R^9 обозначает водород, метил, этил или галогенметил;

R^{10} обозначает водород, метил, этил, галогенметил, галогенэтил, галоген, цианогруппу или нитрогруппу.

6. Соединение по п.5, где Het обозначает группу формулы (R_2)



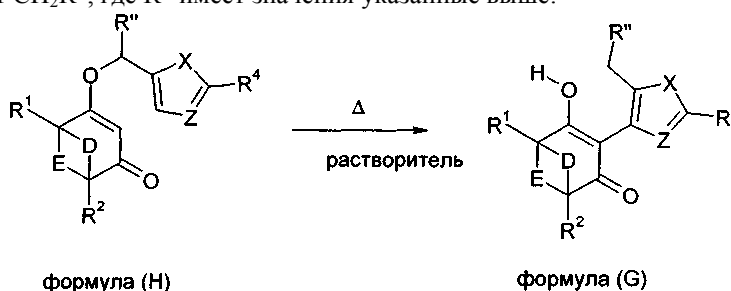
в которой X обозначает серу;

Z обозначает азот или CR¹⁰;

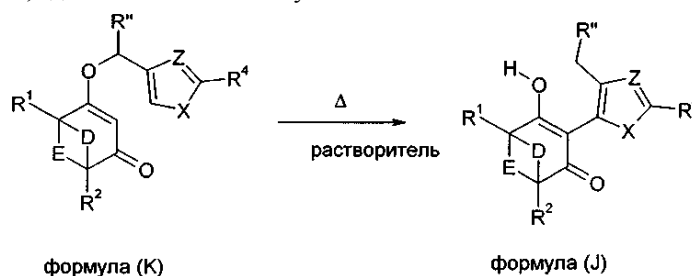
R³, R⁴ и R¹⁰ имеют значения, определенные для них в п.5.

7. Соединение по любому из пп.1-6, где маскирующая группа G обозначает группу C(X^a)-R^a и где значения X^a и R^a определены в п.1.

8. Способ получения соединения формулы (I) по любому из пп.1-6, где G обозначает водород, который включает термическую перегруппировку, необязательно в присутствии подходящего растворителя и необязательно с помощью микроволнового излучения, соединения формулы (H), как указано ниже, где значения R¹, R², E и D определены в п.1; R⁴ обозначает C₁-C₆-алкил, C₁-C₆-галогеналкил, C₂-C₆-алкенил, C₂-C₆-галогеналкенил, C₂-C₆-алкинил, C₃-C₆-циклоалкил, C₅-C₆-циклоалкенил, галоген, C₁-C₆-алкоксигруппу, C₁-C₆-алкокси-C₁-C₆-алкил, C₁-C₆-галогеналкоксигруппу; фенил, замещенный один, два или три раза галогеном, C₁-C₂-алкилом, C₁-C₂-алкоксигруппой, C₁-C₂-галогеналкилом, C₁-C₂-галогеналкоксигруппой или цианогруппой; или необязательно замещенный гетероарил, где необязательные заместители выбраны из галогена, C₁-C₂-алкила, C₁-C₂-алкоксигруппы, C₁-C₂-галогеналкила, C₁-C₂-галогеналкоксигруппы, цианогруппы или нитрогруппы; R^{''} обозначает водород, C₁-C₃-алкил или C₁-C₃-галогеналкил; в соединении формулы (G), как указано ниже, которое представляет собой соединение формулы (I) по любому из пп.1-6, в которой G обозначает водород, Het обозначает группу формулы (R₂), как определено в пп.1, 5 или 6, где R³ обозначает C₁-C₄-алкил или C₁-C₄-галогеналкил, при условии, что R³ также обозначает CH₂R^{''}, где R^{''} имеет значения указанные выше:



9. Способ получения соединения формулы (I) по любому из пп.1-5, где G обозначает водород, который включает термическую перегруппировку, необязательно в присутствии подходящего растворителя и необязательно с помощью микроволнового излучения, соединения формулы (K), как указано ниже, где значения R¹, R², E и D определены в п.1, R⁴ обозначает C₁-C₆-алкил, C₁-C₆-галогеналкил, C₂-C₆-алкенил, C₂-C₆-галогеналкенил, C₂-C₆-алкинил, C₃-C₆-циклоалкил, C₅-C₆-циклоалкенил, галоген, C₁-C₆-алкоксигруппу, C₁-C₆-алкокси-C₁-C₆-алкил, C₁-C₆-галогеналкоксигруппу; фенил, замещенный один, два или три раза галогеном, C₁-C₂-алкилом, C₁-C₂-алкоксигруппой, C₁-C₂-галогеналкилом, C₁-C₂-галогеналкоксигруппой или цианогруппой; или необязательно замещенный гетероарил, где необязательные заместители выбраны из галогена, C₁-C₂-алкила, C₁-C₂-алкоксигруппы, C₁-C₂-галогеналкила, C₁-C₂-галогеналкоксигруппы, цианогруппы или нитрогруппы; R^{''} обозначает водород, C₁-C₃-алкил или C₁-C₃-галогеналкил; в соединении формулы (J), как указано ниже, которое представляет собой соединение формулы (I) по любому из пп.1-5, где G обозначает водород, Het обозначает группу формулы (R₃), определенную в п.1 или 5, в которой R³ обозначает C₁-C₄-алкил или C₁-C₄-галогеналкил, при условии, что R³ также обозначает CH₂R^{''}, где R^{''} имеет значения указанные выше:



10. Способ борьбы с сорняками в культурах полезных растений, который включает нанесение соединения формулы (I) по любому из пп.1-7 или композиции, содержащей такое соединение, в гербицидно эффективном количестве на растения или на место их произрастания.

11. Гербицидная композиция, содержащая соединение формулы (I) по любому из пп.1-7 в гербицидно эффективном количестве и вспомогательные вещества для приготовления композиций.

12. Композиция по п.11, которая в дополнение к соединению формулы (I) содержит дополнительный гербицид в качестве компонента смеси.

13. Композиция по п.11, которая в дополнение к соединению формулы (I) содержит антидот.

14. Композиция по п.11, которая в дополнение к соединению формулы (I) содержит дополнительный гербицид в качестве компонента смеси и антидот.

