

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **017629**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2013.01.30

(51) Int. Cl. *A01N 43/90* (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
201070858

(22) Дата подачи заявки
2009.01.16

(54) ГЕРБИЦИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

(31) **0800856.7**

(32) **2008.01.17**

(33) **GB**

(43) **2011.02.28**

(86) **PCT/GB2009/000127**

(87) **WO 2009/090402 2009.07.23**

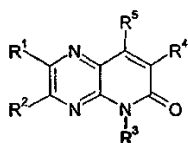
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИНДЖЕНТА ЛИМИТЕД (GB)

(72) Изобретатель:
**Кордингги Мэттью Роберт, Тернбулл
Майкл Драйсдейл, Картер Нейл
Брайан, Кроули Патрик Джелф (GB)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) WO-A1-2005123733
WO-A1-2004056825
WO-A1-03010145

(57) Изобретение относится к способу контролирования растений или ингибирования роста растений, который включает нанесение на растение или его локус гербицидно эффективного количества соединения формулы (I)



(I)

где R¹, R², R³, R⁴ и R⁵ имеют значения, определенные в п.1; или его соли или N-оксида. Кроме того, изобретение относится к способам получения соединений формулы (I), к промежуточным соединениям, используемым в получении соединений формулы (I), к гербицидным композициям, содержащим соединения формулы (I), и к некоторым новым пиридопиримидинам.

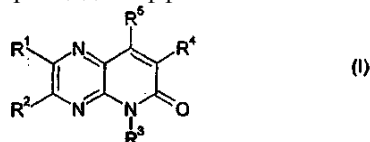
B1**017629****017629****B1**

Настоящее изобретение относится к новым гербицидам пиридо[2,3-*b*]пиразинам, к способу их получения, к композициям, содержащим эти соединения, и к их применению для контроля роста растений или для ингибирования роста растений.

Некоторые пиридопиразины раскрыты в качестве гербицидных соединений, например, в WO 08/009908 и WO 08/071918. Некоторые пиридопиразины раскрыты в качестве промежуточных соединений в синтезе фунгицидных соединений, например, в WO 04/056825, WO 05/123698 и WO 05/123733. Некоторые пиридопиразины раскрыты в качестве фунгицидных соединений, например, в WO 05/010000. Некоторые пиридопиразины раскрыты в качестве фармацевтических соединений, например, в WO 96/22990 и WO 03/066630.

К удивлению, недавно было обнаружено, что некоторые пиридо[2,3-*b*]пиразины проявляют превосходные гербицидные и замедляющие рост свойства.

Поэтому настоящее изобретение предоставляет способ контроля растений, который включает нанесение на растение или на его локус гербицидно эффективного количества соединения формулы (I)



где R^1 и R^2 независимо представляют собой водород, C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил, галоген, циано, гидроксид, C_1 - C_4 -алкокси, C_1 - C_4 -алкилтио, арил или арил, замещенный от одного до пяти R^6 , которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до пяти R^6 , которые могут быть одинаковыми или различными;

R^3 представляет собой водород, C_1 - C_{10} -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_2 - C_4 -галогеналкенил, C_2 - C_{10} -алкинил, C_2 - C_4 -галогеналкинил, C_3 - C_{10} -циклоалкил, C_3 - C_{10} -циклоалкил- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -алкокси- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -цианоалкил-, C_1 - C_{10} -алкоксикарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N - C_1 - C_3 -алкиламинокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N,N -ди(C_1 - C_3 -алкил)аминокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, арил- C_1 - C_6 -алкил- или арил- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероцикл- C_1 - C_6 -алкил- или гетероцикл- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент гетероцикла замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными;

R^4 представляет собой гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до четырех R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными;

R^5 представляет собой гидроксильную группу или группу, которая может быть метаболизирована до гидроксильной группы;

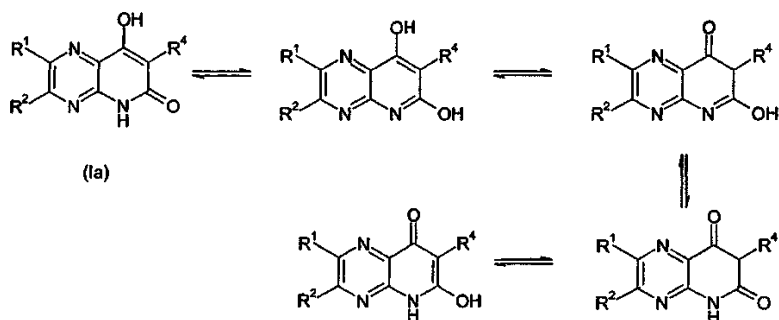
каждый R^6 , R^7 и R^8 независимо представляет собой галоген, циано, нитро, C_1 - C_{10} -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_2 - C_{10} -алкинил, гидроксид, C_1 - C_{10} -алкокси, C_1 - C_4 -галогеналкокси, C_1 - C_{10} -алкокси- C_1 - C_4 -алкил-, C_3 - C_7 -циклоалкил, C_3 - C_7 -циклоалкокси, C_3 - C_7 -циклоалкил- C_1 - C_4 -алкил-, C_3 - C_7 -циклоалкил- C_1 - C_4 -алкокси-, C_1 - C_6 -алкилкарбонил-, формил, C_1 - C_4 -алкоксикарбонил-, C_1 - C_4 -алкилкарбонил-, C_1 - C_{10} -алкилтио-, C_1 - C_4 -галогеналкилтио-, C_1 - C_{10} -алкилсульфинил-, C_1 - C_4 -галогеналкилсульфинил-, C_1 - C_{10} -алкилсульфонил-, C_1 - C_4 -галогеналкилсульфонил-, амина, C_1 - C_{10} -алкиламино-, ди- C_1 - C_{10} -алкиламино-, C_1 - C_{10} -алкилкарбониламино-, арил или арил, замещенный от одного до трех R^{13} , которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до трех R^{13} , которые могут быть одинаковыми или различными, арил- C_1 - C_4 -алкил- или арил- C_1 - C_4 -алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R^{13} , которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил- C_1 - C_4 -алкил- или гетероарил- C_1 - C_4 -алкил-, где фрагмент гетероарила замещен от одного до трех R^{13} , которые могут быть одинаковыми или различными, арилокси- или арилокси-, замещенный от одного до трех R^{13} , которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарилокси- или гетероарилокси-, замещенный от одного до трех R^{13} , которые могут быть одинаковыми или различными, арилтио- или арилтио-, замещенный от одного до трех R^{13} , которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероарилтио- или гетероарилтио-, замещенный от одного до трех R^{13} , которые могут быть одинаковыми или различными; и

каждый R^{13} независимо представляет собой галоген, циано, нитро, C_1 - C_6 -алкил, C_1 - C_6 -галогеналкил или C_1 - C_6 -алкокси;

или их соль или N -оксид.

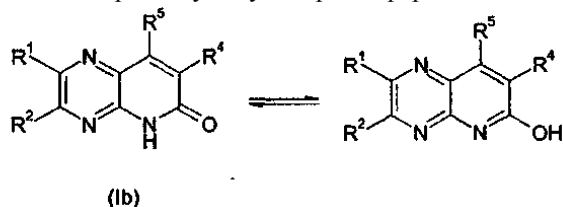
Соединения формулы (I) могут существовать в виде различных геометрических или оптических изомеров или таутомерных форм. Настоящее изобретение покрывает все такие изомеры и таутомеры, а также их смеси во всех пропорциях, а также изотопные формы, например дейтерированные соединения.

Например, соединение формулы (Ia), т.е. соединение формулы (I), в котором R^3 представляет собой водород и R^5 представляет собой гидроксигруппу, может быть изображено по меньшей мере в пяти таутомерных формах



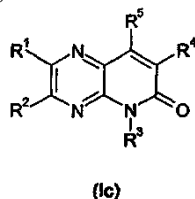
Некоторые из этих соединений проявляют хорошую гербицидную активность. Дополнительно, эти соединения можно использовать в качестве промежуточных соединений в синтезе соединений формулы (Ib), (Ic) и (Id).

Например, соединение формулы (Ib), т.е. соединение формулы (I), в котором R^3 представляет собой водород, а R^5 имеет значения, определенные для соединений формулы (I), за исключением гидроксигруппы, может быть изображено по меньшей мере в двух таутомерных формах



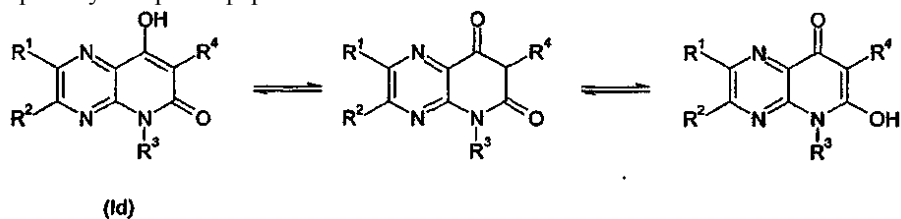
Некоторые из этих соединений проявляют хорошую гербицидную активность. Дополнительно, эти соединения можно использовать в качестве промежуточных соединений в синтезе соединений формулы (Ia), (Ib) и (Id).

Соединение формулы (Ic), т.е. соединение формулы (I), в котором R^3 имеет значения, определенные для соединений формулы (I), за исключением водорода, а R^5 имеет значения, определенные для соединений формулы (I), за исключением гидроксигруппы, может быть изображено только в одной таутомерной форме.



Большинство этих соединений проявляет превосходную гербицидную активность. Дополнительно, эти соединения можно использовать в качестве промежуточных соединений в синтезе соединений формулы (Ia), (Ib) и (Id).

Соединение формулы (Id), т.е. соединение формулы (I), в котором R^3 имеет значения, определенные для соединений формулы (I), за исключением водорода, а R^5 представляет собой гидроксигруппу, может быть изображено в трех таутомерных формах



Большинство этих соединений проявляет хорошую гербицидную активность. Дополнительно, эти соединения можно использовать в качестве промежуточных соединений в синтезе соединений формул (Ia), (Ib) и (Ic).

Каждый фрагмент алкил (или в отдельности, или как часть более крупной группы, такой как алкокси, алкоксикарбонил, алкилкарбонил, алкиламинокарбонил, диалкиламинокарбонил) представляет собой разветвленную или неразветвленную цепь и представляет собой, например, метил, этил, н-пропил, н-бутил, н-пентил, н-гексил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил, трет-бутил или неопентил. Алкильные группы предпочтительно представляют собой C_1 - C_6 -алкильные группы, более предпочтительно C_1 - C_4 - и наиболее предпочтительно C_1 - C_3 -алкильные группы.

Фрагменты алкенил и алкинил (или в отдельности, или как часть более крупной группы, такой как алкенилокси или алкинилокси) могут быть в форме неразветвленных или разветвленных цепей, и фрагменты алкенил, где это уместно, могут обладать (Е)- или (Z)-конфигурацией. Примерами являются винил, аллил, проп-2-енил и пропаргил. Алкенильные и алкинильные группы предпочтительно представляют собой C_2 - C_6 -алкенильные или алкинильные группы, более предпочтительно C_2 - C_4 - и наиболее предпочтительно C_2 - C_3 -алкенильные или алкинильные группы.

Галоген представляет собой фтор, хлор, бром и йод.

Галогеналкильные группы (или в отдельности, или как часть более крупной группы, такой как галогеналкокси или галогеналкилтио) представляют собой алкильные группы, которые замещены одним или несколькими одинаковыми или различными галогеновыми атомами, и представляют собой, например, $-CF_3$, $-CF_2Cl$, $-CHF_2$, $-CH_2CF_3$ или $-CH_2CHF_2$. Галогеналкенильные и галогеналкинильные группы (или в отдельности, или как часть более крупной группы, такой как галогеналкенилокси или галогеналкинилокси) представляют собой алкенильные и алкинильные группы соответственно, которые замещены одним или несколькими одинаковыми или различными галогеновыми атомами, и представляют собой, например, $-CH=CF_2$, $-CF=CH_2$ или $-C\equiv CCl$.

Цианоалкильные группы представляют собой алкильные группы, которые замещены одной или несколькими цианогруппами, такие как цианометил или 1,3-дицианопропил.

Циклоалкильные группы могут быть в моно- или бициклической форме и необязательно могут быть замещены одной или несколькими метильными группами. Циклоалкильные группы предпочтительно содержат от 3 до 8 углеродных атомов, более предпочтительно от 3 до 6 углеродных атомов. Примерами моноциклических циклоалкильных групп являются циклопропил, 1-метилциклопропил, 2-метилциклопропил, циклобутил, цикlopентил и циклогексил.

В контексте настоящего описания термин "арил" относится к кольцевой системе, которая может быть моно-, би- или трициклической. Примеры таких колец включают фенил, нафталинил, антраценил, инденил или фенантренил. Предпочтительной арильной группой является фенил.

Термин "гетероарил" относится к ароматической кольцевой системе, которая содержит по меньшей мере один гетероатом и состоит или из одинарного кольца, или из двух или более конденсированных колец. Предпочтительно одинарные кольца содержат до трех, а бициклические системы до четырех гетероатомов, которые предпочтительно выбраны из азота, кислорода и серы. Примеры моноциклических групп включают пиридил, пиридазинил, пиримидинил, пиразинил, триазинил, фуранил, тиофенил, оксазолил, изооксазолил, оксадиазолил, тиазолил, изотиазолил, тиадиазолил, пирролил, пиразолил, имидазолил, триазаолил и тетразолил. Более предпочтительными моноциклическими группами являются пиридил, пиримидинил, тиофенил, изооксазолил, оксадиазолил, тиазолил, пиразолил и триазаолил, наиболее предпочтительными пиридил, пиримидинил, тиофенил, изооксазолил, оксадиазолил и тиазолил. Примерами бициклических групп являются бензотиофенил, бензимидазолил, бензоксазолил, бензотиадиазолил, хинолинил, изохинолинил, циннолинил, хиноксалинил и пиразоло[1,5-а]пиримидинил. Более предпочтительными бициклическими группами являются бензоксазолил, хинолинил, изохинолинил и пиразоло[1,5-а]пиримидинил, наиболее предпочтительными - хинолинил и изохинолинил.

По определению, термин "гетероцикл" включает гетероарил и, кроме того, его ненасыщенные или частично ненасыщенные аналоги, такие как 4,5,6,7-тетрагидробензотиофенил, хромен-4-онил, 9Н-флуоренил, 3,4-дигидро-2Н-бензо-1,4-диоксепинил, 2,3-дигидробензофуранил, пиперидинил, 1,3-диоксоланил, 1,3-диоксанил, 4,5-дигидроизооксазолил, тетрагидрофуранил и морфолинил.

Термин "гербицид", как его применяют в настоящем документе, обозначает соединение, которое регулирует или модифицирует рост растений. Термин "гербицидно эффективное количество" обозначает количество такого соединения или комбинации таких соединений, которое обладает способностью вызывать контролирующее или модифицирующее действие на рост растений. Контролирующее или модифицирующее действие включает все отклонения от нормального развития, например смерть, замедление, ожоги листьев, альбинизм, препятствие развитию и т.п. Термин "растения" относится ко всем физическим частям растения, включая семена, рассаду, саженцы, корни, клубни, стебли, черенки, листву и плоды. Термин "локус" включает почву, семена, рассаду, а также укоренившуюся растительность. Термин "метаболизм", как его применяют в настоящем документе, обозначает превращение или расщепление вещества из одной формы в другую живым организмом, в частности растением (*in planta*).

Термин "соль", как его применяют в настоящем документе, обозначает соединение формулы (I), которое имеет отрицательный заряд, например, на кислородном атоме гидроксильной или карбоксильной группы, или соединение формулы (I), которое имеет положительный заряд, например, на атоме азота в содержащей азот гетероарильной группе, например, если такой азот кватернизирован алкилированием. Необходимо, чтобы противоион обладал противоположным зарядом. Если противоион должен быть катионом, противоион может представлять собой, например, щелочной металл, такой как натрий или калий, или щелочно-земельный металл, такой как магний и кальций, или четвертичное аммониевое основание, такое как аммоний и тетраметиламмоний. Если противоион должен быть анионом, противоион может представлять собой, например, гидроксид или галогенид, такой как хлорид или бромид.

Соединения формулы (I) по изобретению также включают гидраты, которые могут быть образованы, например, в процессе образования соли.

Предпочтительные значения R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} и R^{14} , при любом сочетании, установлены ниже.

Предпочтительно R^1 представляет собой водород, C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил, галоген, циано, гидроксиль или C_1 - C_4 -алкокси.

Более предпочтительно R^1 представляет собой водород, C_1 - C_4 -алкил, галоген, циано или гидроксиль.

Даже более предпочтительно R^1 представляет собой водород, метил, хлор или бром.

Даже еще более предпочтительно R^1 представляет собой водород или хлор.

Наиболее предпочтительно R^1 представляет собой водород.

Предпочтительно R^2 представляет собой водород, C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил, галоген, циано, гидроксиль или C_1 - C_4 -алкокси.

Более предпочтительно R^2 представляет собой водород, C_1 - C_4 -алкил, галоген, циано или гидроксиль.

Даже более предпочтительно R^2 представляет собой водород, метил, хлор или бром.

Даже еще более предпочтительно R^2 представляет собой водород или хлор.

Наиболее предпочтительно R^2 представляет собой водород.

Предпочтительно R^3 представляет собой водород, 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 или C_2 - C_4 -галогеналкинил. Примеры таких предпочтительных групп для R^3 представляют собой водород, метил, этил, *n*-пропил, изопропил, *n*-бутил, 2-метилпропил, 2-фторэтил, 2,2-дифторэтил, 2,2,2-трифторэтил, аллил, бут-3-ен-1-ил или пропаргил.

Более предпочтительно R^3 представляет собой водород, C_1 - C_2 -алкил, C_1 - C_2 -галогеналкил, C_2 - C_3 -алкенил или C_2 - C_3 -алкинил. Примеры таких более предпочтительных групп для R^3 представляют собой водород, метил, этил, 2,2-дифторэтил, 2,2,2-трифторэтил, аллил или пропаргил.

Наиболее предпочтительно R^3 представляет собой водород, C_1 - C_2 -алкил, C_1 - C_2 -галогеналкил или C_2 - C_3 -алкинил. Примеры таких наиболее предпочтительных групп для R^3 представляют собой водород, метил, этил, 2,2-дифторэтил или пропаргил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^3 представляет собой 2,2-дифторэтил.

Предпочтительно R^4 представляет собой гетероарил, замещенный от одного до трех R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными.

Более предпочтительно R^4 представляет собой моноциклический гетероарил, содержащий до двух гетероатомов, замещенный от одного до трех R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными, или R^4 представляет собой бициклический гетероарил, содержащий до трех гетероатомов, замещенный от одного до трех R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными.

Даже более предпочтительно R^4 представляет собой пиридил, пиримидинил, тиофенил, изооксазол-ил, оксадиазолил, тиазолил, пиразолил или триазолил, замещенный от одного до трех R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными, или R^4 представляет собой бензоксазолил, хинолинил, изохинолинил или пиразоло[1,5-*a*]пиримидинил, замещенный от одного до трех R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными.

Примеры таких наиболее предпочтительных групп для R^4 включают

3,5-дихлорпирид-2-ил, 3,5-дихлорпирид-4-ил, 2,6-дихлорпирид-3-ил, 2,4-дихлорпирид-3-ил, 4,6-дихлорпирид-3-ил, 2,5-дихлорпирид-4-ил, 3,6-дихлорпирид-2-ил, 3-хлор-5-фторпирид-2-ил, 3-хлор-5-трифторметилпирид-2-ил, 3,5,6-трихлорпирид-2-ил, 2,5-дихлорпирид-3-ил, 2,3-дихлорпирид-4-ил, 2-хлор-4-трифторметилпирид-3-ил, 2-хлор-6-трифторметилпирид-3-ил, 3-хлор-5-трифторметилпирид-4-ил, 2,3,5-трихлорпирид-4-ил, 5-хлорпиримидин-4-ил, 3,4,5-трихлортиофен-2-ил, 2,5-дихлортиофен-3-ил, 3-трифторметилизоксазол-5-ил, 3-трифторметил-4-хлоризоксазол-5-ил, 3,4-дихлоризоксазол-5-ил, 3-метил-1,2,4-оксадиазол-5-ил, 3-трифторметил-1,2,4-оксадиазол-5-ил, 2,4-дихлортиазол-5-ил, 2-хлор-4-метилтиазол-5-ил, 2,5-дихлортиазол-4-ил, 2-хлор-4-трифторметилтиазол-5-ил, 5-дифторметокси-1-метил-3-трифторметил-1*H*-пиразол-4-ил, 2-метил-5-трифторметил-2*H*-1,2,3-триазол-4-ил, 2-метилбензоксазол-5-ил, 2,4-дихлорхинолин-3-ил, 4-хлор-2-трифторметилхинолин-3-ил, 1-хлоризохинолин-3-ил и 1,4-дихлоризохинолин-3-ил, 2,5-диметилпиразоло[1,5-*a*]пиримидин-7-ил.

Наиболее предпочтительно R^4 представляет собой пиридил, пиримидинил, тиофенил, изооксазолил, оксадиазолил или тиазолил, замещенный от одного до трех R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными, или R^4 представляет собой хинолинил или изохинолинил, замещенный от одного до трех R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными.

Примеры таких наиболее предпочтительных групп для R^4 включают

3,5-дихлорпирид-2-ил, 3,5-дихлорпирид-4-ил, 2,6-дихлорпирид-3-ил, 2,4-дихлорпирид-3-ил, 4,6-дихлорпирид-3-ил, 2,5-дихлорпирид-4-ил, 3,6-дихлорпирид-2-ил, 3-хлор-5-фторпирид-2-ил, 3-хлор-5-трифторметилпирид-2-ил, 3,5,6-трихлорпирид-2-ил, 2,5-дихлорпирид-3-ил, 2,3-дихлорпирид-4-ил, 2-хлор-4-трифторметилпирид-3-ил, 2-хлор-6-трифторметилпирид-3-ил, 3-хлор-5-трифторметилпирид-4-ил, 2,3,5-трихлорпирид-4-ил, 5-хлорпиримидин-4-ил, 3,4,5-трихлортиофен-2-ил, 2,5-дихлортиофен-3-ил, 3-трифторметилизоксазол-5-ил, 3-трифторметил-4-хлор-изоксазол-5-ил, 3,4-дихлоризоксазол-5-ил, 3-метил-1,2,4-оксадиазол-5-ил, 3-трифторметил-1,2,4-оксадиазол-5-ил, 2,4-дихлортиазол-5-ил, 2-хлор-4-метилтиазол-5-ил, 2,5-дихлортиазол-4-ил, 2,4-дихлорхинолин-3-ил, 4-хлор-2-трифторметилхинолин-3-ил, 1-хлоризохинолин-3-ил и 1,4-дихлоризохинолин-3-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 3,5-дихлорпирид-2-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 3,5-дихлорпирид-4-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 2,6-дихлорпирид-3-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 2,4-дихлорпирид-3-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 4,6-дихлорпирид-3-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 2,5-дихлорпирид-4-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 2,5-дихлортиофен-3-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 3-трифторметилизоксазол-5-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 3-метил-1,2,4-оксадиазол-5-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 2-хлор-4-метилтиазол-5-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 2-хлор-4-трифторметилтиазол-5-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 5-дифторметокси-1-метил-3-трифторметил-1H-пиразол-4-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 2-метил-5-трифторметил-2H-1,2,3-триазол-4-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 2-метилбензоксазол-5-ил.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R^4 представляет собой 2,5-диметилпиразоло[1,5-a]пиримидин-7-ил.

Предпочтительно R^5 представляет собой гидроксид, R^9 -окси-, R^{10} -карбонилокси-, три- R^{11} -силилокси- или R^{12} -сульфонилокси-, где

R^9 представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, C_2 - C_{10} -алкинил или арил- C_1 - C_4 -алкил- или арил- C_1 - C_4 -алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до пяти заместителями, независимо выбранными из галогена, циано, нитро, C_1 - C_6 -алкила, C_1 - C_6 -галогеналкила или C_1 - C_6 -алкокси;

R^{10} представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, C_3 - C_{10} -циклоалкил, C_3 - C_{10} -циклоалкил- C_1 - C_{10} -алкил-, C_1 - C_{10} -галогеналкил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_2 - C_{10} -алкинил, C_1 - C_4 -алкокси- C_1 - C_{10} -алкил-, C_1 - C_4 -алкилтио- C_1 - C_4 -алкил-, C_1 - C_{10} -алкокси, C_2 - C_{10} -алкенилокси, C_2 - C_{10} -алкинилокси, C_1 - C_{10} -алкилтио-, N- C_1 - C_4 -алкиламино-, N,N-ди(C_1 - C_4 -алкил)амино-, арил или арил, замещенный от одного до трех R^{14} , которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до трех R^{14} , которые могут быть одинаковыми или различными, арил- C_1 - C_4 -алкил- или арил- C_1 - C_4 -алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R^{14} , которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил- C_1 - C_4 -алкил- или гетероарил- C_1 - C_4 -алкил-, где фрагмент гетероарил замещен от одного до трех R^{14} , которые могут быть одинаковыми или различными, арилокси- или арилокси-, замещенный от одного до трех R^{14} , которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарилокси- или гетероарилокси-, замещенный от одного до трех R^{14} , которые могут быть одинаковыми или различными, арилтио- или арилтио-, замещенный от одного до трех R^{14} , которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероарилтио- или гетероарилтио-, замещенный от одного до трех R^{14} , которые могут быть одинаковыми или различными;

каждый R^{11} независимо представляет собой C_1 - C_{10} -алкил или фенил или фенил, замещенный от одного до пяти заместителями, независимо выбранными из галогена, циано, нитро, C_1 - C_6 -алкила, C_1 - C_6 -галогеналкила или C_1 - C_6 -алкокси;

R^{12} представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, C_1 - C_{10} -галогеналкил, или фенил или фенил, замещенный от одного до пяти заместителями, независимо выбранными из галогена, циано, нитро, C_1 - C_6 -алкила, C_1 - C_6 -галогеналкила или C_1 - C_6 -алкокси; и

каждый R^{14} независимо представляет собой галоген, циано, нитро, C_1 - C_{10} -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил, C_1 - C_{10} -алкокси, C_1 - C_4 -алкоксикарбонил-, C_1 - C_4 -галогеналкокси, C_1 - C_{10} -алкилтио-, C_1 - C_4 -галогеналкилтио-, C_1 - C_{10} -алкилсульфинил-, C_1 - C_4 -галогеналкилсульфинил-, C_1 - C_{10} -алкилсульфо-

нил-, C₁-C₄-галогеналкилсульфонил-, арил или арил, замещенный от одного до пяти заместителями, независимо выбранными из галогена, циано, нитро, C₁-C₆-алкила, C₁-C₆-галогеналкила или C₁-C₆-алкокси, или гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до четырех заместителями, независимо выбранными из галогена, циано, нитро, C₁-C₆-алкила, C₁-C₆-галогеналкила или C₁-C₆-алкокси.

Более предпочтительно R⁵ представляет собой гидрокси, R⁹-окси- или R¹⁰-карбонилокси-.

Даже более предпочтительно R⁵ представляет собой гидрокси, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-алкенилокси, C₁-C₄-алкинилокси, арил-C₁-C₄-алкокси или арил-C₁-C₄-алкокси, где фрагмент арил замещен от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил-C₁-C₄-алкокси или гетероарил-C₁-C₄-алкокси, где фрагмент гетероарил замещен от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, C₁-C₄-алкилкарбонилокси-, C₃-C₆-циклоалкилкарбонилокси-, C₃-C₁₀-циклоалкил-C₁-C₁₀-алкилкарбонилокси-, C₁-C₄-галогеналкилкарбонилокси-, C₂-C₄-алкенилкарбонилокси-, C₂-C₄-алкинилкарбонилокси-, C₁-C₄-алкокси-C₁-C₄-алкилкарбонилокси-, C₁-C₄-алкилтио-C₁-C₄-алкилкарбонилокси-, C₁-C₄-алкоксикарбонилокси-, C₂-C₄-алкенилоксикарбонилокси-, C₂-C₄-алкинилоксикарбонилокси-, C₁-C₄-алкилтиоксикарбонилокси-, N-C₁-C₄-алкиламинокарбонилокси-, N,N-ди(C₁-C₄-алкил)аминокарбонилокси-, арилкарбонилокси- или арилкарбонилокси-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарилкарбонилокси- или гетероарилкарбонилокси-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, арил-C₁-C₄-алкилкарбонилокси- или арил-C₁-C₄-алкилкарбонилокси-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил-C₁-C₄-алкилкарбонилокси- или гетероарил-C₁-C₄-алкилкарбонилокси-, где фрагмент гетероарил замещен от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, арилоксикарбонилокси- или арилоксикарбонилокси-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарилоксикарбонилокси- или гетероарилоксикарбонилокси-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, арилтиоксикарбонилокси- или арилтиоксикарбонилокси-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероарилтиоксикарбонилокси- или гетероарилтиоксикарбонилокси-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными. Примерами предпочтительных групп для R⁵ являются гидрокси, метокси, этокси, аллилокси, пропаргилокси, бензилокси, метилкарбонилокси-, этилкарбонилокси-, изопропилкарбонилокси-, н-пропилкарбонилокси-, бут-2-илкарбонилокси-, 2-метилпропилкарбонилокси-, трет-бутилкарбонилокси-, циклопропилкарбонилокси-, циклопентилметилкарбонилокси-, хлорметилкарбонилокси-, трифторметилкарбонилокси-, аллилкарбонилокси-, (E)-проп-1-ен-1-илкарбонилокси-, 2-метилпроп-1-ен-1-илкарбонилокси-, метоксиметилкарбонилокси-, этоксикарбонилокси-, трет-бутоксикарбонилокси-, бут-2-ин-1-илоксикарбонилокси-, этилтиоксикарбонилокси-, N,N-диэтиламинокарбонилокси-, фенилкарбонилокси-, 3-метоксифенилкарбонилокси-, 4-нитрофенилкарбонилокси-, бензилкарбонилокси-, фуран-2-илкарбонилокси-, 2,5-диметилфуран-3-илкарбонилокси-, тиофен-2-илкарбонилокси-, 3,5-диметилизоксазол-4-илкарбонилокси- и 1-фенилпроп-1-илкарбонилокси-.

Даже еще более предпочтительно R⁵ представляет собой гидрокси, C₁-C₄-алкилкарбонилокси-, C₃-C₆-циклоалкилкарбонилокси-, C₂-C₄-алкенилкарбонилокси-, C₂-C₄-алкинилкарбонилокси-, C₁-C₄-алкоксикарбонилокси-, C₂-C₄-алкенилоксикарбонилокси-, C₂-C₄-алкинилоксикарбонилокси- или C₁-C₄-алкилтиоксикарбонилокси-.

Примерами более предпочтительных групп для R⁵ являются гидрокси, метилкарбонилокси-, этилкарбонилокси-, изопропилкарбонилокси-, н-пропилкарбонилокси-, бут-2-илкарбонилокси-, 2-метилпропилкарбонилокси-, трет-бутилкарбонилокси-, циклопропилкарбонилокси-, аллилкарбонилокси-, (E)-проп-1-ен-1-илкарбонилокси-, 2-метилпроп-1-ен-1-илкарбонилокси-, этоксикарбонилокси-, трет-бутоксикарбонилокси-, бут-2-ин-1-илоксикарбонилокси- и этилтиоксикарбонилокси-.

Наиболее предпочтительно R⁵ представляет собой гидрокси, C₁-C₄-алкилкарбонилокси-, C₁-C₄-алкоксикарбонилокси- или C₁-C₄-алкилтиоксикарбонилокси-. Примерами наиболее предпочтительных групп для R⁵ являются гидрокси, метилкарбонилокси-, этилкарбонилокси-, изопропилкарбонилокси-, н-пропилкарбонилокси-, бут-2-илкарбонилокси-, 2-метилпропилкарбонилокси-, трет-бутилкарбонилокси-, этоксикарбонилокси- и этилтиоксикарбонилокси-.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R⁵ представляет собой гидрокси.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R⁵ представляет собой R⁹-окси-, где R⁹ представляет собой C₁-C₁₀-алкил, C₂-C₁₀-алкенил, C₂-C₁₀-алкинил или арил-C₁-C₄-алкил- или арил-C₁-C₄-алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до пяти заместителями, независимо выбранными из галогена, циано, нитро, C₁-C₆-алкила, C₁-C₆-галогеналкила или C₁-C₆-алкокси. Такие группы R⁵ могут подвергаться метаболизму, предпочтительно *in plantas*, для того, чтобы образовывалось соответствующее соединение, где R⁵ представляет собой гидрокси.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R⁵ представляет собой R¹⁰-карбонилокси-, где R¹⁰ представляет собой C₁-C₁₀-алкил, C₃-C₁₀-циклоалкил, C₃-C₁₀-циклоалкил-C₁-C₁₀-алкил-, C₁-C₁₀-галогеналкил, C₂-C₁₀-алкенил, C₂-C₁₀-алкинил, C₁-C₄-алкокси-C₁-C₁₀-алкил-, C₁-C₄-алкилтио-C₁-C₄-алкил-, C₁-C₁₀-алкокси, C₂-C₁₀-алкенилокси, C₂-C₁₀-алкинилокси, C₁-C₁₀-алкилтио-, N-C₁-C₄-алкиламино-,

N,N-ди(C₁-C₄-алкил)амино-, арил или арил, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, арил-C₁-C₄-алкил- или арил-C₁-C₄-алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил-C₁-C₄-алкил- или гетероарил-C₁-C₄-алкил-, где фрагмент гетероарил замещен от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, арилокси- или арилокси-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарилокси- или гетероарилокси-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, арилтио- или арилтио-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероарилтио- или гетероарилтио-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными; и каждый R¹⁴ независимо представляет собой галоген, циано, нитро, C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₁-C₁₀-алкокси, C₁-C₄-алкоксикарбонил-, C₁-C₄-галогеналкокси, C₁-C₁₀-алкилтио-, C₁-C₄-галогеналкилтио-, C₁-C₁₀-алкилсульфинил-, C₁-C₄-галогеналкилсульфинил-, C₁-C₁₀-алкилсульфонил-, C₁-C₄-галогеналкилсульфонил-, арил или арил, замещенный от одного до пяти заместителями, независимо выбранными из галогена, циано, нитро, C₁-C₆-алкила, C₁-C₆-галогеналкила или C₁-C₆-алкокси, или гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до четырех заместителями, независимо выбранными из галоген, циано, нитро, C₁-C₆-алкила, C₁-C₆-галогеналкила или C₁-C₆-алкокси. Такие группы R⁵ могут подвергаться метаболизму, предпочтительно *in planta*, для того, чтобы образовывалось соответствующее соединение, где R⁵ представляет собой гидроксильную группу.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления R⁵ представляет собой изопропилкарбонил- или трет-бутилкарбонил-.

Предпочтительно каждый R⁶ независимо представляет собой галоген, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₁-C₄-алкокси или C₁-C₄-галогеналкокси. Примерами таких предпочтительных групп для R⁶ являются хлор, фтор, метил, этил, трифторметил, метокси или трифторметокси.

Предпочтительно каждый R⁷ независимо представляет собой галоген, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₁-C₄-алкокси или C₁-C₄-галогеналкокси. Примерами таких предпочтительных групп для R⁷ являются хлор, фтор, метил, этил, трифторметил, метокси и трифторметокси.

Наиболее предпочтительно каждый R⁷ независимо представляет собой галоген, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галогеналкил или C₁-C₄-алкокси. Примерами таких предпочтительных групп для R⁷ являются хлор, фтор, метил, этил, трифторметил и метокси.

Предпочтительно каждый R⁸ независимо представляет собой галоген, циано, нитро, C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₁-C₁₀-алкокси, C₁-C₄-алкоксикарбонил-, C₁-C₄-галогеналкокси, C₁-C₁₀-алкилтио-, C₁-C₄-галогеналкилтио-, C₁-C₁₀-алкилсульфинил-, C₁-C₄-галогеналкилсульфинил-, C₁-C₁₀-алкилсульфонил- или C₁-C₄-галогеналкилсульфонил-.

Более предпочтительно каждый R⁸ независимо представляет собой галоген, циано, нитро, C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₁-C₁₀-алкокси, C₁-C₄-галогеналкокси, C₁-C₁₀-алкилтио- или C₁-C₄-галогеналкилтио-. Примерами таких более предпочтительных групп для R⁸ являются йод, бром, хлор, фтор, циано, нитро, метил, этил, трифторметил, метокси, трифторметокси или трифторметилтио-.

Даже более предпочтительно каждый R⁸ независимо представляет собой галоген, C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₁-C₁₀-алкокси или C₁-C₄-галогеналкокси. Примерами таких даже более предпочтительных групп для R⁸ являются бром, хлор, фтор, метил, этил, трифторметил, метокси или трифторметокси.

Наиболее предпочтительно каждый R⁸ независимо представляет собой галоген, C₁-C₁₀-алкил или C₁-C₄-галогеналкил. Примерами таких даже более предпочтительных групп для R⁸ являются хлор, фтор, метил или трифторметил.

Предпочтительно R⁹ представляет собой C₂-C₁₀-алкенил, C₂-C₁₀-алкинил, арил-C₁-C₄-алкил- или арил-C₁-C₄-алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R¹³, которые могут быть одинаковыми или различными.

Более предпочтительно R⁹ представляет собой C₃-C₄-алкенил или C₃-C₄-алкинил, бензил или бензил-, в котором фрагмент фенил замещен от одного до трех R¹³, которые могут быть одинаковыми или различными.

Даже более предпочтительно R⁹ представляет собой аллил, пропаргил или бензил.

Наиболее предпочтительно R⁹ представляет собой аллил.

Предпочтительно R¹⁰ представляет собой C₁-C₄-алкил, C₃-C₆-циклоалкил, C₃-C₁₀-циклоалкил-C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₂-C₄-алкенил, C₂-C₄-алкинил, C₁-C₄-алкокси-C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-алкилтио-C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-алкокси, C₂-C₄-алкенилокси, C₂-C₄-алкинилокси, C₁-C₄-алкилтио, N-C₁-C₄-алкиламино, N,N-ди(C₁-C₄-алкил)амино, арил или арил, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, арил-C₁-C₄-алкил или арил-C₁-C₄-алкил, где фрагмент арил замещен от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил-C₁-C₄-алкил или гетероарил-C₁-C₄-алкил, где фрагмент гетероарил замещен от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, арилокси или арилокси, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые

могут быть одинаковыми или различными, гетероарилокси или гетероарилокси, замещенный от одного до трех R^{14} , которые могут быть одинаковыми или различными, арилтио или арилтио, замещенный от одного до трех R^{14} , которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероарилтио или гетероарилтио, замещенный от одного до трех R^{14} , которые могут быть одинаковыми или различными.

Наиболее предпочтительно R^{10} представляет собой изопропил или трет-бутил.

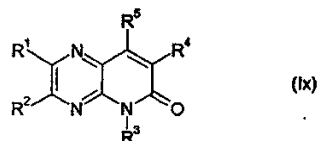
Предпочтительно каждый R^{11} независимо представляет собой C_1 - C_4 -алкил.

Предпочтительно R^{12} представляет собой C_1 - C_4 -алкил или C_1 - C_4 -галогеналкил.

Предпочтительно каждый R^{13} независимо представляет собой галоген, нитро, C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил или C_1 - C_4 -алкокси. Примерами таких предпочтительных групп являются хлор, фтор, нитро, метил, этил, трифторметил и метокси.

Предпочтительно каждый R^{14} независимо представляет собой галоген, нитро, C_1 - C_4 -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил, C_1 - C_4 -алкокси или C_1 - C_4 -галогеналкокси. Примерами таких предпочтительных групп являются хлор, фтор, нитро, метил, этил, трифторметил, метокси и трифторметокси.

В одном из вариантов осуществления изобретение относится к способу контролирования растений, который включает нанесение на растение или его локус гербицидно эффективного количества соединения формулы (Ix)



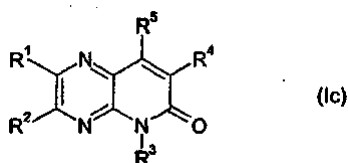
где R^1 , R^2 , R^4 и R^5 имеют значения, определенные для соединения формулы (I);

R^3 представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_2 - C_{10} -алкинил, C_3 - C_{10} -циклоалкил, C_3 - C_{10} -циклоалкил- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -алкокси- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -цианоалкил-, C_1 - C_{10} -алкокси-карбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N - C_1 - C_3 -алкиламинокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N,N -ди(C_1 - C_3 -алкил)аминокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, арил- C_1 - C_6 -алкил- или арил- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероцикл- C_1 - C_6 -алкил- или гетероцикл- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент гетероцикл замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными;

или их соль или N-оксид.

Предпочтительные варианты относительно R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} и R^{14} соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединения формулы (I). Предпочтительные варианты относительно R^3 соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединения формулы (I), за исключением того, что R^3 не может быть водородом.

В другом варианте осуществления изобретение относится к способу контролирования растений, который включает нанесение на растение или его локус гербицидно эффективного количества соединения формулы (Ic)



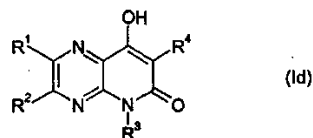
где R^1 , R^2 и R^4 имеют значения, определенные для соединения формулы (I);

R^3 представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_2 - C_{10} -алкинил, C_3 - C_{10} -циклоалкил, C_3 - C_{10} -циклоалкил- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -алкокси- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -цианоалкил-, C_1 - C_{10} -алкокси-карбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N - C_1 - C_3 -алкиламинокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N,N -ди(C_1 - C_3 -алкил)аминокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, арил- C_1 - C_6 -алкил- или арил- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероцикл- C_1 - C_6 -алкил- или гетероцикл- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент гетероцикл замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными;

R^5 представляет собой группу, которая может быть метаболизирована до гидроксильной группы; или их соль или N-оксид.

Предпочтительные варианты относительно R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} и R^{14} соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединения формулы (I). Предпочтительные варианты относительно R^3 соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединения формулы (I), за исключением того, что R^3 не может быть водородом. Предпочтительные варианты относительно R^5 соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединения формулы (I), за исключением того, что R^5 не может быть гидроксильной группой.

В другом варианте осуществления изобретение относится к способу контролирования растений, который включает нанесение на растение или его локус гербицидно эффективного количества соединения формулы (Id)

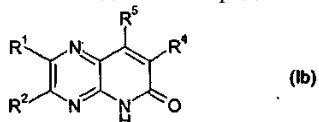


где R^1 , R^2 и R^4 имеют значения, определенные для соединения формулы (I);

R^3 представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_2 - C_{10} -алкинил, C_3 - C_{10} -циклоалкил, C_3 - C_{10} -циклоалкил- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -алкокси- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -цианоалкил-, C_1 - C_{10} -алкокси-карбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N - C_1 - C_3 -алкиламинокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N,N -ди(C_1 - C_3 -алкил)аминокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, арил- C_1 - C_6 -алкил- или арил- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероциклил- C_1 - C_6 -алкил- или гетероциклил- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент гетероциклил замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными; или их соль или N-оксид.

Предпочтительные варианты относительно R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 и R^{13} соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединения формулы (I). Предпочтительные варианты относительно R^3 соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединения формулы (I), за исключением того, что R^3 не может быть водородом.

Некоторые соединения формулы (I) являются новыми и, по существу, образуют дополнительный аспект по изобретению. Одна группа новых соединений представляет собой соединения формулы (Ib)

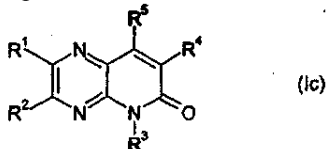


где R^1 , R^2 и R^4 имеют значения, определенные для соединений формулы (I);

R^5 представляет собой группу, которая может быть метаболизирована до гидроксильной группы; их или соль или N-оксид.

Предпочтительные варианты относительно R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} и R^{14} соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединений формулы (I). Предпочтительные варианты относительно R^5 соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединений формулы (I), за исключением того, что R^5 не может быть гидроксильной группой.

Другая группа новых соединений представляет собой соединения формулы (Ic)



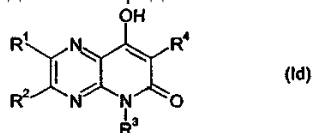
где R^1 , R^2 и R^4 имеют значения, определенные для соединения формулы (I);

R^3 представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_2 - C_{10} -алкинил, C_3 - C_{10} -циклоалкил, C_3 - C_{10} -циклоалкил- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -алкокси- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -цианоалкил-, C_1 - C_{10} -алкокси-карбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N - C_1 - C_3 -алкиламинокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N,N -ди(C_1 - C_3 -алкил)аминокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, арил- C_1 - C_6 -алкил- или арил- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероциклил- C_1 - C_6 -алкил- или гетероциклил- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент гетероциклил замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными; и

R^5 представляет собой группу, которая может быть метаболизирована до гидроксильной группы; или ее соль или N-оксид.

Предпочтительные варианты относительно R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} и R^{14} соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединения формулы (I). Предпочтительные варианты относительно R^3 соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединения формулы (I), за исключением того, что R^3 не может быть водородом. Предпочтительные варианты относительно R^5 соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединения формулы (I), за исключением того, что R^5 не может быть гидроксильной группой.

Дополнительная группа новых соединений представляет собой соединения формулы (Id)



где R^1 , R^2 и R^4 имеют значения, определенные для соединения формулы (I);

R^3 представляет собой C_1 - C_{10} -алкил, C_2 - C_{10} -алкенил, C_2 - C_{10} -алкинил, C_3 - C_{10} -циклоалкил, C_3 - C_{10} -циклоалкил- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -алкокси- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -цианоалкил-, C_1 - C_{10} -алкокси-карбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N - C_1 - C_3 -алкиламинокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N,N -ди(C_1 - C_3 -алкил)аминокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, арил- C_1 - C_6 -алкил- или арил- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероциклил- C_1 - C_6 -алкил- или гетероциклил- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент гетероциклил замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными;

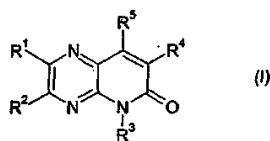
или их соль или N -оксид.

Предпочтительные варианты относительно R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 и R^{13} соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединения формулы (I). Предпочтительные варианты относительно R^3 соответствуют вариантам, установленным для соответствующих заместителей соединения формулы (I), за исключением того, что R^3 не может быть водородом.

Соединения в табл. 1-36 описывают соединения по изобретению.

В табл. 1 предоставлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 3,5-дихлорпирид-2-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 1



Номер соединения	R^3	R^5
1.001	H	-OH
1.002	H	-OCOCH ₃
1.003	H	-OCOCH ₂ CH ₃
1.004	H	-OCOCH(CH ₃) ₂
1.005	H	-OCO(CH ₂) ₂ CH ₃
1.006	H	-OCOCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
1.007	H	-OCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂
1.008	H	-OCOC(CH ₃) ₃
1.009	H	-O(CO)OCH ₂ CH ₃
1.010	H	-O(CO)SCH ₂ CH ₃
1.011	-CH ₃	-OH
1.012	-CH ₃	-OCOCH ₃
1.013	-CH ₃	-OCOCH ₂ CH ₃
1.014	-CH ₃	-OCOCH(CH ₃) ₂
1.015	-CH ₃	-OCO(CH ₂) ₂ CH ₃
1.016	-CH ₃	-OCOCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
1.017	-CH ₃	-OCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂
1.018	-CH ₃	-OCOC(CH ₃) ₃

1.019	-CH ₃	-O (CO) OCH ₂ CH ₃
1.020	-CH ₃	-O (CO) SCH ₂ CH ₃
1.021	-CH ₂ CH ₃	-OH
1.022	-CH ₂ CH ₃	-OCOCH ₃
1.023	-CH ₂ CH ₃	-OCOCH ₂ CH ₃
1.024	-CH ₂ CH ₃	-OCOCH (CH ₃) ₂
1.025	-CH ₂ CH ₃	-OCO (CH ₂) ₂ CH ₃
1.026	-CH ₂ CH ₃	-OCOCH (CH ₃) CH ₂ CH ₃
1.027	-CH ₂ CH ₃	-OCOCH ₂ CH (CH ₃) ₂
1.028	-CH ₂ CH ₃	-OCOC (CH ₃) ₃
1.029	-CH ₂ CH ₃	-O (CO) OCH ₂ CH ₃
1.030	-CH ₂ CH ₃	-O (CO) SCH ₂ CH ₃
1.031	-CH ₂ CHF ₂	-OH
1.032	-CH ₂ CHF ₂	-OCOCH ₃
1.033	-CH ₂ CHF ₂	-OCOCH ₂ CH ₃
1.034	-CH ₂ CHF ₂	-OCOCH (CH ₃) ₂
1.035	-CH ₂ CHF ₂	-OCO (CH ₂) ₂ CH ₃
1.036	-CH ₂ CHF ₂	-OCOCH (CH ₃) CH ₂ CH ₃
1.037	-CH ₂ CHF ₂	-OCOCH ₂ CH (CH ₃) ₂
1.038	-CH ₂ CHF ₂	-OCOC (CH ₃) ₃
1.039	-CH ₂ CHF ₂	-O (CO) OCH ₂ CH ₃
1.040	-CH ₂ CHF ₂	-O (CO) SCH ₂ CH ₃
1.041	-CH ₂ CF ₃	-OH
1.042	-CH ₂ CF ₃	-OCOCH ₃
1.043	-CH ₂ CF ₃	-OCOCH ₂ CH ₃
1.044	-CH ₂ CF ₃	-OCOCH (CH ₃) ₂
1.045	-CH ₂ CF ₃	-OCO (CH ₂) ₂ CH ₃
1.046	-CH ₂ CF ₃	-OCOCH (CH ₃) CH ₂ CH ₃
1.047	-CH ₂ CF ₃	-OCOCH ₂ CH (CH ₃) ₂
1.048	-CH ₂ CF ₃	-OCOC (CH ₃) ₃
1.049	-CH ₂ CF ₃	-O (CO) OCH ₂ CH ₃
1.050	-CH ₂ CF ₃	-O (CO) SCH ₂ CH ₃
1.051	-CH ₂ CH=CH ₂	-OH
1.052	-CH ₂ CH=CH ₂	-OCOCH ₃

1.053	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$
1.054	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{OCOCH}(\text{CH}_3)_2$
1.055	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
1.056	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{OCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
1.057	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{OCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
1.058	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{OCOC}(\text{CH}_3)_3$
1.059	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{O}(\text{CO})\text{OCH}_2\text{CH}_3$
1.060	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{O}(\text{CO})\text{SCH}_2\text{CH}_3$
1.061	$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{OH}$
1.062	$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{OCOCH}_3$
1.063	$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$
1.064	$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{OCOCH}(\text{CH}_3)_2$
1.065	$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
1.066	$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{OCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
1.067	$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{OCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
1.068	$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{OCOC}(\text{CH}_3)_3$
1.069	$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{O}(\text{CO})\text{OCH}_2\text{CH}_3$
1.070	$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$-\text{O}(\text{CO})\text{SCH}_2\text{CH}_3$

Таблица 2.

В табл. 2 представлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 3,5-дихлорпирид-4-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 3.

В табл. 3 представлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 2,6-дихлорпирид-3-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 4.

В табл. 4 предоставлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 2,4-дихлорпирид-3-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 5.

В табл. 5 предоставлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 4,6-дихлорпирид-3-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 6.

В табл. 6 предоставлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 2,5-дихлорпирид-4-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 7.

В табл. 7 предоставлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 3,6-дихлорпирид-2-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 8.

В табл. 8 предоставлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 3-хлор-5-фторпирид-2-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 9.

В табл. 9 представлено 70 соединений формулы (I), в которых R¹ и R² представляют собой водород, R⁴ представляет собой 3-хлор-5-трифторметилпирид-2-ил, а R³ и R⁵ имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 10.

В табл. 10 представлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 3,5,6-трихлорпирид-2-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 11.

В табл. 11 предоставлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 2,5-дихлорпирид-3-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 12.

В табл. 12 представлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 2,3-дихлорпирид-4-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 13.

В табл. 13 представлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 2-хлор-4-трифторметилпирид-3-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

перечисленные в табл. 1.

Таблица 31.

В табл. 31 предоставлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 2-метилбензоксазол-5-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 32.

В табл. 32 предоставлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 2,4-дихлорхинолин-3-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 33.

В табл. 33 предоставлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 4-хлор-2-трифторметилхинолин-3-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 34.

В табл. 34 предоставлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 1-хлоризохинолин-3-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

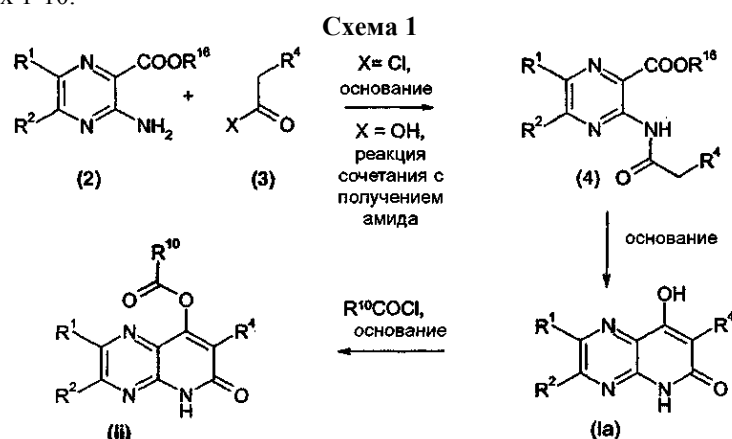
Таблица 35.

В табл. 35 предоставлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 1,4-дихлоризохинолин-3-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Таблица 36.

В табл. 36 предоставлено 70 соединений формулы (I), в которых R^1 и R^2 представляют собой водород, R^4 представляет собой 2,5-диметилпиразоло[1,5-a]пиримидин-7-ил, а R^3 и R^5 имеют значения, перечисленные в табл. 1.

Соединения по изобретению могут быть получены различными способами, например способами, описанными в схемах 1-10.

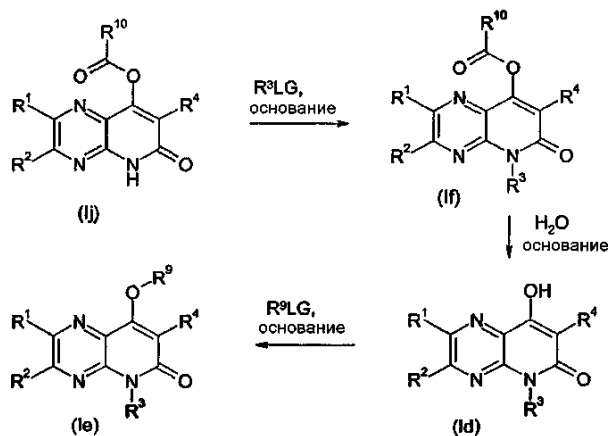


1) Соединения формулы (4), в которой R^1 , R^2 и R^4 имеют значения, определенные для соединения формулы (I), а R^{16} представляет собой C_1 - C_6 -алкил, можно получить в реакции сложного аминопиразинового эфира формулы (2), в которой R^1 и R^2 имеют значения, определенные для соединения формулы (I), а R^{16} представляет собой C_1 - C_6 -алкил, с кислотным производным формулы (3), в которой R^4 имеет значения, определенные для соединения формулы (I), а X представляет собой галоген или гидрокси, как показано на схеме 1. Например, если (3) представляет собой хлорангидрид кислоты (т.е. X представляет собой хлор), то реакцию можно легко осуществить необязательно в присутствии основания, такого как триэтиламин или пиридин, в подходящем растворителе, таком как ацетонитрил или дихлорметан, необязательно с использованием СВЧ-нагрева. Альтернативно, если (3) представляет собой карбоновую кислоту (т.е. X представляет собой гидроксигруппу), то реакцию можно легко осуществить с использованием реакции сочетания с получением амида, например, посредством реакции с агентом реакции сочетания, таким как бис-(2-оксо-3-оксазолидинил)фосфиновый хлорид, в присутствии такого основания, как триэтиламин, в подходящем растворителе, таком как дихлорметан, или посредством другой реакции сочетания с получением амида, которая рассматривалась в *Tetrahedron* (2005), 61(46), 10827-10852.

2) Соединения формулы (Ia), в которой R^1 , R^2 и R^4 имеют значения, определенные для соединения формулы (I), можно получить с помощью реакции соединения формулы (4), которая определена в п.1), с основанием в подходящем растворителе, таком как карбонат калия в *N,N*-диметилформамиде или гексаметилдисилазид лития в тетрагидрофуране, необязательно с использованием СВЧ-нагрева.

3) Соединения формулы (Ij), в которых R^1 , R^2 , R^4 и R^{10} имеют значения, определенные для соединения формулы (I), можно получить посредством реакции соединения формулы (Ia), которая определена в п.2), с хлорангидридом кислоты формулы $R^{10}COCl$ или с ангидридом кислоты формулы $(R^{10}CO)_2O$, где R^{10} имеет значения, определенные для соединений формулы (I), необязательно в присутствии основания, такого как триэтиламин или пиридин, необязательно в подходящем растворителе, таком как дихлорметан.

Схема 2

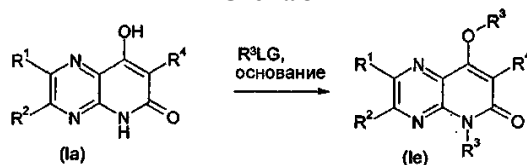


4) Соединения формулы (If), т.е. соединения формулы (I), в которой R^3 имеет значения, определенные для соединения формулы (I), за исключением водорода, а R^5 представляет собой $-O-CO-R^{10}$, можно получить с помощью реакции соединения формулы (Ij), которая определена в п.3), с соединением формулы R^3LG , где R^3 имеет значения, определенные для соединения формулы (I), а LG представляет собой уходящую группу, такую как галогенид, например бромид, или йодид, или тозилат, мезилат или трифлат, в присутствии такого основания, как карбонат калия, необязательно в присутствии активатора/йодида, например йодида калия, в подходящем растворителе, таком как ацетонитрил или N,N-диметилформамид, необязательно с использованием СВЧ-нагрева, как показано на схеме 2.

5) Соединения формулы (Id), т.е. соединения формулы (I), в которой R^3 имеет значения, определенные для соединений формулы (I), за исключением водорода, а R^5 представляет собой гидроксигруппу, можно получить с помощью реакции соединения формулы (If), которая определена в п.4), с основанием, таким как гидроксид натрия или карбонат калия, и водой в подходящем растворителе, таком как метанол или N,N-диметилформамид.

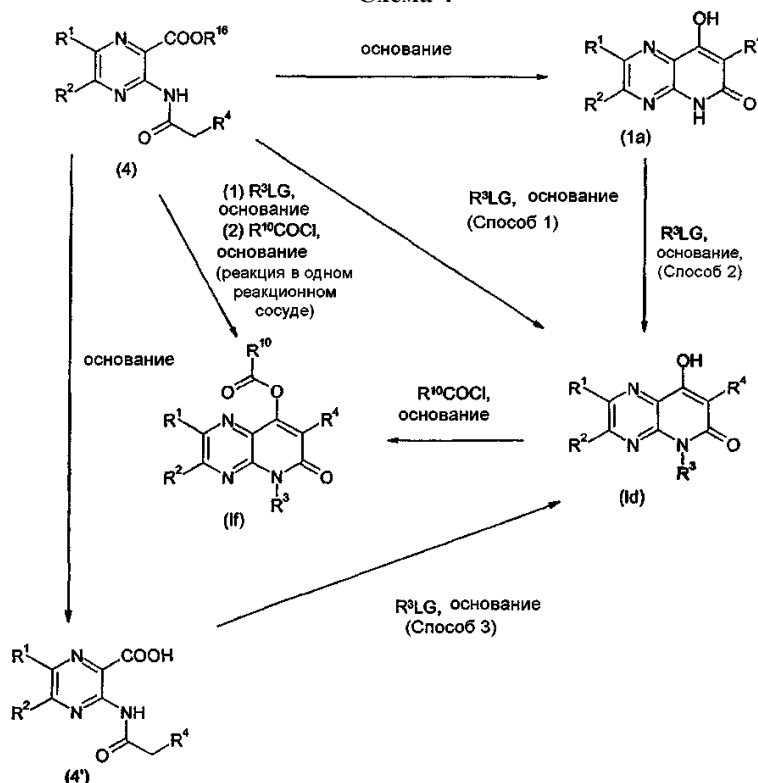
6) Соединения формулы (Ie), т.е. соединения формулы (I), в которой R^3 имеет значения, определенные для соединения формулы (I), за исключением водорода, а R^5 представляет собой $-O-R^9$, можно получить с помощью реакции соединения формулы (Id), которая определена в п.5), с соединением формулы R^9LG , в которой R^9 имеет значения, определенные для соединений формулы (I), а LG представляет собой уходящую группу, такую как галогенид, например бромид, или йодид, или тозилат, мезилат или трифлат, в присутствии основания, такого как карбонат калия, в подходящем растворителе, таком как N,N-диметилформамид.

Схема 3



7) В случае если R^3 и R^9 будут идентичными, например оба будут представлять собой просто алкильные группы, соединения формулы (Ie), которая определена в п.6), также могут быть получены с помощью реакции соединения формулы (Ia), которая определена в п.2), по меньшей мере с двумя эквивалентами соединения формулы R^3LG , которая определена в п.4), в присутствии основания, такого как карбонат калия, в подходящем растворителе, таком как N,N-диметилформамид, как показано на схеме 3.

Схема 4



8) Соединения формулы (If), которая определена в п.4), дополнительно могут быть получены более коротким путем непосредственно из соединения формулы (4), которая определена в п.1), при помощи реакции с соединением формулы R^3LG , которая определена в п.4), в присутствии основания, такого как гексаметилдисилазид натрия или калия, в подходящем растворителе, таком как тетрагидрофуран, необязательно с использованием СВЧ-нагрева, за которой следует реакция с хлорангидридом кислоты формулы $R^{10}COCl$ или с ангидридом кислоты формулы $(R^{10}CO)_2O$, которые определены в 3), необязательно в присутствии основания, такого как триэтиламин, в том же реакционном сосуде, как показано на схеме 4.

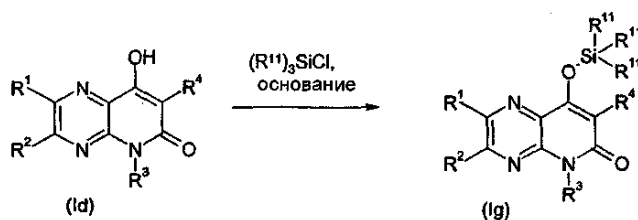
9) Альтернативно, соединения формулы (If), которая определена в п.4), могут быть получены из соединения формулы (Id), которая определена в п.5), при помощи реакции с хлорангидридом кислоты формулы $R^{10}COCl$ или с ангидридом кислоты формулы $(R^{10}CO)_2O$, которые определены в п.3), необязательно в присутствии основания, такого как триэтиламин, необязательно в подходящем растворителе, таком как дихлорметан.

10) Соединения формулы (Id), которая определена в п.5), можно получить взаимодействием соединения формулы (4), которая определена в п.1), с соединением формулы R^3LG , которая определена в 4), в присутствии основания, такого как гексаметилдисилазид калия, в подходящем растворителе, таком как тетрагидрофуран, необязательно с использованием СВЧ-нагрева (способ 1).

11) Соединения формулы (Id), которая определена в п.5), также можно получить из соединения формулы (Ia), которая определена в п.2), при помощи реакции с соединением формулы R^3LG , которая определена в п.4), в присутствии основания, такого как гексаметилдисилазид калия, в подходящем растворителе, таком как тетрагидрофуран, необязательно с использованием СВЧ-нагрева (способ 2). Синтез соединений формулы (Ia) описан в п.2).

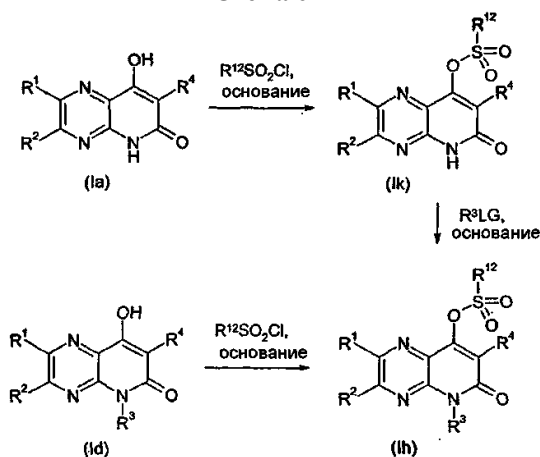
12) Соединения формулы (Ib), которая определена в п.5), также можно получить при помощи реакции соединения формулы (4') с соединением формулы R^3LG , которая определена в п.4), в присутствии основания, такого как гексаметилдисилазид натрия, в подходящем растворителе, таком как тетрагидрофуран, необязательно с использованием СВЧ-нагрева (способ 3). Соединения формулы (4') могут быть получены из соединения формулы (4) при помощи реакции с основанием, таким как гексаметилдисилазид лития, в подходящем растворителе, таком как тетрагидрофуран или N,N-диметилформамид, необязательно с использованием СВЧ-нагрева.

Схема 5



13) Соединения силила формулы (Ig), т.е. соединения формулы (I), в которой R³ имеет значения, определенные для соединения формулы (I), за исключением водорода, а R⁵ представляет собой -O-Si(R¹¹)₃, могут быть получены из соединения формулы (Id), которая определена в п.5), при помощи реакции с триалкилсилилхлоридом формулы (R¹¹)₃SiCl в подходящем растворителе, таком как тетрагидрофуран или ацетонитрил, в присутствии основания, такого как триэтиламин, как показано на схеме 5.

Схема 6

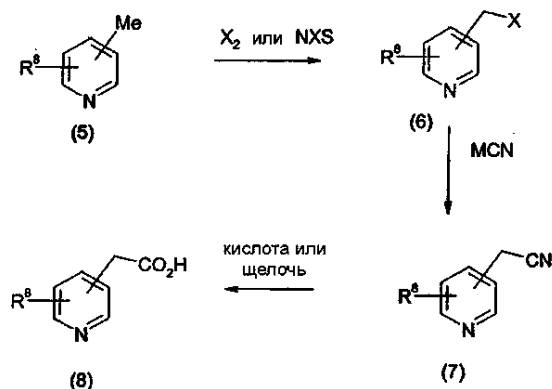


14) Сульфонильные соединения формулы (Ik), в которой R¹, R², R⁴ и R¹² имеют значения, определенные для соединения формулы (I), могут быть получены из соединения формулы (Ia), которая определена в п.2), при помощи реакции с сульфонилхлоридом формулы R¹²SO₂Cl, где R¹² имеет значения, определенные для соединения формулы (I), в присутствии основания, такого как триэтиламин, в подходящем растворителе, таком как тетрагидрофуран или дихлорметан, как показано на схеме 6.

15) Сульфонильные соединения формулы (Ih), т.е. соединения формулы (I), в которой R³ имеют значения, определенные для соединений формулы (I), за исключением водорода, а R⁵ представляет собой -O-SO₂-R¹², можно получить взаимодействием соединения формулы (Ik), которая определена в п.13), с соединением формулы R³LG, которая определена в п.4), в присутствии основания, такого как гексаметилдисилазид натрия или калия, в подходящем растворителе, таком как тетрагидрофуран, необязательно с использованием СВЧ-нагрева.

16) Альтернативно, соединения формулы (Ih), которая определена в п.14), можно получить взаимодействием соединения формулы (Id), которая определена в п.5), с сульфонилхлоридом формулы R¹²SO₂Cl, которая определена в п.13), в присутствии основания, такого как триэтиламин, в подходящем растворителе, таком как тетрагидрофуран или дихлорметан.

Схема 7



17) В некоторых случаях необходимо получать пиридилуксусные кислоты формулы (8), когда они не доступны на рынке. Стандартный способ синтеза показан на схеме 7. Пиридилметилгалогениды формулы (6), в которой R⁸ имеет значения, определенные для соединения формулы (I), а X представляет со-

бой галоген, можно получить взаимодействием замещенного метилпиридина формулы (5), в которой R⁸ имеет значения, определенные для соединения формулы (I), с галогенирующим агентом, таким как галоген формулы (2), в которой X представляет собой хлор или бром, в присутствии света, или с

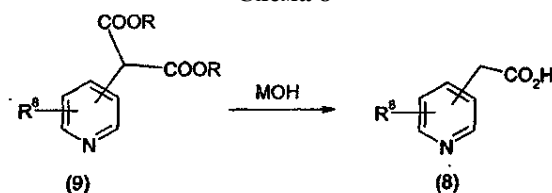


N-галогенсукцинимидом формулы , где X представляет собой хлор, бром или иод, в присутствии радикального инициатора, такого как бензоил пероксид, в подходящем растворителе, таком как тетра-хлористый углерод, и необязательно в присутствии источника света, такого как 500-ваттная вольфрам-во-галогеновая лампа, при кипячении с обратным холодильником.

18) Цианометилпиридины формулы (7), в которой R⁸ имеет значения, определенные для соединения формулы (I), можно получить взаимодействием соединения формулы (6), которая определена в п.17), с цианидом металла, таким как цианид калия, в подходящем растворителе, таком как этанол, при кипячении с обратным холодильником.

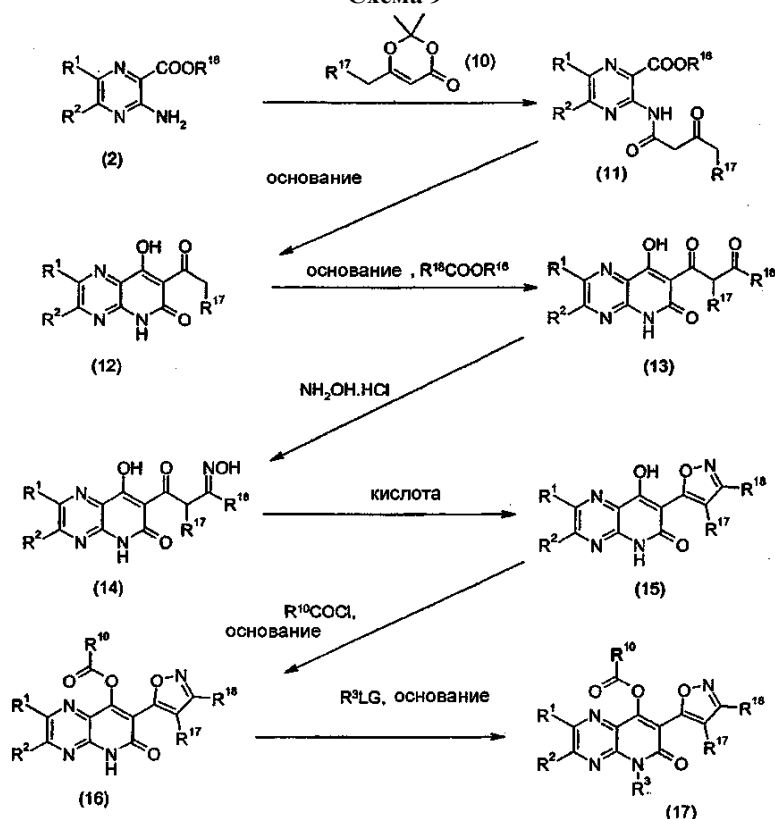
19) Пиридилуксусные кислоты формулы (8), в которой R⁸ имеет значения, определенные для соединений формулы (I), можно получить взаимодействием соединения формулы (7), которая определена в п.18), гидролизом в присутствии водной кислоты или щелочи, но предпочтительно водной кислоты, например водной серной кислоты, при кипячении с обратным холодильником.

Схема 8



20) Пиридилуксусные кислоты формулы (8) можно получить гидролизом пиридилмалонатов формулы (9) в присутствии, например, гидроксида щелочного металла MOH, в котором M представляет собой натрий или калий, в подходящем растворителе, таком как метанол или этанол, необязательно в присутствии воды.

Схема 9



21) Дикетоамиды формулы (11), в которой R¹ и R² имеют значения, определенные для соединения формулы (I), R¹⁶ имеет значения, определенные в п.1), а R¹⁷ представляет собой водород, C₁-C₆-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, арил или арил, замещенный от одного до пяти R⁸, которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до четырех R⁸, которые могут быть одинаковыми или различными, могут быть получены при помощи реакции соединения формулы

(2), которая определена в п.1), с соединением формулы (10), в которой R^{17} представляет собой водород, C_1 - C_6 -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил, арил или арил, замещенный от одного до пяти R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до четырех R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными, в подходящем растворителе, таком как толуол, при температуре в диапазоне от 75 до 150°C, предпочтительно при кипячении с обратным холодильником, как показано на схеме 9.

22) Соединения формулы (12), в которой R^1 и R^2 имеют значения, определенные для соединения формулы (I), а R^{17} имеет значения, определенные в п.21), можно получить из соединения формулы (11), которая определена в п.21), путем нагревания с подходящим основанием, таким как алкоксид щелочного металла, например метоксид натрия, в подходящем растворителе, таком как метанол, предпочтительно при кипячении с обратным холодильником.

23) Соединения формулы (13), в которой R^1 и R^2 имеют значения, определенные для соединения формулы (I), R^{17} имеет значения, определенные в п.21), а R^{18} представляет собой C_1 - C_6 -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил, арил или арил, замещенный от одного до пяти R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до четырех R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными, можно получить из соединения формулы (12), которая определена в п.22), при помощи реакции со сложным эфиром формулы $R^{18}COOR^{16}$, где R^{18} представляет собой C_1 - C_6 -алкил, C_1 - C_4 -галогеналкил, арил или арил, замещенный от одного до пяти R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до четырех R^8 , которые могут быть одинаковыми или различными, и R^{16} имеет значения, определенные в п.1), с подходящим основанием, таким как натрий или гидрид натрия, в $R^{18}COOR^{16}$ в качестве растворителя или, альтернативно, с сорастворителем, таким как толуол, при температуре в диапазоне от 40 до 100°C, предпочтительно от 50 до 75°C.

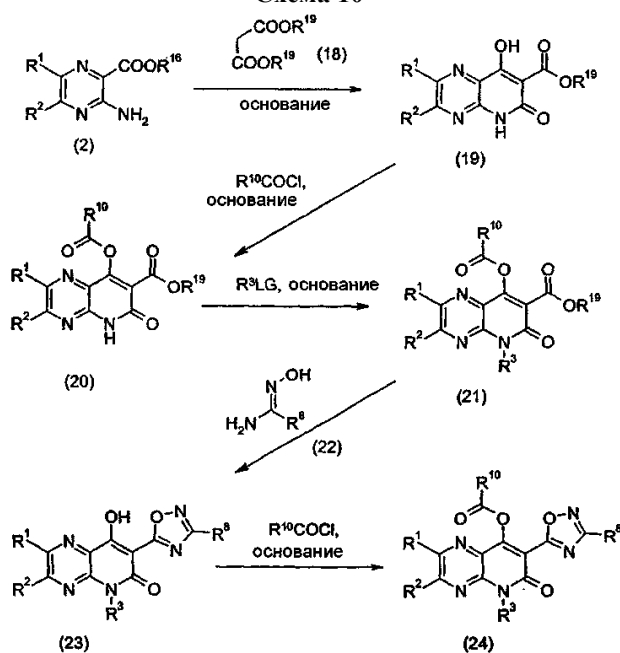
24) Соединения формулы (14), в которой R^1 и R^2 имеют значения, определенные для соединения формулы (I), R^{17} имеет значения, определенные в п.21), а R^{18} имеет значения, определенные в п.23), можно получить из соединения формулы (13), которая определена в п.23), путем нагревания с гидроксидом или его солями, в подходящем растворителе, таком как этанол, предпочтительно при кипячении с обратным холодильником.

25) Соединения формулы (15), в которой R^1 и R^2 имеют значения, определенные для соединения формулы (I), R^{17} имеет значения, определенные в п.21), а R^{18} имеет значения, определенные в п.23), можно получить из соединения формулы (14), которая определена в п.24), путем нагревания с подходящей кислотой, такой как уксусная кислота или трифторуксусная кислота, предпочтительно при кипячении с обратным холодильником.

26) Соединения формулы (16), в которой R^1 , R^2 и R^{10} имеют значения, определенные для соединения формулы (I), R^{17} имеет значения, определенные в п.21), а R^{18} имеет значения, определенные в п.23), можно получить при помощи реакции соединения формулы (15), которая определена в п.25), с хлорангидридом кислоты формулы $R^{10}COCl$, которая определена в п.3), в присутствии основания, такого как пиридин, в подходящем растворителе, таком как дихлорметан, предпочтительно при температуре окружающей среды.

27) Соединения формулы (17), в которой R^1 , R^2 и R^{10} имеют значения, определенные для соединения формулы (I), R^3 имеет значения, определенные для соединения формулы (I), за исключением водорода, R^{17} имеет значения, определенные в п.21), а R^{18} имеет значения, определенные в п.23), можно получить при помощи реакции соединения формулы (16), которая определена в п.26), с соединением формулы R^3LG , которая определена в п.4), и подходящим основанием, таким как карбонат калия, в подходящем растворителе, таком как N,N-диметилформамид, при нагревании необязательно СВЧ-волнами, при температуре в диапазоне от 50 до 150°C, предпочтительно от 80 до 120°C.

Схема 10



28) Соединения формулы (19), в которой R^1 и R^2 имеют значения, определенные для соединения формулы (I), а R^{19} представляет собой C_1 - C_6 -алкил, можно получить взаимодействием сложного эфира аминопиразина формулы (2), которая определена в п.1), с диалкилмалонатом формулы $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{R}^{19})_2$, в которой R^{19} представляет собой C_1 - C_6 -алкил, в присутствии основания, такого как метоксид натрия, в подходящем растворителе, таком как метанол, при температуре в диапазоне от 25 до 80°C, предпочтительно от 40 до 65°C, как показано на схеме 10.

29) Соединения формулы (20), в которой R^1 , R^2 и R^{10} имеют значения, определенные для соединения формулы (I), а R^{19} представляет собой C_1 - C_6 -алкил, можно получить взаимодействием соединения формулы (19), которая определена в п.28), с хлорангидридом кислоты формулы R^{10}COCl , которая определена в п.3), в присутствии основания, такого как пиридин, в подходящем растворителе, таком как 1,2-дихлорэтан, при температуре в диапазоне от 25 до 100°C, предпочтительно от 60 до 85°C.

30) Соединения формулы (21), в которой R^1 , R^2 и R^{10} имеют значения, определенные для соединения формулы (I), R^3 имеет значения, определенные для соединения формулы (I), за исключением водорода, а R^{19} представляет собой C_1 - C_6 -алкил, можно получить из соединения формулы (20), которая определена в п.29), при помощи реакции с соединением формулы R^3LG , которая определена в п.4), в присутствии подходящего основания, такого как карбонат калия, в подходящем растворителе, таком как N,N-диметилформамид, при температуре в диапазоне от 50 до 150°C, предпочтительно от 80 до 120°C, необязательно при нагревании СВЧ-волнами.

31) Соединения формулы (23), в которой R^1 , R^2 и R^8 имеют значения, определенные для соединения формулы (I), а R^3 имеет значения, определенные для соединения формулы (I), за исключением водорода, можно получить из соединения формулы (21), которая определена в п.30), путем нагревания с гидроксисламиноном формулы (22), в которой R^8 имеет значения, определенные для соединения формулы (I), в подходящем растворителе, таком как толуол, предпочтительно при кипячении с обратным холодильником.

32) Соединения формулы (24), в которой R^1 , R^2 , R^8 и R^{10} имеют значения, определенные для соединения формулы (I), а R^3 имеет значения, определенные для соединения формулы (I), за исключением водорода, можно получить при помощи реакции соединения формулы (23) с хлорангидридом кислоты формулы R^{10}COCl , которая определена в п.3), в присутствии основания, такого как пиридин, в подходящем растворителе, таком как дихлорметан.

Соединения формулы (I) по изобретению можно использовать в качестве гербицидов в немодифицированном виде, в котором их получают при синтезе, но, как правило, их различными способами включают в состав гербицидных композиций с использованием вспомогательных веществ для составов, например носителей, растворителей и поверхностно-активных веществ. Составы могут существовать в различных физических формах, например в форме опудривающих средств, гелей, смачивающихся порошков, диспергируемых в воде гранул, диспергируемых в воде таблеток, шипучих гранул, концентратов эмульсии, концентратов микроэмульсии, эмульсий "масло-в-воде", текучих концентратов на масляной основе, водных дисперсий, масляных дисперсий, суспензий для капсул, эмульгируемых гранул, растворимых жидкостей, водорастворимых концентратов (с использованием воды или смешиваемого с водой органического растворителя в качестве носителя), импрегнированных полимерных пленок.

нок или в других формах, о которых можно узнать, например, из "Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products", 5th Edition, 1999. Такие составы можно или использовать сразу, или разводить перед использованием. Разведение можно выполнять, например, с использованием воды, жидких фертилизаторов, питательных микроэлементов, биологических организмов, масла или растворителей.

Составы можно получить, например, смешивая активный ингредиент со вспомогательным веществом для составов для того, чтобы получить композиции в форме мелкодисперсного твердого вещества, гранул, растворов, дисперсий или эмульсий. Активные ингредиенты также могут входить в составы с другими вспомогательными веществами, такими как мелкодисперсные твердые вещества, минеральные масла, масла растительного или животного происхождения, модифицированные масла растительного или животного происхождения, органические растворители, вода, поверхностно-активные вещества или их сочетания. Активные ингредиенты также могут содержаться в очень мелких микрокапсулах, состоящих из полимера. Микрокапсулы содержат активные ингредиенты в пористом носителе. Это позволяет высвобождать активные ингредиенты в окружающую среду в контролируемых количествах (например, с низкой скоростью). Микрокапсулы обычно имеют диаметр от 0,1 до 500 мкм. Они содержат активные ингредиенты в количестве приблизительно от 25 до 95 мас.% от массы капсулы. Активные ингредиенты могут существовать в форме монолитного твердого вещества, в форме мелких частиц в твердой или жидкой дисперсии или в форме подходящего раствора. Инкапсулирующие мембраны содержат, например, природные или синтетические каучуки, целлюлозу, стирол/бутадиеновые сополимеры, полиакрилонитрил, полиакрилат, полиэфиры, полиамиды, полимочевины, полиуретаны или химически модифицированные полимеры и ксантаты крахмалов или другие полимеры, которые известны специалисту в данной области в таком контексте. Альтернативно, можно получить очень мелкие микрокапсулы, в которых активный ингредиент содержится в форме мелкодисперсных частиц в твердой матрице основного вещества, но сами микрокапсулы не инкапсулированы.

Вспомогательные вещества для составов, которые подходят для получения композиций по изобретению, известны *per se*. В качестве жидких носителей можно использовать воду, толуол, ксилол, петролейный эфир, растительные масла, ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон, ангидриды кислот, ацетонитрил, ацетофенон, амилацетат, 2-бутанон, бутиленкарбонат, хлорбензол, циклогексан, циклогексанол, алкиловые эфиры уксусной кислоты, диацетоновый спирт, 1,2-дихлорпропан, диэтаноламин, *p*-диэтилбензол, диэтиленгликоль, диэтиленгликолябиетат, бутиловый эфир диэтиленгликоля, этиловый эфир диэтиленгликоля, метиловый эфир диэтиленгликоля, *N,N*-диметилформамид, диметилсульфоксид, 1,4-диоксан, дипропиленгликоль, метиловый эфир дипропиленгликоля, дипропиленгликоль дибензоат, дипрокситол, алкилпирролидон, этилацетат, 2-этилгексанол, этиленкарбонат, 1,1,1-трихлорэтан, 2-гептанон, α -пинен, *d*-лимонен, этиллактат, этиленгликоль, бутиловый эфир этиленгликоля, метиловый эфир этиленгликоля, γ -бутиролактон, глицерин, ацетат глицерина, диацетат глицерина, триацетат глицерина, гексадекан, гексиленгликоль, изоамилацетат, изоборнилацетат, изооктан, изофорон, изопропилбензол, изопропилмиристат, молочную кислоту, лауриламмин, мезитилоксид, метоксипропанол, метилизоамилкетон, метилизобутилкетон, метиллаурат, метилоктаноат, метилолеат, метиленхлорид, *m*-ксилол, *n*-гексан, *n*-октиламин, октадекановую кислоту, октиламинацетат, олеиновую кислоту, олеиламин, *o*-ксилол, фенол, полиэтиленгликоль (PEG400), пропионовую кислоту, пропиллактат, пропиленкарбонат, пропиленгликоль, метиловый эфир пропиленгликоля, *p*-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 с большой молекулярной массой, такие как амиловый спирт, тетрагидрофуруриловый спирт, гексанол, октанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, *N*-метил-2-пирролидон и т.п. Как правило, вода является излюбленным носителем для разведения концентратов. Подходящими твердыми носителями являются, например, тальк, диоксид титана, пирофиллитовая глина, диоксид кремния, аттапульгитовая глина, диатомовая земля, известняк, карбонат кальция, бентонит, монтмориллонит кальция, шелуха семян хлопчатника, пшеничная мука, соевая мука, пемза, древесная мука, скорлупа грецких орехов, лигнин и похожие вещества, которые описаны, например, в CFR 180.1001. (c) & (d).

Можно успешно использовать большое число поверхностно-активных веществ как в твердых, так и в жидких составах, особенно в тех составах, которые можно разбавлять носителем перед использованием. Поверхностно-активные вещества могут быть анионными, катионными, неионными или полимерными, и их можно использовать в качестве эмульсификаторов, смачивающих средств или суспендирующих средств или для других целей. Обычные поверхностно-активные вещества включают, например, соли алкилсульфатов, такие как лаурилсульфат диэтаноламмония; соли алкиларилсульфонатов, такие как додецилбензолсульфонат кальция; продукты присоединения алкилфенола/алкиленоксида, такие как *но*-нилфенол этоксилят; продукты присоединения этанола/алкиленоксида, такие как тридецилэтанол этоксилят; мыла, такие как стеарат натрия; соли алкилнафталенсульфонатов, такие как дибутилнафталенсульфонат натрия; диалкиловые эфиры солей сульфосукцинатов, такие как ди(2-этилгексил)-

сульфосукцинат натрия; сложные эфиры сорбита, такие как сорбитан олеат; четвертичные амины, такие как лаурилтриметиламмоний хлорид, сложные эфиры полиэтиленгликоля и жирных кислот, такие как полиэтиленгликоль стеарат; блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида; и соли моно- и диалкилфосфатных эфиров; а также дополнительные вещества, описанные, например, в "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual". MC Publishing Corp, Ridgewood New Jersey, 1981.

Дополнительные вспомогательные вещества, которые обычно могут использоваться в пестицидных составах, включают ингибиторы кристаллизации, модификаторы вязкости, суспендирующие средства, красители, антиоксиданты, вспенивающие средства, светопоглощители, вспомогательные вещества для смешивания, пеногасители, комплексообразователи, нейтрализующие или pH-модифицирующие вещества и буферы, ингибиторы коррозии, отдушки, смачивающие средства, усилители поглощения, питательные микроэлементы, пластификаторы, глйданты, смазывающие средства, дисперсанты, загустители, антифризы, бактерицидные средства, а также жидкие и твердые фертилизаторы.

Композиции по изобретению могут дополнительно содержать добавки, содержащие масла растительного или животного происхождения, минеральное масло, алкиловые эфиры таких масел или смеси таких масел и производные масел. Количество масляной добавки в композиции по изобретению составляет, как правило, от 0,01 до 10% исходя из смеси для опрыскивания. Например, масляную добавку можно добавлять в резервуар опрыскивателя в желаемой концентрации после получения смеси для опрыскивания. Предпочтительные масляные добавки содержат минеральные масла или масла растительного происхождения, например рапсовое масло, оливковое масло или подсолнечное масло, эмульгированное растительное масло, такое как AMIGO® (Rhône-Poulenc Canada Inc.), алкиловые эфиры масел растительного происхождения, например метильные производные, или масла животного происхождения, такие как рыбий жир или говяжий жир. Предпочтительная добавка содержит, например, в качестве активных компонентов, по существу, 80 мас.% алкиловых эфиров рыбьего жира и 15 мас.% метилированного рапсового масла, а также 5 мас.% обычных эмульсификаторов и pH-модификаторов. Особенно предпочтительные масляные добавки содержат алкиловые эфиры C₈-C₂₂-жирных кислот, особенно метильные производные C₁₂-C₁₈-жирных кислот, например, важное значение имеют 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 производным метилового эфира жирной кислоты является Emery® 2230 и 2231 (Cognis GmbH). Эти и другие производные масел также известны из Compendium of Herbicide Adjuvants, 5th Edition, Southern Illinois University, 2000.

Применение и действие масляных добавок может быть дополнительно улучшено посредством комбинирования с поверхностно-активными веществами, такими как неионные, анионные или катионные поверхностно-активные вещества. Примеры подходящих анионных, неионных и катионных поверхностно-активных веществ перечислены на стр. 7 и 8 в WO 97/34485. Предпочтительными поверхностно-активными веществами являются анионные поверхностно-активные вещества, относящиеся к классу соединений додецилбензилсульфоната, особенно его кальциевые соли, а также неионные поверхностно-активные средства, относящиеся к классу этоксилов жирных спиртов. Особое предпочтение отдается этоксилированным C₁₂-C₂₂-жирным спиртам, обладающим степенью этоксилирования от 5 до 40. Примерами коммерчески доступных поверхностно-активных веществ являются соединения типа Genapol (Clariant AG). Предпочтительными также являются кремнийорганические поверхностно-активные вещества, особенно полиалкилоксид-модифицированные гептаметилтрилоксаны, которые коммерчески доступны, например, в виде Silwet L-77®, а также перфорированные поверхностно-активные вещества. Концентрация поверхностно-активных веществ относительно общего количества добавки, как правило, составляет от 1 до 30 мас.%. Примерами масляных добавок, состоящих из смесей масла или минеральных масел или их производных с поверхностно-активными веществами, являются Edenor ME SU®, Turbocharge® (Syngenta AG, CH) или ActipronC (BP Oil UK Limited, GB).

При желании, также можно отметить поверхностно-активные вещества, которые используются в составах сами по себе, т.е. без масляных добавок.

Кроме того, добавление органического растворителя к смеси масляной добавки и поверхностно-активного вещества может способствовать дополнительному усилению действия. Подходящими растворителями являются, например, Solvesso® (ESSO) или Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). Концентрация таких растворителей может составлять от 10 до 80 мас.% от общей массы. Масляные добавки, которые присутствуют в примеси с растворителями, описаны, например, в US-A-4834908. Коммерчески доступная масляная добавка, раскрытая в нем, известна под названием MERGE® (BASF Corporation). Кроме того, масляной добавкой, которая предпочтительна по изобретению, является SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada).

В дополнение к масляным добавкам, перечисленным выше, в целях усиления действия композиций по изобретению в смесь для опрыскивания также можно добавлять составы с алкилпирролидонами (например, Agrimax®). Также можно использовать составы с синтетическими пространственными решетками, например с полиакриламидом, поливиниловыми соединениями или поли-1-р-ментеном (например,

Bond®, Courier® или Emerald®). Также можно добавлять растворы, содержащие пропионовую кислоту, например Eurogkem Pen-e-trate®, в смесь для опрыскивания в качестве средства, усиливающего действие.

Гербицидные композиции, как правило, содержат соединения формулы (I) в количестве от 0,1 до 99 мас.%, в особенности от 0,1 до 95 мас.% и вспомогательные вещества для составов в количестве от 1 до 99,9 мас.%, которые предпочтительно содержат поверхностно-активное вещество в количестве от 0 до 25 мас.%. Тогда как коммерческие продукты предпочтительно будут представлены в виде концентрированных составов, конечный пользователь обычно будет использовать разбавленные составы.

Нормы расхода соединений формулы (I) могут меняться в широких пределах и зависят от свойств почвы, способа применения (до или после всходов; дезинфекция семян; внесение в борозду для семян; применение для беспашотной обработки и т.д.), сельскохозяйственной культуры, регулируемой травы или сорняка, преобладающих климатических условий и других факторов, определяемых способом применения, временем применения и целевой сельскохозяйственной культуры. Соединения формулы (I) по изобретению, как правило, применяют из расхода от 10 до 2000 г/га, в особенности от 50 до 1000 г/га.

Предпочтительные составы имеют, главным образом, следующие композиции (% = процент по массе).

Концентраты эмульсии:

активный ингредиент: 1-95%, предпочтительно 60-90%;

поверхностно-активное средство: 1-30%, предпочтительно 5-20%;

жидкий носитель: 1-80%, предпочтительно 1-35%.

Порошки:

активный ингредиент: 0,1-10%, предпочтительно 0,1-5%;

твердый носитель: 99,9-90%, предпочтительно 99,9-99%.

Концентраты суспензии:

активный ингредиент: 5-75%, предпочтительно 10-50%;

вода: 94-24%, предпочтительно, 88-30%;

поверхностно-активное средство: 1-40%, предпочтительно 2-30%.

Смачивающиеся порошки:

активный ингредиент: 0,5-90%, предпочтительно 1-80%;

поверхностно-активное средство: 0,5-20%, предпочтительно 1-15%;

твердый носитель: 5-95%, предпочтительно 15-90%.

Гранулы:

активный ингредиент: 0,1-30%, предпочтительно 0,1-15%;

твердый носитель: 99,5-70%, предпочтительно 97-85%.

Следующие примеры дополнительно иллюстрируют, но не ограничивают, изобретение.

Примеры составов, содержащих гербициды формулы (I) (% = мас.%).

<u>F1. Эмульгируемые концентраты</u>	a)	b)	c)	d)
активный ингредиент	5%	10%	25%	50%
додецилбензолсульфонат кальция	6%	8%	6%	8%
полиглицоловый эфир касторового масла (36 молей оксида этилена)	4%	-	4%	4%
полиглицоловый эфир октилфенола (7-8 молей оксида этилена)	-	4%	-	2%
NMP	-	-	10%	20%
смесь ароматических углеводородов C ₉ -C ₁₂	85%	78%	55%	16%

Эмульсии любой желаемой концентрации можно получить из таких концентратов при разбавлении водой.

<u>F2. Растворы</u>	a)	b)	c)	d)
активный ингредиент	5%	10%	50%	90%
1-метокси-3-(3-метоксипропокси)-пропан	-	20%	20%	-
полиэтиленгликоль с мол. массой 400	20%	10	-	-
NMP	-	-	30%	10%
смесь ароматических углеводородов C ₈ -C ₁₂	75%	60%	-	-

Растворы пригодны для использования в форме микрокапель.

<u>F3. Смачивающиеся порошки</u>	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 оксида этилена)	–	1%	2%	–
мелкодисперсная кремниевая кислота	1%	3%	5%	10%
каолин	88%	62%	35%	–

Активный ингредиент тщательно смешивают со вспомогательными веществами, а смесь тщательно перемалывают на подходящей мельнице, что дает смачивающиеся порошки, которые можно разводить водой, чтобы получить суспензию с любой желаемой концентрацией.

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

Активный ингредиент растворяют в метиленхлориде и наносят на носитель распылением, а затем выпаривают растворитель в вакууме.

<u>F5. Гранулы с нанесенным покрытием</u>	a)	b)	c)
активный ингредиент	0,1%	5%	15%
полиэтиленгликоль с мол. массой 200	1%	2%	3%
мелкодисперсная кремниевая кислота	0,9%	1%	2%
неорганический носитель (диаметр 0,1-1 мм) например, CaCO ₃ или SiO ₂	98,0%	92%	80%

Мелко измолотый активный ингредиент в смешивателе однородно наносят на носитель, увлажненный полиэтиленгликолем. Таким образом получают непьющие покрытые гранулы.

<u>F6. Экструдированные гранулы</u>	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 и перемалывают со вспомогательными веществами, а смесь увлажняют водой. Смесь экструдировать, а затем высушивают в потоке воздуха.

<u>F7. Порошки</u>	a)	b)	c)
активный ингредиент	0,1%	1%	5%
тальк	39,9%	49%	35%
каолин	60,0%	50%	60%

Готовые к использованию порошки получают смешиванием активного ингредиента с носителями и перемалыванием смеси на подходящей мельнице.

<u>Ф8. Концентраты суспензий</u>	a)	b)	c)	d)
активный ингредиент	3%	10%	25%	50%
этиленгликоль	5%	5%	5%	5%
полигликолевый эфир нонилфенола (15 молей оксида этилена)	–	1%	2%	–
лигносульфонат натрия	3%	3%	4%	5%
карбоксиметилцеллюлоза	1%	1%	1%	1%
водный 37% раствор формальдегида	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
эмульсия кремниевого масла	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
вода	87%	79%	62%	38%

Мелко перемолотый активный ингредиент тщательно смешивают со вспомогательными веществами, что дает концентрат суспензии, из которого можно при разбавлении водой получить суспензию с любой желаемой концентрацией.

Изобретение относится к способу контролирования растений, который включает нанесение на растение или его локус гербицидно эффективного количества соединения формулы (I).

Также изобретение относится к способу ингибирования роста растений, который включает нанесение на растение или его локус гербицидно эффективного количества соединения формулы (I).

Также изобретение относится к способу избирательного контролирования трав и сорняков в посевах полезных растений, который включает нанесение на полезные растения или на его локус или на обрабатываемые земли гербицидно эффективного количества соединения формулы (I).

Культуры полезных растений, в отношении которых может быть использована композиция согласно изобретению, включают многолетние культуры, такие как цитрусовые, виноград, орехи, масличные пальмы, оливы, семечковые, косточковые и каучуковые, и однолетние сельскохозяйственные культуры, такие как зерновые, например ячмень и пшеница, хлопок, рапс, кукуруза, рис, соевые бобы, сахарная свекла, сахарный тростник, подсолнечник, декоративные растения и овощи, в особенности зерновые, кукуруза и соевые бобы.

Подлежащие контролю травы и сорняки могут представлять собой как однодольные виды, например *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Bromus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria*, *Sida* и *Sorghum*, так и двудольные виды, например *Abutilon*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Ipomoea*, *Nasturtium*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* и *Xanthium*.

Сельскохозяйственными культурами следует считать культуры, которые сделаны устойчивыми к гербицидам или к классам гербицидов (например, к ауксинам или ALS-, GS-, EPSPS-, PPO- и HPPD-ингибиторам) с помощью традиционных способов селекции или генетической инженерии. Примером сельскохозяйственной культуры, которую сделали устойчивой к имидазолинонам, например к имазамоксу, с помощью традиционных способов селекции, является сурепица Clearfield® (канола). Примеры сельскохозяйственных культур, которые были сделаны устойчивыми к гербицидам с помощью способов генетической инженерии, включают, например, глифосат- и глюфосинат-устойчивые сорта кукурузы, коммерчески доступные под торговыми названиями RoundupReady® и LibertyLink®.

Также сельскохозяйственными культурами следует считать культуры, которые сделаны устойчивыми к вредным насекомым с помощью способов генетической инженерии, например Bt кукуруза (устойчива к европейскому кукурузному мотыльку), Bt хлопок (устойчив к хлопковому долгоносику), а также Bt картофель (устойчив к колорадскому жуку). Примерами кукурузы Bt являются гибриды Bt 176 кукурузные гибриды NK® (Syngenta Seeds). Токсин Bt представляет собой белок, в природе образуемый почвенными бактериями *Bacillus thuringiensis*. Примеры токсинов или трансгенных растений, способных синтезировать такие токсины, описаны в EP-A-451878, EP-A-374753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 и EP-A-427529. Примерами трансгенных растений, содержащих один или несколько генов, которые кодируют устойчивость к насекомым и экспрессируют один или несколько токсинов, являются KnockOut® (кукуруза), Yield Gard® (кукуруза), NuCOTIN33B® (хлопок), Bollgard® (хлопок), NewLeaf® (картофель), NatureGard® и Protexcta®. Культурное растение или его семенной материал могут быть устойчивыми как к гербицидам, так и в то же время к пожиранию насекомыми ("накопившиеся" трансгенные события). Например, семя может обладать способностью экспрессировать инсектицидный белок Cry3 и в то же время быть устойчивым к глифосату.

Сельскохозяйственными культурами следует считать культуры, которые получены традиционными способами селекции или генетической инженерии и имеют так называемые продуктивные признаки (например, улучшенная стабильность при хранении, повышенная пищевая ценность и улучшенный вкус).

Обрабатываемые земли включают землю, на которой сельскохозяйственные культуры уже растут, и землю, предназначенную для культивирования этих сельскохозяйственных культур. Соединения по изобретению можно применять до входов сорняков (применение до всходов) или после всходов сорняков

(применение после всходов), и, в частности, они эффективны при применении после всходов.

Соединения формулы (I) по изобретению также можно использовать в сочетании с одним или несколькими дополнительными гербицидами. В частности, значение имеют следующие смеси соединения формулы (I).

Смеси соединения формулы (I) с синтетическим ауксином (например, соединение формулы (I) + клопиралид (162), соединение формулы (I) + 2,4-D (211), соединение формулы (I) + дикамба (228), соединение формулы (I) + дифенамид (274), соединение формулы (I) + МСРА (499), соединение формулы (I) + квинхлорак (712) или соединение формулы (I) + аминокпиралид (CAS RN 150114-71-9)).

Смеси соединения формулы (I) с дифлуфензопиром (252).

Смеси соединения формулы (I) с ацетанилидом (например, соединение формулы (I) + ацетохлор (5), соединение формулы (I) + диметанамид (260), соединение формулы (I) + метолахлор (548), соединение формулы (I) + S-метолахлор (549) или соединение формулы (I) + претилахлор (656)).

Смеси соединения формулы (I) с флампроп-М (355).

Смеси соединения формулы (I) с флуфенацетом (BAY FOE 5043) (369).

Смеси соединения формулы (I) с пироксасульфен (CAS RN 447399-55-5).

Смеси соединения формулы (I) с ингибитором HPPD (например, соединение формулы (I) + изоксафлутол (479), соединение формулы (I) + мезотрион (515), соединение формулы (I) + пирасульфотол (CAS RN 365400-11-9), соединение формулы (I) + сулкотрион (747), соединение формулы (I) + темботрион (CAS RN 335104-84-2), соединение формулы (I) + топрамезон (CAS RN 210631-68-8), соединение формулы (I) + 4-гидрокси-3-[[2-[(2-метоксиэтокси)метил]-6-(трифторметил)-3-пиридинил]карбонил]бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (CAS RN 352010-68-5) или соединение формулы (I) + 4-гидрокси-3-[[2-(3-метоксипропил)-6-(дифторметил)-3-пиридинил]карбонил]бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он (CAS RN 894355-80-7)).

Смеси соединения формулы (I) с триазином (например, соединение формулы (I) + атразин (37) или соединение формулы (I) + тербутилазин (775)).

Смеси соединения формулы (I) с триазином и ингибитором HPPD (например, соединение формулы (I) + триазин + изоксафлутол, соединение формулы (I) + триазин + мезотрион, соединение формулы (I) + триазин + пирасульфотол, соединение формулы (I) + триазин + сулкотрион, соединение формулы (I) + триазин + темботрион, соединение формулы (I) + триазин + топрамезон, соединение формулы (I) + триазин + 4-гидрокси-3-[[2-[(2-метоксиэтокси)метил]-6-(трифторметил)-3-пиридинил]карбонил]бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он или соединение формулы (I) + триазин + 4-гидрокси-3-[[2-(3-метоксипропил)-6-(дифторметил)-3-пиридинил]карбонил]бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он).

Смеси соединения формулы (I) с глифосатом (419).

Смеси соединения формулы (I) с глифосатом и ингибитором HPPD (например, соединение формулы (I) + глифосат + изоксафлутол, соединение формулы (I) + глифосат + мезотрион, соединение формулы (I) + глифосат + пирасульфотол, соединение формулы (I) + глифосат + сулкотрион, соединение формулы (I) + глифосат + темботрион, соединение формулы (I) + глифосат + топрамезон, соединение формулы (I) + глифосат + 4-гидрокси-3-[[2-[(2-метоксиэтокси)метил]-6-(трифторметил)-3-пиридинил]карбонил]бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он или соединение формулы (I) + глифосат + 4-гидрокси-3-[[2-(3-метоксипропил)-6-(дифторметил)-3-пиридинил]карбонил]бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он).

Смеси соединения формулы (I) с глюфосинат-аммонием (418).

Смеси соединения формулы (I) с глюфосинат-аммонием и ингибитором HPPD (например, соединения формулы (I) + глюфосинат-аммоний + изоксафлутол, соединение формулы (I) + глюфосинат-аммоний + мезотрион, соединение формулы (I) + глюфосинат-аммоний + пирасульфотол, соединение формулы (I) + глюфосинат-аммоний + сулкотрион, соединение формулы (I) + глюфосинат-аммоний + темботрион, соединение формулы (I) + глюфосинат-аммоний + топрамезон, соединение формулы (I) + глюфосинат-аммоний + 4-гидрокси-3-[[2-[(2-метоксиэтокси)метил]-6-(трифторметил)-3-пиридинил]карбонил]бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он или соединение формулы (I) + глюфосинат-аммоний + 4-гидрокси-3-[[2-(3-метоксипропил)-6-(дифторметил)-3-пиридинил]карбонил]бицикло[3.2.1]окт-3-ен-2-он).

Смеси соединения формулы (I) с ингибитором ALS или AHAS (например, соединение формулы (I) + бенсульфурон-метил (64), соединение формулы (I) + хлоримурон-этил (135), соединение формулы (I) + хлорансулам-метил (164), соединение формулы (I) + флорасулам (359), соединение формулы (I) + флукарбазон-натрий (364), соединение формулы (I) + имазамокс (451), соединение формулы (I) + имазапир (453), соединение формулы (I) + имазетапир (455), соединение формулы (I) + йодосульфурон-метил-натрий (466), соединение формулы (I) + мезосульфурон-метил (514), соединение формулы (I) + никосульфурон (577), соединение формулы (I) + пеноксулам (622), соединение формулы (I) + пироксулам (трифлосулам) (CAS RN 422556-08-9), соединение формулы (I) + тифенсульфурон-метил (тиаметурон-метил) (795), соединение формулы (I) + триасульфурон (817), соединение формулы (I) + трибенурон-метил (822), соединение формулы (I) + трифлорисульфурон-натрий (833), соединение формулы (I) + тиенкарбазон (4-[[4,5-дигидро-3-метокси-4-метил-5-оксо-1H-1,2,4-

триазол-1-ил)карбонилсульфамоил]-5-метилтиофен-3-карбоновая кислота, ВАУ636)) или соединение формулы (I) + тиенкарбазон-метил (метил 4-[(4,5-дигидро-3-метокси-4-метил-5-оксо-1H-1,2,4-триазол-1-ил)карбонилсульфамоил]-5-метилтиофен-3-карбоксилат, CAS RN 317815-83-1, ВАУ636-метил)).

Смеси соединения формулы (I) с ингибитором РРО (например, соединение формулы (I) + ацифлорфен-натрий (7), соединение формулы (I) + бутафенацил (101), соединение формулы (I) + карфентразон-этил (121), соединение формулы (I) + цинидон-этил (152), соединение формулы (I) + флумиоксазин (376), соединение формулы (I) + фомезафен (401), соединение формулы (I) + лактофен (486) или 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) (CAS RN 353292-31-6)).

Смеси соединения формулы (I) с ингибитором ACCase (например, соединение формулы (I) + бутроксидим (106), соединение формулы (I) + клетодим (155), соединение формулы (I) + клодинафоп-пропаргил (156), соединение формулы (I) + циклоксидим (190), соединение формулы (I) + цигалофоп-бутил (195), соединение формулы (I) + диклофоп-метил (238), соединение формулы (I) + феноксапроп-П-этил (339), соединение формулы (I) + фуазифоп-бутил (361), соединение формулы (I) + фуазифоп-П-бутил (362), соединение формулы (I) + галоксифоп (427), соединение формулы (I) + галоксифоп-П (428), соединения формулы (I) + пропахизафоп (670), соединение формулы (I) + хизалофоп (717), соединение формулы (I) + хизалофоп-П (718), соединение формулы (I) + сетоксидим (726), соединение формулы (I) + тепралоксидим (771), соединение формулы (I) + тралоксидим (811) или соединение формулы (I) + пиноксаден (CAS RN 243973-20-8).

Смеси соединения формулы (I) с просульфокарбом (683) или соединения формулы (I) с триаллатом (816).

Смеси соединения формулы (I) с бромоксином (95), соединения формулы (I) с хлоридазоном (134), соединения формулы (I) с хлортолувроном (143), соединения формулы (I) с диуроном (281) или соединения формулы (I) с метрибузином (554).

Смеси соединения формулы (I) с кломазоном (159), соединения формулы (I) с дифлуфениканом (251), соединения формулы (I) с флуорхлоридом (389) или соединения формулы (I) с флуртамоном (392).

Смеси соединения формулы (I) с пендиметалином (621) или соединения формулы (I) с трифлураллином (836).

Смеси соединения формулы (I) с дифензокват-метилсульфатом (248).

Смеси соединения формулы (I) с дикват дибромидом (276). Смеси соединения формулы (I) с паракват дихлоридом (614).

Дополнительные ингредиенты, смешиваемые с соединением формулы (I), также могут быть в форме эфиров или солей, как отмечено, например, в The Pesticide Manual, 13th Edition (BCPC), 2003. Упоминание о глюфосинат-аммонии также относится к глюфосинату, упоминание о хлорансулам-метиле также относится к хлорансуламу, упоминание о диметенамиде также относится к диметенамиду-П, упоминание о флампропе-М также относится к флампропу, и упоминание о пиритиобак-натрии также относится к пиритиобаку и т.д.

Предпочтительно соединение формулы (I) смешивают с дополнительным ингредиентом в соотношении от 1:100 до 1000:1.

Преимущественно смеси можно использовать в вышеупомянутых составах (в этом случае "активный ингредиент" относится к соответствующей смеси из соединения формулы (I) и смешиваемого дополнительного ингредиента).

Дополнительно, один или несколько следующих гербицидов или регуляторов роста растений можно использовать в сочетании с соединением формулы (I) по изобретению или в сочетании со смесью, которая описана выше: аклонифен (8), акролеин (10), алахлор (14), аллоксидим (18), аметрин (20), амикарбазон (21), амидосульфурон (22), аминокциклопирахлор (CAS RN 858956-08-8), амитрол (аминотриазол) (25), аммоний сульфат (26), анилофос (31), асулам (36), авиглицин (39), азафенидин (CAS RN 68049-83-2), азимсульфурон (43), BAS 800H (CAS RN 372137-35-4), бефлубутамид (55), беназолин (57), бенкарбазон (CAS RN 173980-17-1), бенфлуралин (59), бенфурезат (61), бенсулид (65), бентазон (67), бензфендизон (CAS RN 158755-95-4), бензобициклон (69), бензофенап (70), биланафос (биалафос) (77), биспирибак-натрия (82), боракс (86), бромацил (90), бромбутид (93), бромфеноксим (CAS RN 13181-17-4), бутахлор (100), бутаифос (102), бутралин (105), бутилат (108), кафенстрол (110), карбетамид (117), хлорбромурон (CAS RN 13360-45-7), хлорфлурунол-метил (133), хлоруксусная кислота (138), хлорпрофам (144), хлорсульфурон (147), хлортал-диметил (148), цинметилин (153), циносульфурон (154), кломе-проп (160), кумилурон (180), цианамид (182), цианазин (183), цикланилид (186), циклоат (187), цикло-сульфамурон (189), даимурон (213), далапон (214), дазомет (216), десмедифам (225), десметрин (CAS RN 1014-69-3), дихлобенил (229), дихлорпроп (234), дихлорпроп-П (235), диклосулам (241), димефурон (256), димепиперат (257), диметахлор (258), диметаметрин (259), диметипин (261), диметиларсиновая кислота (264), динитрамин (268), динотерб (272), дипропетрин (CAS RN 4147-51-7), дитиопир (280), DNOC (282), DSMA (CAS RN 144-21-8), эндотал (295), EPTC (299), эспрокарб (303), эталфуралин (305), этаметсульфурон-метил (306), этефон (307), этофумезат (311), этоксифен (CAS RN 188634-90-4), этокси-

фен-этил (CAS RN 131086-42-5), этоксисульфурон (314), этобензанид (318), фентразамид (348), сульфат железа (353), флазасульфурон (356), флуазолат (изопропазол) (CAS RN 174514-07-9), флуцетосульфурон (CAS RN 412928-75-7), флухлоралин (365), флуфенпир-этил (371), флуметралин (373), флуметсулам (374), флумиклорак-пентил (375), флумипропин (флумипропин) (CAS RN 84478-52-4), флуометурон (378), фторгликофен-этил (380), флупоксам (CAS RN 119126-15-7), флупропацил (CAS RN 120890-70-2), флупропанат (383), флупирсульфурон-метил-натрия (384), флуренол (387), флуридон (388), флуороксибир (390), флутиацет-метил (395), форамсульфурон (402), фозамин (406), галосульфурон-метил (426), НС-252 (429), гексазинос (440), имазаметабенц-метил (450), имазапик (452), имазахин (454), имазосульфурон (456), инданофан (462), иоксинил (467), изопротурон (475), изоурон (476), изоксабен (477), изоксахлортол (CAS RN 141112-06-3), изоксапирифоп (CAS RN 87757-18-4), карбутилат (482), ленацил (487), линурон (489), МСРА-тиоэтил (500), МСРВ (501), мекопроп (503), мекопроп-Р (504), мефенацет (505), мефлуидид (507), метам (519), метамифоп (мефлуоксафоп) (520), метамитрон (521), метазахлор (524), метабензиазурон (526), метазол (CAS RN 20354-26-1), метиларсоновая кислота (536), 1-метилциклопропен (538), метилдимрон (539), метилизотиоцианат (543), метобензурон (547), метобромурон (CAS RN 3060-89-7), метосулам (552), метоксурон (553), метосульфурон-метил (555), МК-616 (559), молинат (560), монолинурон (562), MSMA (CAS RN 2163-80-6), напроанилид (571), напропамид (572), напалам (573), небурон (574), нипираклофен (CAS RN 99662-11-0), н-метилглифосат, нонановая кислота (583), норфлуразон (584), олеиновая кислота (жирные кислоты) (593), орбенкарб (595), ортосульфамурон (CAS RN 213464-77-8), оризалин (597), оксадиаргил (599), оксадиазон (600), оксасульфурон (603), оксацикломефон (604), оксифлуорфен (610), пебулат (617), пентахлорфенол (623), пентанохлор (624), пентоксазон (625), петоксамид (627), минеральные масла (628), фенмедифам (629), пиклорам (645), пиколинафен (646), пиперофос (650), примисульфурон-метил (657), продиамин (661), профлуазол (CAS RN 190314-43-3), профоксидим (663), прогексадион-кальций (664), прометон (665), прометрин (666), пропахлор (667), пропазил (669), пропазин (672), профам (674), пропизохлор (667), пропоксикарбазон-натрий (прокарбазон-натрий) (679), пропизамид (681), просульфурон (684), пираклонил (пиразогил) (CAS RN 158353-15-2), пирафлуфен-этил (691), пиразолинат (692), пиразосульфурон-этил (694), пиразоксифен (695), пирибензоксим (697), пирибутикарб (698), пиридафол (CAS RN 40020-01-7), пиридат (702), пирифталид (704), пириминобак-метил (707), пиримисульфам (CAS RN 221205-90-9), пиритиобак-натрия (709), хинмерак (713), хинокламин (714), римсульфурон (721), секвестрен, сидурон (727), симазин (730), симетрин (732), натрия хлорат (734), сульфентразон (749), сульфометурон-метил (751), сульфозат (CAS RN 81591-81-3), сульфосульфурон (752), серная кислота (755), дегтярные масла (758), ТСА-натрия (760), тебутам (CAS RN 35256-85-0), тебутиурон (765), тефурилтрион (CAS RN 473278-76-1), тербацил (772), тербуметон (774), тербутрин (776), тенилхлор (789), тидиазимин (CAS RN 123249-43-4), тиазафлуорон (CAS RN 25366-23-8), тиазопир (793), тиобенкарб (797), тиокарбазил (807), триазилам (819), триклопир (827), триэтазин (831), трифлусульфурон-метил (837), тригидрокситриазин (CAS RN 108-80-5), тринексапак-этил (CAS RN 95266-40-3), тритосульфурон (843), N-[(1R,2S)-2,6-диметил-2,3-дигидро-1Н-инден-1-ил]-6-(1-фторэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин (CAS RN 950782-86-2), 1-(2-хлор-6-пропилимидазо[1,2-b]пиридазин-3-илсульфонил)-3-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)мочевина (CAS RN 570415-88-2) и 5-(2,6-дифтор-бензил)оксиметил-5-метил-3-(3-метилтиофен-2-ил)-4,5-дигидроизоксазол (CAS RN 403640-27-7).

Дополнительные ингредиенты, смешиваемые с соединением формулы (I), также могут быть в форме эфиров или солей, как отмечено, например, в The Pesticide Manual, 13th Edition (BCPC), 2003. Упоминание о ацифлуорфен-натрии также относится к ацифлуорфену, а упоминание о бенсульфурон-метиле также относится к бенсульфурону и т.д.

Предпочтительно соединение формулы (I) смешивают с дополнительным ингредиентом в соотношении от 1:100 до 1000:1.

Преимущественно смеси можно использовать в вышеупомянутых составах (в этом случае "активный ингредиент" относится к соответствующей смеси из соединения формулы (I) и смешиваемого дополнительного ингредиента).

Соединения формулы (I) по изобретению также можно использовать в сочетании с одним или несколькими антидотами. Подобным образом, смеси соединения формулы (I) по изобретению с одним или несколькими дополнительными гербицидами также можно использовать в сочетании с одним или несколькими антидотами. Термин "антидот", как применяют в настоящем документе, обозначает химическое вещество, которое, при использовании в сочетании с гербицидом, снижает нежелательное действие гербицида на нецелевые организмы, например антидот защищает сельскохозяйственные культуры от повреждения гербицидами, но не препятствует уничтожению сорняков гербицидом. Антидотами могут быть АД-67 (11), беноксакор (63), клохинтоцет-мексил (163), циометринил (CAS RN 78370-21-5), ципросульфамид (CAS RN 221667-31-8), дихлормид (231), дициклонон (CAS RN 79260-71-2), фенхлоразол-этил (331), фенклорим (332), флуразол (386), флуоксифеним (399), фурилазол (413) и соответствующий R-изомер, изоксадифен-этил (478), мефенпир-диэтил (506), 2-метокси-N-[[4-[(метиламино)карбонил]-амино]фенил]сульфонил]бензамид (CAS RN 129531-12-0), нафтойный ангидрид (CAS RN 81-84-5) и оксаетринил (598). Особенно предпочтительными являются смеси соединения формулы (I) с беноксакором и соединения формулы (I) с клохинтоцет-мексилом.

Антидоты соединения формулы (I) также могут быть в форме эфиров или солей, как отмечено, например, в The Pesticide Manual, 13th Edition (BCPC), 2003. Упоминание о клохинтоцет-мексиле также относится к клохинтоцету, а упоминание о фенхлоразол-этиле также относится к фенхлоразолу и т.д.

Предпочтительно соединение формулы (I) смешивают с антидотом в соотношении от 100:1 до 1:10, в особенности от 20:1 до 1:1.

Преимущественно смеси можно использовать в вышеупомянутых составах (в этом случае "активный ингредиент" относится к соответствующей смеси из соединения формулы (I) и антидота). Возможно одновременное применение антидота и соединения формулы (I), а также одного или нескольких дополнительных гербицидов, если они есть. Например, антидот, соединение формулы (I), а также один или несколько дополнительных гербицидов, если они есть, можно наносить на locus до всходов или можно наносить на сельскохозяйственную культуру после всходов. Также возможно последовательное применение антидота и соединения формулы (I), а также одного или нескольких дополнительных гербицидов, если они есть. Например, антидот можно применять перед посевом семян в качестве обработки семян, а соединения формулы (I) и один или несколько дополнительных гербицидов, если они есть, могут быть нанесены на locus до всходов или могут быть нанесены на сельскохозяйственную культуру после всходов.

Предпочтительно смеси из соединения формулы (I) и дополнительных гербицидов и антидотов включают следующие смеси:

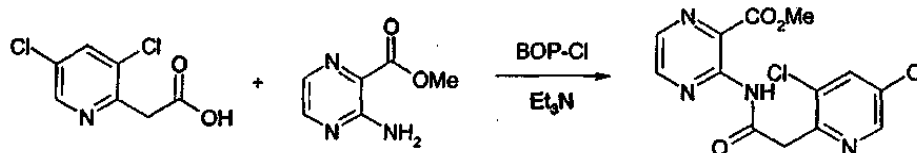
смеси соединения формулы (I) с S-метолахлором и антидотом, в частности беноксакором;
 смеси соединения формулы (I) с изоксафлутолом и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с мезотрионом и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с сулкотрионом и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с триaziном и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с триaziном и изоксафлутолом и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с триaziном и мезотрионом и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с триaziном и сулкотрионом и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с глифосатом и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с глифосатом и изоксафлутолом и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с глифосатом и мезотрионом и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с глифосатом и сулкотрионом и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с глюфосинат-аммонием и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с глюфосинат-аммонием и изоксафлутолом и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с глюфосинат-аммонием и мезотрионом и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с глюфосинат-аммонием и сулкотрионом и антидотом;
 смеси соединения формулы (I) с флорасуламом и антидотом, в частности, с клохинтоцет-мексилом;
 смеси соединения формулы (I) с клодинафоп-пропаргилом и антидотом, в частности, с клохинтоцет-мексилом;
 смеси соединения формулы (I) с пиноксаденом и антидотом, в частности с клохинтоцет-мексилом;
 смеси соединения формулы (I) с бромоксином и антидотом, в частности с клохинтоцет-мексилом.
 Следующие примеры дополнительно, но без ограничения, иллюстрируют настоящее изобретение.

Примеры получения

На всем протяжении данного раздела использованы следующие сокращения: с = синглет; шир.с = широкий синглет; д = дублет; дд = двойной дублет; дт = двойной триплет; т = триплет; тт = тройной триплет; кв = квартет; септ = септет; м = мультиплет; Ме = метил; Et = этил; Pr = пропил; Bu = бутил.

1. Реакции, представленные схемами 1 и 2, в которых R⁴ представляет собой 6-членное кольцо.

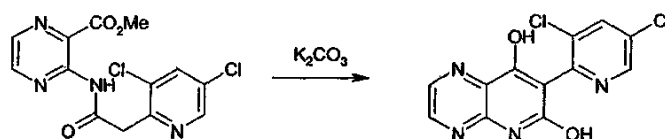
Пример 1.1. Получение метилового эфира 3-[2-(3,5-дихлорпирид-2-ил)ацетиламино]пиразин-2-карбоновой кислоты



К раствору (3,5-дихлорпирид-2-ил)уксусной кислоты (пример 5.1) (5,7 г) и метилового эфира 3-аминопиразин-2-карбоновой кислоты (4,65 г) в дихлорметане (120 мл) последовательно добавляли триэтиламин (8,5 мл) и бис-(2-оксо-3-оксазолидинил)фосфиновый хлорид ("BOP-Cl") (7,5 г). Реакционную смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 24 ч. Органическую фазу последовательно промывали водой, водным бикарбонатом натрия (1 М) и соевым раствором. Органическую фазу сушили над сульфатом магния и концентрировали, чтобы получить метиловый эфир 3-[2-(3,5-дихлорпирид-2-ил)ацетиламино]пиразин-2-карбоновой кислоты (6,37 г).

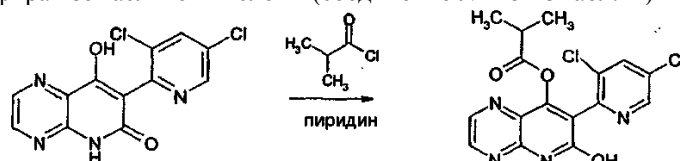
¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 4,04 (с, 3H), 4,35 (с, 2H), 7,77 (с, 1H), 8,39 (с, 1H), 8,49 (с, 1H), 8,56 (с, 1H), 11,02 (с, 1H) м.д.

Пример 1.2. Получение 7-(3,5-дихлорпирид-2-ил)пиридо[2,3-*b*]пиазин-6,8-диола (соединение № А1 в табл. А)



Смесь метилового эфира 3-[2-(3,5-дихлорпирид-2-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты (пример 1.1) (5,78 г) и карбоната калия (2,4 г) в сухом *N,N*-диметилформамиде (100 мл) нагревали до 100°C в течение 2 ч. Реакционную смесь охлаждали до температуры окружающей среды и концентрировали. Остаток растирали в порошок с диэтиловым эфиром, а органическую фазу декантировали. Твердое вещество растворяли в воде, а значение pH доводили до pH 5 добавлением водной соляной кислоты (2 М). Водную фазу концентрировали. Остаток растворяли в метаноле, нерастворимые соли удаляли фильтрованием, а фильтрат концентрировали, чтобы получить соединение № А1 из табл. А (4,9 г).

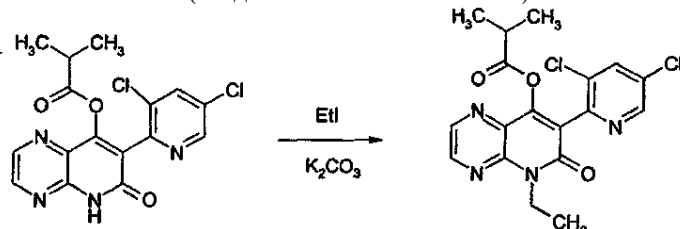
Пример 1.3. Получение сложного 7-(3,5-дихлорпирид-2-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира изомасляной кислоты (соединение № А5 из табл. А)



7-(3,5-Дихлорпирид-2-ил)пиридо[2,3-*b*]пиазин-6,8-диол (пример 1.2) (1,6 г) растворяли в дихлорметане (50 мл), содержащем пиридин (0,445 г), и реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. Изобутирилхлорид (0,556 г) добавляли по каплям в течение 5 мин и реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч. Добавляли воду, а смесь экстрагировали этилацетатом. Фазы разделяли и органическую фракцию промывали водным карбонатом натрия (1 М). Органическую фракцию сушили над сульфатом натрия и концентрировали, чтобы получить бледно-желтое твердое вещество, которое перекристаллизовывали из этилацетата/гексана, чтобы получить соединение № А5 из табл. А (1,02 г).

Следующие соединения получали аналогичным способом: 7-(3,5-дихлорпирид-2-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-иловый эфир этилового эфира угольной кислоты (соединение № А3 из табл. А) из 7-(3,5-дихлорпирид-2-ил)пиридо[2,3-*b*]пиазин-6,8-диола (пример 1.2) с использованием этилхлорформиата в качестве реагента.

Пример 1.4. Получение 7-(3,5-дихлорпирид-2-ил)-5-этил-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира изомасляной кислоты (соединение № А6 из табл. А)



7-(3,5-Дихлорпирид-2-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-иловый эфир изомасляной кислоты (пример 1.3) (0,250 г) растворяли в ацетонитриле (2 мл) и последовательно добавляли карбонат калия (0,138 г) и этилйодид (0,1 мл). Реакционную смесь нагревали в микроволновой печи при 100°C в течение 11 мин, охлаждали до температуры окружающей среды и концентрировали. Остаток очищали хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: гексан/этилацетат 1:1), чтобы получить соединение № А6 из табл. А в виде смолы желтого цвета, которая в покое затвердевала (0,101 г).

Следующие соединения получали аналогичными способами:

7-(3,5-дихлорпирид-2-ил)-5-метил-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-иловый эфир изомасляной кислоты (соединение № А7 из табл. А) из 7-(3,5-дихлорпирид-2-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира изомасляной кислоты (пример 1.3) с использованием метилйодида в качестве реагента;

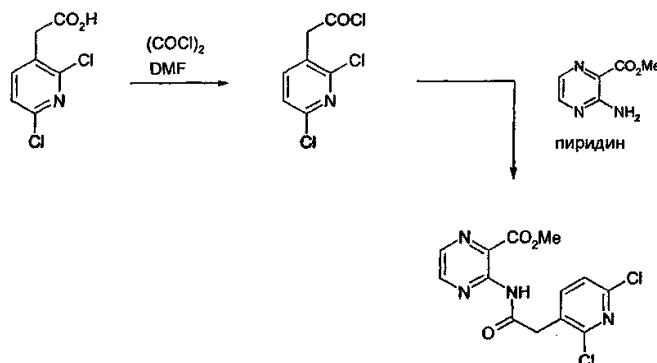
7-(3,5-дихлорпирид-2-ил)-5-метил-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-иловый эфир этилового эфира угольной кислоты (соединение № А2 из табл. А) из 7-(3,5-дихлорпирид-2-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира этилового эфира угольной кислоты (пример 1.3) с использованием метилйодида в качестве реагента;

7-(3,5-дихлорпирид-4-ил)-5-метил-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-иловый эфир 2,2-диметилпропионовой кислоты (соединение № А9 из табл. А) из 7-(3,5-дихлорпирид-4-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира 2,2-диметилпропионовой кислоты (пример 1.7) с использованием метилйодида в качестве реагента;

7-(3,5-дихлорпирид-4-ил)-5-этил-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиазин-8-иловый эфир 2,2-диметилпропионовой кислоты (соединение № А10 из табл. А) из 7-(3,5-дихлорпирид-4-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиазин-8-илового эфира 2,2-диметилпропионовой кислоты (пример 1.7) с использованием этилийодида в качестве реагента;

7-(2,6-дихлорпирид-3-ил)-5-метил-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиазин-8-иловый эфир 2,2-диметилпропионовой кислоты (соединение № А15 из табл. А) из 7-(2,6-дихлорпирид-3-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиазин-8-илового эфира 2,2-диметилпропионовой кислоты (пример 1.7) с использованием метилйодида в качестве реагента.

Пример 1.5. Получение метилового эфира 3-[2-(2,6-дихлорпирид-3-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты



(2,6-Дихлорпирид-3-ил)ацетилхлорид получали, по каплям добавляя оксалилхлорид к раствору (2,6-дихлорпирид-3-ил)уксусной кислоты (пример 4.3) (1,174 г) в дихлорметане (10 мл) и двум каплям N,N-диметилформамида. Реакционную смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 2 ч. Затем реакционную смесь концентрировали, чтобы получить хлорангидрид кислоты в виде масла, которое использовали без очистки на следующей стадии. К суспензии метил 3-аминопиазин 2-карбоксилата (0,870 г) в дихлорметане (20 мл) и пиридине (0,463 мл) добавляли по каплям раствор хлорангидрида кислоты в дихлорметане (10 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 20 ч при температуре окружающей среды. Затем реакционную смесь разбавляли дополнительным количеством дихлорметана (100 мл) и последовательно промывали водой, водной соляной кислотой (2 М) и водным бикарбонатом натрия (насыщенный). Органическую фазу сушили над сульфатом магния и концентрировали, чтобы получить метиловый эфир 3-[2-(2,6-дихлорпирид-3-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты (1,16 г).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 4,04 (с, 3H), 4,12 (с, 2H), 7,30 (д, 1H), 7,71 (д, 1H), 8,42 (д, 1H), 8,59 (д, 1H), 10,91 (с, 1H) м.д.

Следующие соединения получали аналогичными способами:

метиловый эфир 3-[2-(3,5-дихлорпирид-4-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты из (3,5-дихлорпирид-4-ил)уксусной кислоты (получали в соответствии с WO 99/32449).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 4,04 (с, 3H), 4,43 (с, 2H), 8,43 (д, 1H), 8,55 (с, 2H), 8,60 (д, 1H) м.д.;

метиловый эфир 3-[2-(2,5-дихлорпирид-4-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты из (2,5-дихлорпирид-4-ил)уксусной кислоты (получали в соответствии с WO 99/32449).

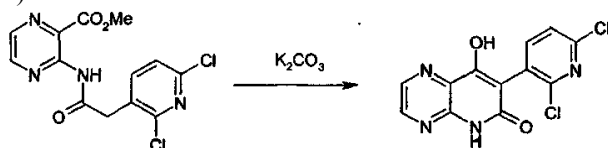
^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 4,07 (с, 3H), 4,17 (с, 2H), 8,37 (с, 1H), 8,41 (с, 1H), 8,44 (д, 1H), 8,59 (д, 1H) м.д.;

метиловый эфир 3-[2-(2,4-дихлорпирид-3-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты из (2,4-дихлорпирид-3-ил)уксусной кислоты (получали в соответствии с WO 99/32449) использовали без дополнительной очистки;

метиловый эфир 3-[2-(4,6-дихлорпирид-3-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты из (4,6-дихлорпирид-3-ил)уксусной кислоты (коммерчески доступный).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 4,05 (с, 3H), 4,17 (с, 2H), 7,46 (с, 1H), 8,37 (с, 1H), 8,43 (д, 1H), 8,60 (д, 1H) м.д.

Пример 1.6. Получение 7-(2,6-дихлорпирид-3-ил)-8-гидрокси-5H-пиридо[2,3-б]пиазин-6-он (соединение № А13 из табл. А)



Смесь метилового эфира 3-[2-(2,6-дихлорпирид-3-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты (пример 1.5) (1,16 г) и карбоната калия (0,943 г) в сухом N,N-диметилформамиде (20 мл) нагревали до 100°C в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждали до температуры окружающей среды и разбавляли этилацетатом. Смесь фильтровали и промывали твердое вещество дополнительным количеством этил-

ацетата. Затем твердое вещество суспендировали в воде и pH суспензии доводили до pH 2 добавлением водной соляной кислоты (2 М). Водную фазу фильтровали, чтобы получить соединение № А13 из табл. А в качестве твердого вещества бежевого цвета, которое промывали небольшим количеством воды, а затем диэтиловым эфиром и оставляли сохнуть (0,380 г).

Следующие соединения получали аналогичными способами:

7-(3,5-дихлорпирид-4-ил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-б]пиазин-6-он (соединение № А25 из табл. А) из метилового эфира 3-[2-(3,5-дихлорпирид-4-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты (пример 1.5);

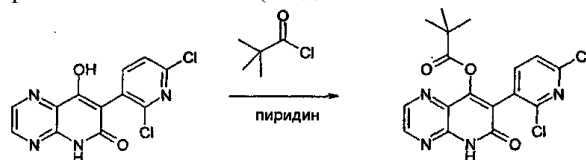
7-(2,5-дихлорпирид-4-ил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-б]пиазин-6-он (соединение № А22 из табл. А) из метилового эфира 3-[2-(2,5-дихлорпирид-4-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты (пример 1.5);

7-(2,4-дихлорпирид-3-ил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-б]пиазин-6-он (соединение № А24 из табл. А) из метилового эфира 3-[2-(2,4-дихлорпирид-3-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты (пример 1.5);

7-(4,6-дихлорпирид-3-ил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-б]пиазин-6-он (соединение № А26 из табл. А) из метилового эфира 3-[2-(4,6-дихлорпирид-3-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты (пример 1.5).

Соединения № А28, А29 и А31 из табл. А получали способами, аналогичными способам, представленным в примерах 1.2 и 1.6.

Пример 1.7. Получение 7-(2,6-дихлорпирид-3-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиазин-8-илового эфира 2,2-диметилпропионовой кислоты (соединение № А14 из табл. А)



Пивалоилхлорид (0,096 мл) добавляли по каплям к раствору 7-(2,6-дихлорпирид-3-ил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-б]пиазин-6-она (пример 1.6) (0,20 г) и пиридина (0,068 мл) в дихлорметане (5 мл) при температуре окружающей среды. Реакционную смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 1 ч, а затем разбавляли дополнительным количеством дихлорметана. Органическую фазу промывали водным бикарбонатом натрия (насыщенным) и соевым раствором, сушили над сульфатом магния и концентрировали. Остаток очищали хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: этилацетат/гексан 2:1), чтобы получить соединение № А14 из табл. А в виде твердого вещества белого цвета (0,088 г).

Следующие соединения получали аналогичными способами:

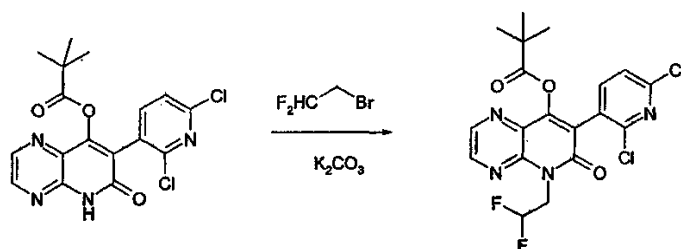
7-(3,5-дихлорпирид-4-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиазин-8-иловый эфир 2,2-диметилпропионовой кислоты (соединение № А8 из табл. А) из 7-(3,5-дихлорпирид-4-ил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-б]пиазин-6-она (пример 1.6);

7-(2,5-дихлорпирид-4-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиазин-8-иловый эфир 2,2-диметилпропионовой кислоты (соединение № А23 из табл. А) из 7-(2,5-дихлорпирид-4-ил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-б]пиазин-6-она (пример 1.6);

7-(2,4-дихлорпирид-3-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиазин-8-иловый эфир 2,2-диметилпропионовой кислоты (соединение № А17 из табл. А) из 7-(2,4-дихлорпирид-3-ил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-б]пиазин-6-она (пример 1.6);

7-(4,6-дихлорпирид-3-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиазин-8-иловый эфир 2,2-диметилпропионовой кислоты (соединение № А27 из табл. А) из 7-(4,6-дихлорпирид-3-ил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-б]пиазин-6-она (пример 1.6).

Пример 1.8. Получение 7-(2,6-дихлорпирид-3-ил)-5-(2,2-дифторэтил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиазин-8-илового эфира 2,2-диметилпропионовой кислоты (соединение № А16 из табл. А)



К суспензии 7-(2,6-дихлорпирид-3-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиазин-8-илового эфира 2,2-диметилпропионовой кислоты (пример 1.7) (0,064 г) в сухом N,N-диметилформамиде (3 мл) последовательно добавляли карбонат калия (0,068 г) и дифторэтил бромид (0,063 г). Реакционную смесь нагрели

вали в микроволновой печи в течение 20 мин при 120°C. Реакционную смесь охлаждали до температуры окружающей среды, а затем разбавляли этилацетатом и водой. Фазы разделяли, а органическую фазу промывали водой и солевым раствором, сушили над сульфатом магния и концентрировали, чтобы получить соединение № A16 из табл. А в виде твердого вещества бледно-желтого цвета (0,006 г).

Следующие соединения получали аналогичными способами:

7-(3,5-дихлорпирид-4-ил)-5-(2,2-дифторэтил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-иловый эфир 2,2-диметилпропионовой кислоты (соединение № A11 из табл. А) из 7-(3,5-дихлорпирид-4-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира 2,2-диметилпропионовой кислоты (пример 1.7);

7-(3,5-дихлорпирид-4-ил)-5-(2,2-дифторэтил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-*b*]пиазин-6-он (соединение № A12 из табл. А) получали в качестве побочного продукта;

7-(2,5-дихлорпирид-4-ил)-5-(2,2-дифторэтил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-*b*]пиазин-6-он (соединение № A21 из табл. А) получали из 7-(2,5-дихлорпирид-4-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира 2,2-диметилпропионовой кислоты (пример 1.7) в качестве единственного продукта;

7-(2,4-дихлорпирид-3-ил)-5-(2,2-дифторэтил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-иловый эфир 2,2-диметилпропионовой кислоты (соединение № A18 из табл. А) из 7-(2,4-дихлорпирид-3-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира 2,2-диметилпропионовой кислоты (пример 1.7);

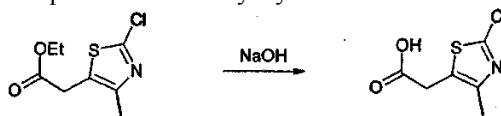
7-(4,6-дихлорпирид-3-ил)-5-(2,2-дифторэтил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-иловый эфир 2,2-диметилпропионовой кислоты (соединение № A20 из табл. А) из 7-(4,6-дихлорпирид-3-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира 2,2-диметилпропионовой кислоты (пример 1.7);

7-(4,6-дихлорпирид-3-ил)-5-(2,2-дифторэтил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-*b*]пиазин-6-он (соединение № A19 из табл. А) получали в качестве побочного продукта.

Соединение № A30 из табл. А получали способом, аналогичным способу, представленному в примерах 1.4 и 1.8.

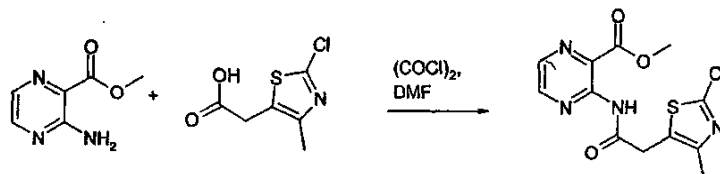
2. Реакции, представленные схемами 1 и 2, в которых R⁴ представляет собой 5-членное кольцо.

Пример 2.1. Получение 2-хлор-4-метилтиазолуксусной кислоты



2-Хлор-4-метилтиазолуксусную кислоту получали гидролизом этил 2-хлор-4-метилтиазолацетата (который получали, как описано в EP 27019), с водным гидроксидом натрия (1 М) в водном метаноле (1:1) и использовали без дополнительной очистки.

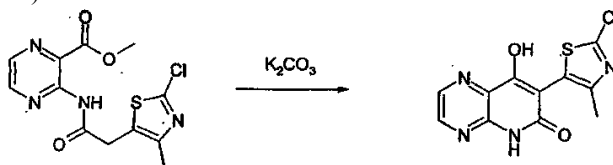
Пример 2.2. Получение метилового эфира 3-[2-(2-хлор-4-метилтиазол-5-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты



2-Хлор-4-метилтиазолуксусную кислоту (пример 2.1) (2,50 г) растворяли в дихлорметане (70 мл), содержащем сухой N,N-диметилформамид ("DMF") (3 капли). Реакционную смесь перемешивали до состояния гомогенности, а затем охлаждали до 0°C. Оксалилхлорид (2,66 мл) добавляли по каплям при температуре 0°C, реакционную смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 4 ч, а затем выпаривали. Реакционную смесь повторно растворяли в ацетонитриле (30 мл) и добавляли к метиловому эфиру 3-аминопиазин-2-карбоновой кислоты (1,82 г). Реакционную смесь нагревали в микроволновой печи до 85°C в течение 40 мин, а затем охлаждали до температуры окружающей среды. Реакционную смесь разбавляли этилацетатом и промывали водным бикарбонатом натрия (насыщенным), водой и водной соляной кислотой (1 М), а затем снова водой. Органический слой сушили над сульфатом магния и концентрировали. Остаток очищали хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: гексан/этилацетат 1:1), чтобы получить метиловый эфир 3-[2-(2-хлор-4-метилтиазол-5-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты (0,98 г).

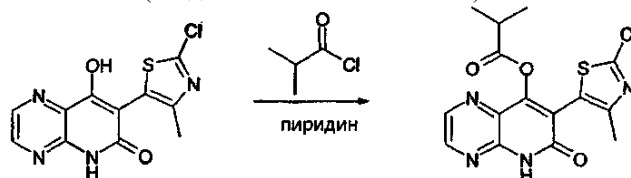
¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 2,40 (с, 3H), 4,05 (с, 3H), 4,10 (с, 2H), 8,45 (д, 1H), 8,60 (д, 1H), 10,9 (с, 1H) м.д.

Пример 2.3. Получение 7-(2-хлор-4-метилтиазол-5-ил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-*b*]пиазин-6-она (соединение № B1 из табл. В)



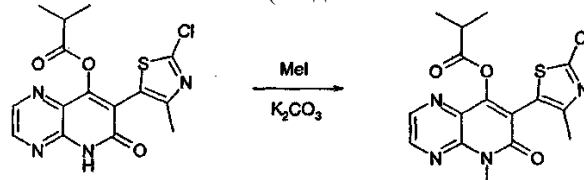
Метилловый эфир 3-[2-(2-хлор-4-метилтиазол-5-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты (пример 2.2) (1,020 г) нагревали до 110°C с карбонатом калия (1,08 г) в сухом N,N-диметилформамиде (30 мл) в течение 3 ч. Реакционную смесь оставляли остывать до температуры окружающей среды, разбавляли водой и экстрагировали смесь этилацетатом. Водную фракцию подкисляли до pH 3 добавлением концентрированной соляной кислоты (36 мас.% в воде), а затем снова экстрагировали этилацетатом. Органическую фракцию промывали водой, сушили над сульфатом магния и концентрировали, чтобы получить соединение № В1 из табл. В (0,61 г).

Пример 2.4. Получение 7-(2-хлор-4-метилтиазол-5-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира изомасляной кислоты (соединение № В9 из табл. В)



7-(2-Хлор-4-метилтиазол-5-ил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-*b*]пиазин-6-он (пример 2.3) (0,30 г), изобутирил хлорид (0,13 мл) и пиридин (0,10 мл) перемешивали в дихлорметане (15 мл) при температуре окружающей среды в течение 2 ч. Реакционную смесь последовательно промывали водной соляной кислотой (1 М), водным бикарбонатом натрия (насыщенным) и водой. Органическую фракцию сушили над сульфатом магния и концентрировали, чтобы получить соединение № В9 из табл. В (0,220 г).

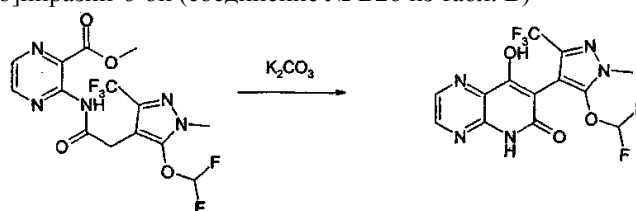
Пример 2.5. Получение 7-(2-хлор-4-метилтиазол-5-ил)-5-метил-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира изомасляной кислоты (соединение № В2 из табл. В)



7-(2-Хлор-4-метилтиазол-5-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-иловый эфир изомасляной кислоты (пример 2.4) (0,10 г), метилиодид (0,18 мл) и карбонат калия (0,075 г) нагревали в ацетонитриле (4 мл) в микроволновой печи до 100°C в течение 10 мин. Реакционную смесь оставляли остывать до температуры окружающей среды, а затем разбавляли этилацетатом и водой. Фазы разделяли, а органическую фазу промывали водой, водным бикарбонатом натрия (насыщенным) и соевым раствором, сушили над сульфатом магния и концентрировали, чтобы получить соединение № В2 из табл. В (0,078 г).

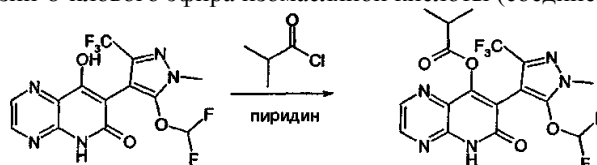
Соединения № В3 и В4 из табл. В получали способами, аналогичными способу, представленному в примере 2.5.

Пример 2.6. Получение 7-(5-дифторметокси-1-метил-3-трифторметил-1Н-пиазол-4-ил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-*b*]пиазин-6-он (соединение № В26 из табл. В)



Метилловый эфир 3-[2-(5-дифторметокси-1-метил-3-трифторметил-1Н-пиазол-4-ил)ацетиламино]пиазин-2-карбоновой кислоты (0,980 г) нагревали до 100°C с карбонатом калия (0,662 г) в сухом N,N-диметилформамиде (10 мл) в течение 3 ч. Реакционную смесь оставляли остывать до температуры окружающей среды, разбавляли водой и смесь экстрагировали этилацетатом. Водную фракцию подкисляли до pH 1-2 добавлением водной соляной кислоты (2 М), а затем снова экстрагировали этилацетатом. Органическую фракцию промывали водой, сушили над сульфатом натрия и концентрировали, чтобы получить соединение № В26 из табл. В (0,805 г).

Пример 2.7. Получение 7-(5-дифторметокси-1-метил-3-трифторметил-1Н-пиазол-4-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира изомасляной кислоты (соединение № В23 из табл. В)

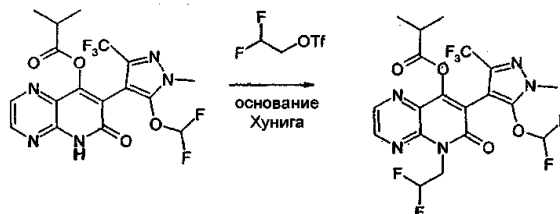


7-(5-Дифторметокси-1-метил-3-трифторметил-1Н-пиазол-4-ил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-*b*]пиазин-6-он (пример 2.6) (0,34 г), изобутирилхлорид (0,11 мл) и пиридин (0,10 мл) перемешивали в

дихлорметане (10 мл) при температуре окружающей среды в течение 2 ч. Реакционную смесь последовательно промывали водной соляной кислотой (1 М), водным бикарбонатом натрия (насыщенным) и водой. Органическую фракцию сушили над сульфатом натрия и концентрировали, чтобы получить соединение № В23 из табл. В (0,335 г).

Соединение № В28 из табл. В и соединение № С5 из табл. С получали способами, аналогичными способу, представленному в примере 2.7.

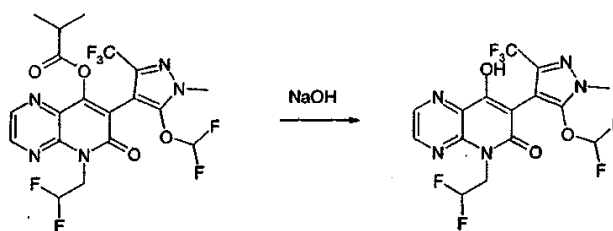
Пример 2.8. Получение 7-(5-дифторметокси-1-метил-3-трифторметил-1Н-пиразол-4-ил)-5-(2,2-дифторэтил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиразин-8-илового эфира изомасляной кислоты (соединение № В24 из табл. В)



7-(5-Дифторметокси-1-метил-3-трифторметил-1Н-пиразол-4-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиразин-8-иловый эфир изомасляной кислоты (пример 2.7) (0,335 г), 2,2-дифторэтилтрифлат (0,32 г) и основание Хунига (0,2 мл) перемешивали в ацетонитриле (12 мл) при температуре окружающей среды в течение 30 мин. Реакционную смесь выливали в воду и экстрагировали этилацетатом. Фазы разделяли, а органическую фазу промывали водой, водным бикарбонатом натрия (насыщенным) и соевым раствором, сушили над безводным сульфатом натрия и концентрировали, чтобы получить соединение № В24 из табл. В (0,280 г).

Соединение № В29 из табл. В и соединение № С6 из табл. С получали способами, аналогичными способу, представленному в примере 2.8.

Пример 2.9. Получение 7-(5-дифторметокси-1-метил-3-трифторметил-1Н-пиразол-4-ил)-5-(2,2-дифторэтил)-8-гидрокси-5Н-пиридо[2,3-б]пиразин-6-она (соединение № В25 из табл. В)

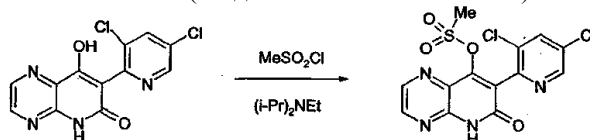


Раствор 7-(5-дифторметокси-1-метил-3-трифторметил-1Н-пиразол-4-ил)-5-(2,2-дифторэтил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиразин-8-илового эфира изомасляной кислоты (пример 2.8) (0,138 г), гидроксид натрия (0,022 г) в метаноле (4 мл) и воду (1 мл) перемешивали при температуре окружающей среды в течение 3 ч. Реакционную смесь выливали в воду и нейтрализовали добавлением водной соляной кислоты (2 М). Смесь экстрагировали этилацетатом. Органическую фазу промывали водой, водным бикарбонатом натрия (насыщенным) и соевым раствором, сушили над безводным сульфатом натрия и концентрировали, чтобы получить соединение № В25 из табл. В (0,095 г).

Соединение № В30 из табл. В получали способом, аналогичным способу, представленному в примере 2.9.

3. Пример реакции, представленной схемой 6.

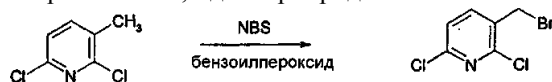
Пример 3.1. Получение 7-(3,5-дихлорпирид-2-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-б]пиразин-8-илового эфира метансульфоновой кислоты (соединение № А4 из табл. А)



К суспензии 7-(3,5-дихлорпирид-2-ил)пиридо[2,3-б]пиразин-6,8-диола (пример 1.2) (0,20 г) и N-этилдизопропиламина (0,126 г) в сухом дихлорметане (15 мл) добавляли метансульфонилхлорид (0,074 г). Реакционную смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 1 ч, а затем хранили при температуре окружающей среды в течение 16 ч. Реакционную смесь разбавляли водной соляной кислотой (1 М). Фазы разделяли, а органический слой концентрировали. Остаток очищали ВЭЖХ с обращенной фазой, чтобы получить соединение № А4 из табл. А в виде твердого вещества бледно-коричневого цвета (0,055 г).

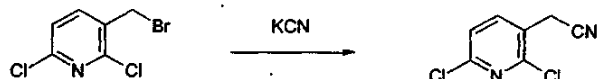
4. Примеры реакций, представленных схемой 7.

Пример 4.1. Получение 3-бромметил-2,6-дихлорпиридина



2,6-Дихлор-3-метилпиридин (3,6 г), N-бромсукцинимид ("NBS") (3,98 г), бензоил пероксид (катализическое количество) и тетрахлорид углерода (25 мл) кипятили с обратным холодильником и использовали вольфрамово-галогеновую лампу мощностью 500 Вт для того, чтобы инициировать реакцию. Кипячение с обратным холодильником продолжали в течение 8 ч. Реакционную смесь фильтровали, чтобы удалить твердое вещество, а фильтрат концентрировали, чтобы получить смесь 3-бромметил-2,6-дихлорпиридина, 3,3-дибромметил-2,6-дихлорпиридина и 2,6-дихлор-3-метилпиридина (58:26:16). Эту смесь использовали без очистки на следующей стадии.

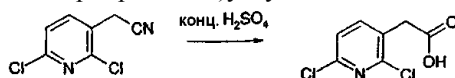
Пример 4.2. Получение (2,6-дихлорпирид-3-ил)ацетонитрила



Цианид калия (1,0 г) растворяли в воде при нагревании до 40°C. Смесь 3-бромметил-2,6-дихлорпиридина, 3,3-дибромметил-2,6-дихлорпиридина и 2,6-дихлор-3-метилпиридина (пример 4.1) (3,2 г) суспендировали в этаноле (20 мл) и добавляли по каплям при температуре 40°C на протяжении 30 мин. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждали до 40°C и добавляли другой эквивалент цианида калия. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение дополнительных 3 ч, а затем хранили при температуре окружающей среды в течение 16 ч. Реакционную смесь фильтровали, чтобы удалить твердое вещество, а твердое вещество промывали этилацетатом. Объединенные фильтраты концентрировали. Остаток разбавляли этилацетатом. Органический раствор промывали водным бикарбонатом натрия (насыщенный) и солевым раствором, сушили над сульфатом магния и концентрировали. Этот остаток очищали хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: этилацетат/гексан от 3:100 до 1:1), чтобы получить слегка загрязненный (2,6-дихлорпирид-3-ил)ацетонитрил (1,5 г), который в покое затвердевал. Это вещество использовали без дополнительной очистки.

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 3,83 (с, 2H), 7,37 (д, 1H), 7,85 (д, 1H) м.д.

Пример 4.3. Получение (2,6-дихлорпирид-3-ил)уксусной кислоты

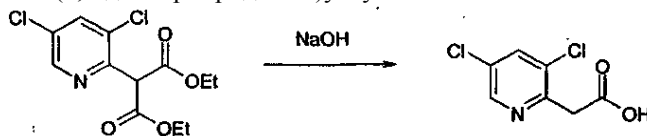


(2,6-Дихлорпирид-3-ил)ацетонитрил (пример 4.2) (1,5 г) растворяли в смеси воды и концентрированной серной кислоты с соотношением 1:1. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч, оставляли остывать до температуры окружающей среды и хранили при температуре окружающей среды в течение 16 ч. Реакционную смесь разбавляли дихлорметаном, а фазы разделяли. Органическую фазу сушили над сульфатом магния и концентрировали, чтобы получить (2,6-дихлорпирид-3-ил)уксусную кислоту в виде твердого вещества кремового цвета (1,174 г).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 3,78 (с, 2H), 7,40 (д, 1H), 7,80 (д, 1H) м.д.

5. Примеры реакций, представленных схемой 8.

Пример 5.1. Получение (3,5-дихлорпирид-2-ил)уксусной кислоты

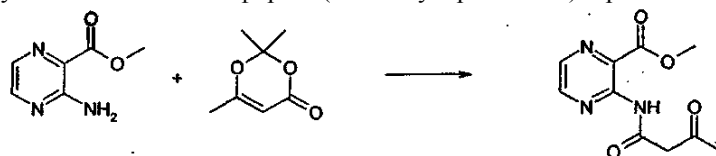


К раствору диэтилового эфира 2-(3,5-дихлорпирид-2-ил)малоновой кислоты (118,5 г) (получали, как описано в WO 07/101859) в метаноле (1 мл) добавляли водный гидроксид натрия (47 г растворяли в 300 мл воды). Реакционную смесь нагревали до 80°C в течение 1 ч. Метанол выпаривали, а pH водной фазы доводили до pH 4 добавлением ледяной уксусной кислоты, а затем экстрагировали этилацетатом. Объединенные органические фазы сушили над сульфатом магния и концентрировали, чтобы получить (3,5-дихлорпирид-2-ил)уксусную кислоту в виде твердого вещества грязно-белого цвета (50 г).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 4,04 (с, 2H), 7,81 (д, 1H), 8,45 (д, 1H) м.д.

6. Примеры реакций, представленных схемой 9.

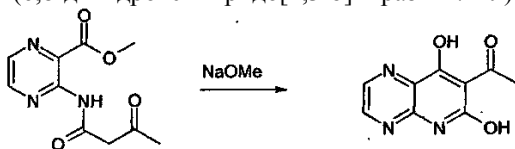
Пример 6.1. Получение метилового эфира 3-(3-оксобутирамино)пиразин-2-карбоновой кислоты



Метилловый эфир 3-аминопиразин-2-карбоновой кислоты (12 г) и 2,2,6-триметил[1,3]диоксидин-4-он (15,6 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч. Реакционную смесь концентрировали. Остаток очищали хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: этилацетат/гексан 4:1, затем этилацетат), чтобы получить метилловый эфир 3-(3-оксобутириламино)пиразин-2-карбоновой кислоты в виде твердого вещества бежевого цвета (15 г).

^1H -ЯМР (400 МГц, CDCl_3): 2,33 (с, 3H), 3,91 (с, 2H), 4,05 (с, 3H), 8,40 (д, 1H), 8,51 (д, 1H), 10,06 (с, 1H) м.д.

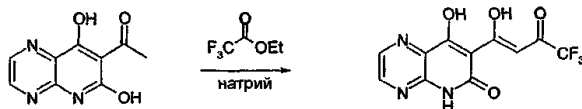
Пример 6.2. Получение 1-(6,8-дигидроксипиридо[2,3-b]пиразин-7-ил)этанона



Метилловый эфир 3-(3-оксобутириламино)пиразин-2-карбоновой кислоты (пример 6.1) (15 г) в метаноле (80 мл) добавляли к суспензии метоксида натрия (7,2 г) в метаноле (80 мл). Суспензию кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч, а затем хранили в течение 16 ч при температуре окружающей среды. Смесь фильтровали, а фильтрат подкисляли до pH 1 добавлением концентрированной соляной кислоты (36 мас.% в воде) и затем снова фильтровали. Твердое вещество промывали водой, а затем диэтиловым эфиром, чтобы получить 1-(6,8-дигидроксипиридо[2,3-b]пиразин-7-ил)этанон (10,1 г).

^1H -ЯМР (400 МГц, d_6 -ДМСО): 2,70 (с, 3H), 8,60 (д, 1H), 8,71 (д, 1H), 12,2 (с, 1H), 16,25 (с, 1H) м.д.

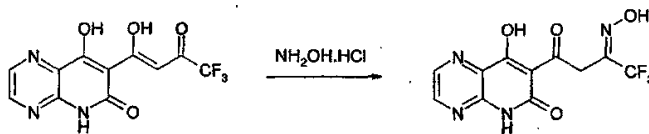
Пример 6.3. Получение 8-гидрокси-7-((Z)-4,4,4-трифтор-1-гидрокси-3-оксобут-1-енил)-5H-пиридо[2,3-b]пиразин-6-она



К суспензии 1-(6,8-дигидроксипиридо[2,3-b]пиразин-7-ил)этанона (пример 6.2) (1,0 г) в этилтрифторацетате (14 мл) и частями добавляли натрий (0,56 г). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч. Реакционную смесь хранили при температуре окружающей среды в течение 16 ч, а затем выливали в водную уксусную кислоту (1:1). Твердое вещество отделяли фильтрованием и промывали водой, этанолом, этилацетатом и диэтиловым эфиром, а затем сушили, чтобы получить твердое вещество желтого цвета (0,760 г). Твердое вещество кипятили с обратным холодильником в течение дополнительных двух дней в этилтрифторацетате (14 мл) и натрии (0,56 г) и обрабатывали подобным образом, чтобы получить твердое вещество более темного желтого цвета (0,515 г), которое, в свою очередь, снова кипятили с обратным холодильником в этилтрифторацетате (7 мл) и натрии (0,290 г) и обрабатывали подобным образом, чтобы получить 8-гидрокси-7-((Z)-4,4,4-трифтор-1-гидрокси-3-оксобут-1-енил)-5H-пиридо[2,3-b]пиразин-6-он в виде твердого вещества темно-желтого цвета (0,190 г).

^1H -ЯМР (400 МГц, d_6 -ДМСО): 7,30 (с, 1H), 8,45 (д, 1H), 8,51 (д, 1H), 11,36 (с, 1H), 11,97 (с, 1H) м.д.

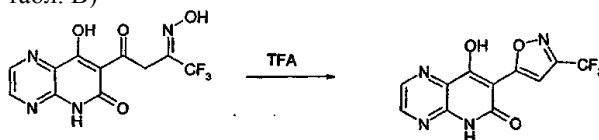
Пример 6.4. Получение 4,4,4-трифтор-1-(8-гидрокси-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-b]пиразин-7-ил)бутан-1,3-дион 3-оксима



К суспензии 4,4,4-трифтор-1-(8-гидрокси-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-b]пиразин-7-ил)бутан-1,3-диона (пример 6.3) (0,170 г) в этаноле (2 мл) добавляли гидроксиламин гидрохлорид (0,050 г). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч, а затем хранили при температуре окружающей среды в течение 16 ч. Твердое вещество отделяли фильтрованием и промывали этанолом, этилацетатом и диэтиловым эфиром и сушили, чтобы получить 4,4,4-трифтор-1-(8-гидрокси-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-b]пиразин-7-ил)бутан-1,3-дион 3-оксим в виде твердого вещества коричневого цвета (0,078 г).

^1H -ЯМР (400 МГц, d_6 -ДМСО): 3,61 (д, 1H), 3,86 (д, 1H), 8,57 (д, 1H), 8,67 (д, 1H), 12,35 (с, 1H) м.д.

Пример 6.5. Получение 8-гидрокси-7-(3-трифторметилизоксазол-5-ил)-5H-пиридо[2,3-b]пиразин-6-она (соединение № B10 из табл. В)

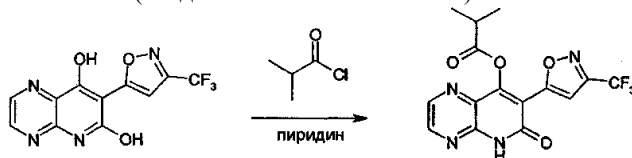


Суспензию 4,4,4-трифтор-1-(8-гидрокси-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-b]пиразин-7-ил)бутан-1,3-дион 3-оксима (пример 6.4) (0,068 г) в трифторуксусной кислоте ("TFA") (0,5 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 7 ч. Твердое вещество отделяли фильтрованием и промывали диэтиловым

эфиром, а затем сушили. Твердое вещество снова кипятили с обратным холодильником в трифторуксусной кислоте ("TFA") (2,0 мл) в течение 2 дней и обрабатывали подобным образом, чтобы получить соединение № B10 из табл. В (0,050 г).

Соединения № B13-B15 из табл. В и соединения № C1 из табл. С получали способами, аналогичными способом, представленным в примерах 6.3-6.5.

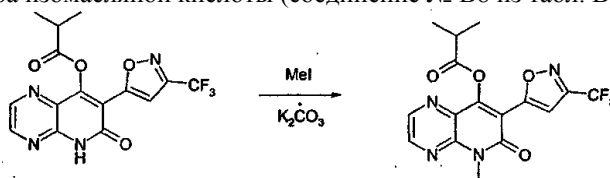
Пример 6.6. Получение 6-гидрокси-7-(3-трифторметилизоксазол-5-ил)пиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира изомасляной кислоты (соединение № B7 из табл. В)



К раствору 8-гидрокси-7-(3-трифторметилизоксазол-5-ил)-5H-пиридо[2,3-*b*]пиазин-6-она (пример 6.5) (0,037 г) и пиридина (0,1 мл) в дихлорметане (2 мл) по каплям добавляли изобутирил хлорид (0,05 мл). Реакционную смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 6 ч и хранили при температуре окружающей среды в течение 16 ч. Реакционную смесь разбавляли этилацетатом, а органическую фазу последовательно промывали водой, водным бикарбонатом натрия (насыщенным) и соевым раствором. Органическую фазу сушили над сульфатом магния и концентрировали, чтобы получить соединение № B7 из табл. В в виде твердого вещества бледно-желтого цвета (0,038 г).

Соединения № B16-B19 из табл. В и соединения № C2 и C4 получали способами, аналогичными способом, представленному в примере 6.6.

Пример 6.7. Получение 5-метил-6-оксо-7-(3-трифторметилизоксазол-5-ил)-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-8-илового эфира изомасляной кислоты (соединение № B8 из табл. В)

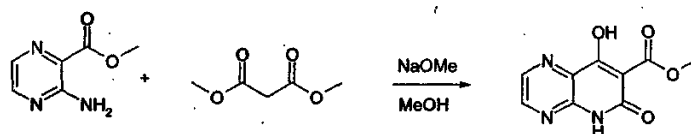


Карбонат калия (0,023 г) и метилиодид (0,01 мл) добавляли к 6-гидрокси-7-(3-трифторметилизоксазол-5-ил)пиридо[2,3-*b*]пиазин-8-иловому эфиру изомасляной кислоты (пример 6.6) (0,030 г) в ацетонитриле (1,5 мл). Реакционную смесь нагревали в микроволновой печи до 100°C в течение 10 мин. Реакционную смесь разбавляли этилацетатом и водой. Фазы разделяли. Органическую фазу промывали водой и соевым раствором, сушили над сульфатом магния и концентрировали. Остаток очищали хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: этилацетат/гексан от 1:2 до 1:1), чтобы получить соединение № B8 из табл. В (0,025 г) в виде бесцветного масла, которое в покое затвердевало.

Соединения № B20-B22 из табл. В и соединения № C3 из табл. С получали способами, аналогичными способом, представленному в примере 6.7.

7. Примеры реакций, представленных схемой 10.

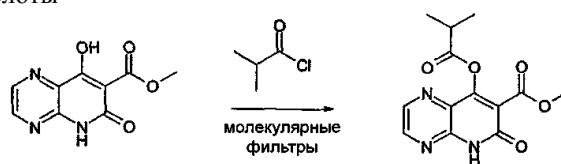
Пример 7.1. Получение метилового эфира 8-гидрокси-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-7-карбоновой кислоты



Метоксид натрия (6,5 мл) (30 мас.% в метаноле) растворяли в метаноле (75 мл) при комнатной температуре. Диметилмалонат (3,7 мл) добавляли по каплям при температуре окружающей среды на протяжении 20 мин, а реакционную смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 1 ч. Метил 3-аминопиазин-2-карбоксилат (5,0 г) добавляли частями при температуре окружающей среды на протяжении 40 мин. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 дней, а затем оставляли остывать. Растворитель концентрировали. Остаток растворяли в воде и подкисляли концентрированной соляной кислотой (36 мас.% в воде). Осадок отделяли, промывали водой, метанолом и этилацетатом и сушили в глубоком вакууме, чтобы получить метиловый эфир 8-гидрокси-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-*b*]пиазин-7-карбоновой кислоты в виде твердого вещества бежевого цвета (4,16 г).

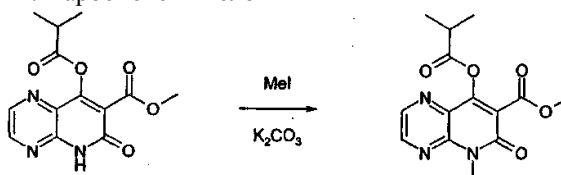
¹H-ЯМР (d₆-ДМСО): 3,80 (с, 3H), 8,59 (с, 1H), 8,70 (с, 1H) м.д.

Пример 7.2. Получение метилового эфира 8-изобутирилокси-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-b]пиазин-7-карбоновой кислоты



К суспензии метилового эфира 8-гидрокси-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-b]пиазин-7-карбоновой кислоты (пример 7.1) в 1,2-дихлорэтано (9 мл) добавляли порошкообразные молекулярные фильтры (4А), а затем по каплям добавляли изобутирилхлорид (0,048 мл). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч, охлаждали до температуры окружающей среды и фильтровали. Фильтрат концентрировали, чтобы получить метиловый эфир 8-изобутирилокси-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-b]пиазин-7-карбоновой кислоты в виде твердого вещества светло-коричневого цвета (0,166 г), которое использовали без дополнительной очистки.

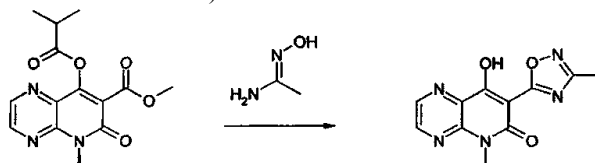
Пример 7.3. Получение метилового эфира 8-изобутирилокси-5-метил-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-b]пиазин-7-карбоновой кислоты



К суспензии метилового эфира 8-изобутирилокси-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-b]пиазин-7-карбоновой кислоты (0,422 г) (пример 7.2) в ацетонитриле (12 мл) добавляли карбонат калия (0,401 г), а затем метилиодид (0,30 мл). Реакционную смесь нагревали до 100°C в течение 10 мин в микроволновой печи, а затем охлаждали до температуры окружающей среды. Реакционную смесь разбавляли этилацетатом и водой. Фазы разделяли. Органическую фазу промывали водой и соевым раствором, сушили над сульфатом магния и концентрировали. Остаток очищали хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: этилацетат/гексан от 1:2 до 1:1), чтобы получить метиловый эфир 8-изобутирилокси-5-метил-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-b]пиазин-7-карбоновой кислоты в виде масла оранжевого цвета (0,418 г).

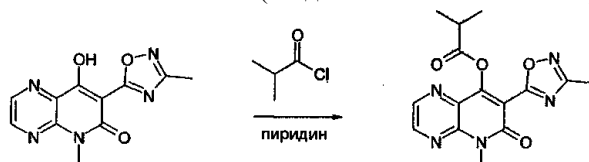
¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 1,36 (д, 6H), 2,95 (септ, 1H), 3,79 (с, 3H), 3,94 (с, 3H), 8,49 (д, 1H), 8,59 (д, 1H) м.д.

Пример 7.4. Получение 8-гидрокси-5-метил-7-(3-метил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)-5Н-пиридо[2,3-b]пиазин-6-она (соединение № В5 из табл. 5)



К раствору метилового эфира 8-изобутирилокси-5-метил-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-b]пиазин-7-карбоновой кислоты (пример 7.3) (0,10 г) в толуоле (4 мл) добавляли N-гидроксиацетамидин (0,025 г). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 16 ч. Реакционную смесь охлаждали до температуры окружающей среды, а твердое вещество отделяли фильтрованием и сушили, чтобы получить соединение № В5 из табл. 5 (0,050 г).

Пример 7.5. Получение 5-метил-7-(3-метил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)-6-оксо-5,6-дигидропиридо[2,3-b]пиазин-8-илового эфира изомасляной кислоты (соединение № В6 из табл. В)

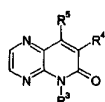


К раствору 8-гидрокси-5-метил-7-(3-метил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)-5Н-пиридо[2,3-b]пиазин-6-она (пример 7.4) (0,044 г) и пиридина (0,018 мл) в дихлорметане (1 мл) добавляли по каплям изобутирил хлорид (0,022 мл). Реакционную смесь перемешивали при температуре окружающей среды в течение 4 ч, а затем хранили при температуре окружающей среды в течение 16 ч. Реакционную смесь разбавляли дополнительным количеством дихлорметана и смесь последовательно промывали водным бикарбонатом натрия (насыщенным), водным хлоридом аммония (насыщенным) и соевым раствором. Органические фракции сушили над сульфатом магния и концентрировали. Остаток очищали хроматографией на колонке с силикагелем (элюент: этилацетат/гексан 1:1), чтобы получить соединение № В6 из табл. 6 в виде твердого вещества бледно-желтого цвета (0,020 г).

Соединения формулы (А), где R³, R⁴ и R⁵ имеют значения, описанные в табл. А, и R⁴ представляет

соединением 6-членное кольцо.

Таблица А



(А)

№ соед.	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-ЯМР (400 МГц, CDCl ₃ , за исключением указанных, химические сдвиги в м.д.)
A1	H	3,5- дихлорпирид-2- ил-	HO-	ДМСО-d ₆ : 8,03 (д, 1H), 8,23 (д, 1H), 8,28 (д, 1H), 8,51 (д, 1H), 10,35 (с, 1H).
A2	Me	3,5- дихлорпирид-2- ил-	EtO(CO)O-	1,34 (т, 3H), 3,88 (с, 3H), 4,31 (кв, 2H), 7,88 (д, 1H), 8,55 (д, 1H), 8,59 (д, 1H), 8,65 (д, 1H).
A3	H	3,5- дихлорпирид-2- ил-	EtO(CO)O-	1,34 (т, 3H), 4,32 (кв, 2H), 7,88 (д, 1H), 8,59 (м, 3H), 9,84 (с, 1H).
A4	H	3,5- дихлорпирид-2- ил-	Me(SO ₂)O-	3,50 (с, 3H), 7,90 (д, 1H), 8,64 (м, 3H).
A5	H	3,5- дихлорпирид-2- ил-	i-Pr- (CO)O-	ДМСО-d ₆ : 1,10 (д, 6H), 2,84 (м, 1H), 7,40 (т, 2H), 8,60 (д, 1H), 8,74 (д, 1H), 13,0 (с, 1H).
A6	Et	3,5- дихлорпирид-2- ил-	i-Pr- (CO)O-	1,16 (д, 6H), 1,35 (т, 3H), 4,55 (кв, 2H), 7,86 (д, 1H), 8,48 (д, 1H), 8,58 (д, 1H), 8,61 (д, 1H).
A7	Me	3,5- дихлорпирид-2- ил-	i-Pr- (CO)O-	1,10 (с, 3H), 1,14 (с, 3H), 2,64 (м, 1H), 3,88 (с, 3H), 7,78 (д, 1H), 8,50 (д, 1H), 8,61 (д, 1H), 8,63 (д, 1H).
A8	H	3,5- дихлорпирид-4- ил-	t-Bu- (CO)O-	1,18 (с, 9H), 8,57 (д, 1H), 8,61 (д, 1H), 8,62 (с, 2H), 10,31 (с, 1H).
A9	Me	3,5- дихлорпирид-4- ил-	t-Bu- (CO)O-	1,17 (с, 9H), 3,88 (с, 3H), 8,53 (д, 1H), 8,61 (с, 2H), 8,64 (д, 1H).
A10	Et	3,5-	t-Bu-	1,17 (с, 9H), 1,37

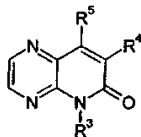
		дихлорпирид-4-ил-	(CO)O-	(т, 3H), 4,59 (кв, 2H), 8,52 (д, 1H), 8,60 (с, 2H), 8,63 (д, 1H).
A11	F ₂ HC- H ₂ C-	3,5- дихлорпирид-4-ил-	t-Bu- (CO)O-	1,18 (с, 9H), 4,98 (дт, 2H), 6,24 (тт, 1H), 8,58 (д, 1H), 8,62 (с, 2H), 8,64 (д, 1H).
A12	F ₂ HC- H ₂ C-	3,5- дихлорпирид-4-ил-	HO-	4,93 (дт, 2H), 6,24 (тт, 1H), 8,54 (д, 1H), 8,62 (с, 2H), 8,76 (д, 1H).
A13	H	2,6- дихлорпирид-3-ил-	HO-	CD ₃ OD: 7,51 (д, 1H), 7,83 (д, 1H), 8,57 (д, 1H), 8,65 (д, 1H).
A14	H	2,6- дихлорпирид-3-ил-	t-Bu- (CO)O-	1,22 (с, 9H), 7,37 (д, 1H), 7,63 (д, 1H), 8,55 (д, 1H), 8,58 (д, 1H), 10,05 (с, 1H).
A15	Me	2,6- дихлорпирид-3-ил-	t-Bu- (CO)O-	1,21 (с, 9H), 3,86 (с, 3H), 7,36 (д, 1H), 7,60 (д, 1H), 8,51 (д, 1H), 8,62 (д, 1H).
A16	F ₂ HC- H ₂ C-	2,6- дихлорпирид-3-ил-	t-Bu- (CO)O-	1,22 (с, 9H), 4,95 (дт, 2H), 6,24 (тт, 1H), 7,37 (д, 1H), 7,62 (д, 1H), 8,57 (д, 1H), 8,61 (д, 1H).
A17	H	2,4- дихлорпирид-3-ил-	t-Bu- (CO)O-	1,18 (с, 9H), 7,42 (д, 1H), 8,37 (д, 1H).

		ил-		1H), 8,56 (д, 1H), 8,58 (д, 1H), 9,74 (с, 1H).
A18	F ₂ HC- H ₂ C-	2,4- дихлорпирид-3- ил-	t-Bu- (CO)O-	1,18 (с, 9H), 4,98 (дт, 2H), 6,25 (тт, 1H), 7,42 (д, 1H), 8,37 (д, 1H), 8,57 (д, 1H), 8,62 (д, 1H).
A19	F ₂ HC- H ₂ C-	4,6- дихлорпирид-3- ил-	HO-	4,91 (дт, 2H), 6,22 (тт, 1H), 7,54 (с, 1H), 8,39 (с, 1H), 8,52 (д, 1H), 8,72 (д, 1H).
A20	F ₂ HC- H ₂ C-	4,6- дихлорпирид-3- ил-	t-Bu- (CO)O-	1,22 (с, 9H), 4,96 (дт, 2H), 6,24 (тт, 1H), 7,54 (с, 1H), 8,29 (с, 1H), 8,57 (д, 1H), 8,62 (д, 1H).
A21	F ₂ HC- H ₂ C-	2,5- дихлорпирид-4- ил-	HO-	4,91 (м, 2H), 6,23 (тт, 1H), 7,40 (с, 1H), 8,51 (с, 1H), 8,53 (д, 1H), 8,74 (д, 1H).
A22	H	2,5- дихлорпирид-4- ил-	HO-	7,40 (с, 1H), 8,50 (с, 1H), 8,52 (д, 1H), 8,69 (д, 1H).
A23	H	2,5- дихлорпирид-4- ил-	t-Bu- (CO)O-	1,22 (с, 9H), 7,29 (с, 1H), 8,51 (с, 1H), 8,56 (м, 2H).
A24	H	2,4- дихлорпирид-3- ил-	HO-	CD ₃ OD: 7,61 (д, 1H), 8,36 (д, 1H), 8,59 (д, 1H), 8,67 (д, 1H).

A25	H	3,5- дихлорпирид-4- ил-	HO-	8,02 (м, 4H) .
A26	H	4,6- дихлорпирид-3- ил-	HO-	7,53 (с, 1H), 8,39 (с, 1H), 8,52 (д, 1H), 8,67 (д, 1H) .
A27	H	4,6- дихлорпирид-3- ил-	t-Bu- (CO)O-	7,53 (с, 1H), 8,39 (с, 1H), 8,52 (д, 1H), 8,67 (д, 1H) .
A28	H	5-хлор-3- фторпирид-2- ил-	HO-	8,08 (д, 1H), 8,51 (с, 1H), 8,56 (д, 1H), 8,65 (д, 1H) .
A29	H	3-хлор-5- трифторметил- пирид-2-ил-	HO-	7,73 (д, 1H), 7,94 (д, 1H), 8,53 (д, 1H), 8,68 (д, 1H) .
A30	F ₂ HC- H ₂ C-	2-хлор-6- трифторметил- пирид-3-ил-	i-Pr- (CO)O-	1,12 (д, 3H), 1,19 (д, 3H), 2,80 (м, 1H), 4,97 (м, 2H), 6,26 (м, 1H), 7,62 (д, 1H), 7,85 (д, 1H), 8,54 (д, 1H), 8,68 (д, 1H) .
A31	H	6-метил-2- трифторметил- пиримидин-4- ил-	HO-	(d ₆ -ДМСО) 2,44 (с, 3H), 6,66 (с, 1H), 8,58 (м, 2H), 12,14 (шир.с, 1H) .

Соединения формулы (B), в которой R³, R⁴ и R⁵ имеют значения, которые описаны в табл. B, и R⁴ представляет собой 5-членное кольцо.

Таблица В



(В)

№ соед.	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-ЯМР (400 МГц, CDCl ₃ , за исключением указанных, химические сдвиги в м.д.)
В1	H	2-хлор-4- метилтиазол-5- ил-	НО-	(d ₆ -ДМСО): 2,25 (с, 3H), 8,25 (д, 1H), 8,65 (д, 1H).
В2	Me	2-хлор-4- метилтиазол-5- ил-	i-Pr-(CO)O-	1,25 (м, 6H), 2,35 (с, 3H), 2,90 (м, 1H), 3,85 (с, 3H), 8,50 (д, 1H), 8,60 (д, 1H).
В3	Me	2-хлор-4- метилтиазол-5- ил-	t-Bu-(CO)O-	1,30 (9H, с), 2,30 (3H, с), 3,85 (3H, с), 8,50 (1H, д), 8,60 (1H, д).
В4	Et	2-хлор-4- метилтиазол-5- ил-	t-Bu-(CO)O-	1,35 (с, 9H), 1,40 (т, 3H), 2,35 (с, 3H), 4,60 (кв, 2H), 8,50 (д, 1H), 8,60 (д, 1H).
В5	Me	3-метил-1,2,4- оксадиазол-5- ил-	НО-	2,56 (с, 3H), 3,84 (с, 3H), 8,65 (д, 1H), 8,71 (д, 1H).
В6	Me	3-метил-1,2,4-	i-Pr-(CO)O-	1,37 (д, 6H), 2,51

		оксадиазол-5-ил-		(с, 3Н), 2,98 (септ, 1Н), 3,86 (с, 3Н), 8,55 (д, 1Н), 8,66 (д, 1Н).
B7	H	3-трифтор-метилизоксазол-5-ил-	i-Pr-(CO)O-	1,40 (д, 3Н), 1,42 (д, 3Н), 3,03 (септ, 1Н), 7,52 (с, 1Н), 8,62 (м, 2Н), 10,47 (с, 1Н).
B8	Me	3-трифтор-метилизоксазол-5-ил-	i-Pr-(CO)O-	1,40 (д, 6Н), 3,02 (септ, 1Н), 3,88 (с, 3Н), 7,46 (с, 1Н), 8,57 (д, 1Н), 8,65 (д, 1Н).
B9	H	2-хлор-4-метилтиазол-5-ил-	i-Pr-(CO)O-	1,25 (м, 6Н), 2,35 (с, 3Н), 2,70 (м, 1Н), 8,55 (д, 2Н), 10,2 (с, 1Н).
B10	H	3-трифтор-метилизоксазол-5-ил-	HO-	7,64 (с, 1Н), 8,60 (д, 1Н), 8,71 (д, 1Н).
B11	H	2-хлор-4-трифторметил-тиазол-5-ил-	HO-	8,52 (д, 1Н), 8,66 (д, 1Н).
B12	H	2,5-дихлортиофен-3-ил-	HO-	7,02 (с, 1Н), 8,49 (д, 1Н), 8,60 (д, 1Н).
B13	H	3-метилизоксазол-5-ил-	HO-	(d ₆ -DMSO) 2,29 (с, 3Н), 6,81 (с, 1Н), 8,58 (д, 1Н), 8,69 (д, 1Н), 12,38 (шир.с, 1Н).
B14	H	3-метил-1Н-пиразол-5-ил-	HO-	(d ₆ -DMSO) 2,20 (с, 3Н), 6,80 (с, 1Н),

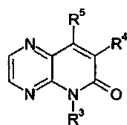
				8,36 (м, 2H)
B15	H	изоксазол-5-ил-	HO-	(d ₆ -DMCO) 6,95 (д, 1H), 8,59 (д, 1H), 8,61 (д, 1H), 8,70 (д, 1H), 12,40 (с, 1H).
B16	H	3-метилизоксазол-5-ил-	i-Pr-(CO)O-	1,47 (д, 6H), 2,39 (с, 3H), 3,11 (т, 1H), 7,26 (с, 1H), 8,59 (д, 2H), 10,35 (шир.с, 1H).
B17	H	3-метилизоксазол-5-ил-	t-Bu-(CO)O-	1,53 (с, 9H), 2,40 (с, 3H), 7,24 (с, 1H), 8,53 (д, 1H), 8,58 (д, 1H), 9,40 (шир.с, 1H).
B18	H	3-метил-1H-пиразол-5-ил-	i-Pr-(CO)O-	1,37 (д, 6H), 2,70 (д, 3H), 3,77 (м, 1H), 7,42 (д, 1H), 8,55 (д, 1H), 8,62 (д, 1H), 8,98 (шир.с, 1H), 13,58 (с, 1H).
B19	H	3-метил-1H-пиразол-5-ил-	t-Bu-(CO)O-	1,55 (с, 9H), 2,66 (д, 3H), 7,40 (д, 1H), 8,54 (д, 1H), 8,61 (д, 1H), 9,06 (шир.с, 1H), 13,55 (с, 1H).
B20	Et	3-метилизоксазол-5-ил-	t-Bu-(CO)O-	1,35 (т, 3H), 1,50 (с, 9H), 2,37 (с, 3H), 4,59 (кв, 2H), 7,22 (с, 1H), 8,52 (д, 1H), 8,57 (д, 1H).

B21	Et	3-метилизоксазол-5-ил-	i-Pr-(CO)O-	1,35 (т, 3H), 1,45 (д, 6H), 2,37 (с, 3H), 3,08 (м, 1H), 4,58 (кв, 2H), 7,21 (с, 1H), 8,52 (д, 1H), 8,58 (д, 1H).
B22	Et	1-этил-5-метил-1H-пиразол-3-ил	EtO-	1,33 (т, 3H), 1,35 (т, 3H), 1,46 (т, 3H), 2,36 (с, 3H), 4,18 (кв, 2H), 4,25 (кв, 2H), 4,53 (кв, 2H), 6,43 (с, 1H), 8,52 (с, 2H).
B23	H	5-дифторметокси-1-метил-3-трифторметил-1H-пиразол-4-ил-	i-Pr-(CO)O-	1,20 (д, 3H), 1,26 (д, 3H), 2,84 (м, 1H), 3,89 (с, 3H), 6,61 (т, 1H), 8,55 (д, 2H), 10,17 (шир.с, 1H).
B24	F ₂ HC- H ₂ C-	5-дифторметокси-1-метил-3-трифторметил-1H-пиразол-4-ил-	i-Pr-(CO)O-	1,20 (д, 3H), 1,27 (д, 3H), 2,85 (септ, 1H), 3,89 (с, 3H), 4,95 (дт, 2H), 6,20 (тт, 1H), 6,55 (т, 1H), 8,55 (д, 1H), 8,60 (д, 1H).
B25	F ₂ HC- H ₂ C-	5-дифторметокси-1-метил-3-трифторметил-1H-пиразол-4-ил-	HO-	3,90 (с, 3H), 4,90 (дт, 2H), 6,18 (тт, 1H), 6,70 (т, 1H), 8,26 (шир.с, 1H), 8,51 (д, 1H), 8,70 (д, 1H).

B26	H	5- дифторметокси- 1-метил-3- трифторметил- 1 <i>H</i> -пиразол-4- ил-	НО-	3,88 (с, 3H), 6,81 (т, 1H), 8,55 (д, 1H), 8,63 (д, 1H).
B27	H	2-метил-5- трифторметил- 2 <i>H</i> -1,2,3- триазол-4-ил-	НО-	4,31 (с, 3H), 8,56 (д, 1H), 8,65 (д, 1H).
B28	H	2-метил-5- трифторметил- 2 <i>H</i> -1,2,3- триазол-4-ил-	<i>i</i> -Pr-(CO)O-	1,24 (д, 6H), 2,83 (септ, 1H), 4,31 (с, 3H), 8,54 (д, 1H), 8,57 (д, 1H), 9,79 (шир.с, 1H).
B29	F ₂ HC- H ₂ C-	2-метил-5- трифторметил- 2 <i>H</i> -1,2,3- триазол-4-ил-	<i>i</i> -Pr-(CO)O-	1,25 (д, 6H), 2,84 (септ, 1H), 4,31 (с, 3H), 4,95 (дт, 2H), 6,22 (тт, 1H), 8,55 (д, 1H), 8,61 (д, 1H).
B30	F ₂ HC- H ₂ C-	2-метил-5- трифторметил- 2 <i>H</i> -1,2,3- триазол-4-ил-	НО-	4,34 (с, 3H), 4,91 (дт, 2H), 6,22 (тт, 1H), 8,38 (шир.с, 1H), 8,51 (д, 1H), 8,71 (д, 1H).

Соединения формулы (С), в которой R³, R⁴ и R⁵ имеют значения, описанные в табл. С, и R⁴ представляет собой бициклическое кольцо.

Таблица С



(С)

№ соед.	R ³	R ⁴	R ⁵	¹ H-ЯМР (400 МГц, CDCl ₃ , за исключением указанных, химические сдвиги в м.д.)
C1	H	2,5- диметилпиразоло- [1,5-а]пиримидин- 7-ил-	HO-	2,31 (с, 3H), 2,54 (с, 3H), 6,39 (с, 1H), 6,86 (с, 1H), 8,62 (с, 1H), 8,74 (с, 1H), 12,15 (шир.с, 1H), 12,42 (шир.с, 1H).
C2	H	2,5- диметилпиразоло- [1,5-а]пиримидин- 7-ил-	t-Bu- (CO)O-	1,10 (с, 9H), 2,45 (с, 3H), 2,59 (с, 3H), 6,41 (с, 1H), 6,66 (с, 1H), 8,55 (с, 2H), 9,30 (шир.с, 1H).
C3	Me	2,5- диметилпиразоло- [1,5-а]пиримидин- 7-ил-	t-Bu- (CO)O-	1,10 (с, 9H), 2,43 (с, 3H), 2,58 (с, 3H), 3,86 (с, 3H), 6,40 (с, 1H),

				6,63 (с, 1Н), 8,51 (д, 1Н), 8,62 (д, 1Н).
C4	H	2,5- диметилпиразоло- [1,5-а]пиримидин- 7-ил-	i-Pr- (CO)O-	1,06 (д, 3Н), 1,12 (д, 3Н), 2,44 (с, 3Н), 2,60 (с, 3Н), 2,72 (септ, 1Н), 6,42 (с, 1Н), 6,65 (с, 1Н), 8,55 (д, 1Н), 8,59 (д, 1Н), 10,38 (шир.с, 1Н).
C5	H	2- метилбензоксазол- 5-ил-	t-Bu- (CO)O-	1,20 (с, 9Н), 2,64 (с, 3Н), 7,40 (дд, 1Н), 7,42 (м, 2Н), 7,62 (д, 1Н), 8,48 (д, 1Н), 8,50 (д, 1Н).
6	C F 2HC- H ₂ C-	2- метилбензоксазол- 5-ил-	t-Bu- (CO)O-	1,21 (с, 9Н), 2,62 (с, 3Н), 4,96 (дт, 2Н), 6,09-6,38 (тт, 1Н), 7,37 (дд, 1Н), 7,53 (д, 1Н), 7,77 (д, 1Н), 8,50 (д, 1Н), 8,58 (д, 1Н).

Биологические примеры.

Пример В1. Гербицидное действие.

Семена различных тестируемых видов высевали в стерилизованную стандартную почву в лотки для семян, каждый из которых имел по 96 ячеек. После культивирования в течение от 8 до 9 дней культивирования (после всходов) в контролируемых условиях в климатической камере (культивирование при 23/17°C, день/ночь; 13-часовой световой день; влажность 50-60%), растения обрабатывали водным раствором для опрыскивания с концентрацией 1000 мг/л активного ингредиента, растворенного в 10% ДМСО (диметилсульфоксид, CAS RN 67-68-5) в качестве растворителя, эквивалент для 1000 г/га. Растения растили в климатической камере после применения при условиях (24/19°C, день/ночь; 13-часовой световой день; влажность 50-60%) и поливали дважды в день. После 9 дней оценивали результаты теста (10 = полное повреждение растения, 0 = повреждения растения отсутствуют).

Таблица В1

Применение после всходов

№ соедин.	Норма (г/га)	STEME	NAAOF	AMARE	SOLNI
A2	1000	5	5	0	0
A6	1000	3	5	2	0
A7	1000	7	7	7	0
B2	1000	0	5	0	0
B3	1000	2	6	0	0
B4	1000	2	8	0	3
B5	1000	0	0	3	0
B8	1000	0	2	0	2
B11	1000	5	5	3	2
B12	1000	0	0	6	0
C4	1000	0	0	0	2

STEME = *Stellaria media*;NAAOF = *Nasturtium officinale*;AMARE = *Amaranthus retroflexus*;SOLNI = *Solanum nigrum*.

Соединения № A1, A3-A5, A17, A28 и A29 из табл. А, соединения № B1, B6, B7, B13-B22 из табл. В и соединения № C1-C3 из табл. С тестировали с использованием такого же протокола и показали небольшое повреждение тестируемых растений или его отсутствие в условиях теста. Соединения № B9 и B10 из табл. В не тестировали по этим протоколам, и поэтому данные для этих соединений отсутствуют.

Пример В2. Гербицидное действие.

Семена различных тестируемых видов высевали в горшки со стандартной почвой. После культивирования в течение 1 дня (до всходов) или через 8 дней после культивирования (после всходов) в контролируемых условиях в теплице (при 24/16°C, день/ночь; 14-часовой световой день; влажность 65%) растения опрыскивали водным раствором для опрыскивания, полученным из состава, содержащего технический раствор активного ингредиента в ацетоне/воде (50:50), содержащем 0,5% Tween 20 (полиоксиэтилен сорбитан монолаурат, CAS RN 9005-64-5). Затем тестируемые растения выращивали в теплице в контролируемых условиях в теплице (при 24/16°C, день/ночь; 14-часовой световой день; влажность 65%) и поливали дважды в день. После 13 дней оценивали результаты теста (10 = полное повреждение растения; 0 = повреждения растения отсутствуют).

Таблица В2

Применение до всходов

№ соедин.	Норма (г/га)	SOLNI	AMARE	SETFA	ECHCG	IPOHE
A9	1000	1	0	0	5	5
A10	1000	2	0	1	5	2
A11	1000	8	8	7	8	5
A12	1000	2	4	4	6	5
A14	1000	0	0	2	4	0
A16	1000	5	0	0	2	2
A18	1000	9	6	5	7	6
A19	1000	0	7	0	5	1
A20	250	1	1	0	3	0
A21	1000	0	2	2	0	0
A30	250	1	1	0	3	0
B24	1000	8	10	7	8	5
B25	1000	7	10	8	8	6
B26	1000	0	1	0	1	0
B28	1000	0	7	0	0	0
B29	1000	2	4	3	1	1
B30	1000	2	7	2	1	3

SOLNI = Solanum nigrum;

AMARE = Amaranthus retroflexus;

SETFA = Setaria faberi;

ECHCG = Echinochloa crus-galli;

IPOHE = Ipomea hederaceae.

Соединения № А8, А13 и А15 из табл. А, соединения № В23 и В27 из табл. В, соединения № С5 и С6 из табл. С тестировались с использованием такого же протокола и показали небольшие повреждения тестируемых растений или их отсутствие в условиях теста. Соединения № А22-А27 из табл. А не тестировали по этим протоколам, и поэтому данные для этих соединений отсутствуют.

Таблица В3

Применение после всходов

№ соедин.	Норма (г/га)	SOLNI	AMARE	SETFA	ECHCG	IPOHE
A8	1000	1	0	0	0	1
A9	1000	8	8	4	7	8
A10	1000	9	9	6	7	8
A11	1000	8	9	8	8	8
A12	1000	10	9	8	8	9
A13	1000	5	6	6	6	6
A14	1000	7	5	7	6	4
A15	250	4	2	0	3	4
A16	1000	9	10	6	6	7
A18	1000	9	10	7	7	9
A19	1000	10	10	4	6	8
A20	250	10	10	2	7	10
A21	1000	8	9	7	7	7
A30	250	6	9	4	1	6
B23	250	1	3	4	2	2
B24	1000	10	9	8	8	8
B25	1000	10	8	8	8	8
B26	1000	3	5	8	6	3
B27	1000	0	0	3	1	1
B28	1000	1	0	1	0	0
B29	1000	7	8	7	3	7
B30	1000	9	9	7	6	8
C6	1000	2	3	0	0	0

SOLNI = Solanum nigrum;

AMARE = Amaranthus retroflexus;

SETFA = Setaria faberi;

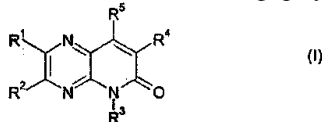
ECHCG = Echinochloa crus-galli;

IPOHE = Ipomea hederaceae.

Соединение № С5 из табл. С тестировалось с использованием такого же протокола и показало небольшие повреждения тестируемых растений или их отсутствие в условиях теста. Соединения № А22-27 из табл. А не тестировали по этим протоколам, и поэтому данные для этих соединений отсутствуют.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ контролирования нежелательных растений, который включает нанесение на растение или его локус гербицидно эффективного количества соединения формулы (I)



где R¹ и R² независимо представляют собой водород, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, галоген, циано, гидроксид, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-алкилтио, фенил, нафталинил, антраценил, инденил или фенантренил либо фенил, нафталинил, антраценил, инденил или фенантренил, замещенный от одного до пяти R⁶, которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до пяти R⁶, которые могут быть одинаковыми или различными, и где указанная гетероарильная группа содержит по меньшей мере один гетероатом, выбранный из N, O или S;

R³ представляет собой водород, C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₂-C₁₀-алкенил, C₂-C₄-галогеналкенил, C₂-C₁₀-алкинил, C₂-C₄-галогеналкинил, C₃-C₁₀-циклоалкил, C₃-C₁₀-циклоалкил-C₁-C₆-алкил-, C₁-C₁₀-алкокси-C₁-C₆-алкил-, C₁-C₁₀-цианоалкил-, C₁-C₁₀-алкоксикарбонил-C₁-C₆-алкил-, N-C₁-C₃-алкиламинокарбонил-C₁-C₆-алкил-, N,N-ди(C₁-C₃-алкил)аминокарбонил-C₁-C₆-алкил-, арил-C₁-C₆-алкил- или арил-C₁-C₆-алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R⁷, которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероцикл-C₁-C₆-алкил- или гетероцикл-C₁-C₆-алкил-, где фрагмент гетероцикла замещен от одного до трех R⁷, которые могут быть одинаковыми или различными;

R⁴ представляет собой гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до четырех R⁸, которые могут быть одинаковыми или различными;

R⁵ представляет собой гидроксильную группу, R⁹-оксид, R¹⁰-карбонил-оксид, три-R¹¹-силилоксид или R¹²-сульфонил-оксид, где

R⁹ представляет собой C₁-C₁₀-алкил, C₂-C₁₀-алкенил, C₂-C₁₀-алкинил или арил-C₁-C₄-алкил- или арил-C₁-C₄-алкил-, где арильный фрагмент замещен от одного до пяти заместителями, независимо выбранными из галогена, циано, нитро, C₁-C₆-алкила, C₁-C₆-галогеналкила или C₁-C₆-алкокси;

R¹⁰ представляет собой C₁-C₁₀-алкил, C₃-C₁₀-циклоалкил, C₃-C₁₀-циклоалкил-C₁-C₁₀-алкил-, C₁-C₁₀-галогеналкил, C₂-C₁₀-алкенил, C₂-C₁₀-алкинил, C₁-C₄-алкокси-C₁-C₁₀-алкил-, C₁-C₄-алкилтио-C₁-C₄-алкил-, C₁-C₁₀-алкокси, C₂-C₁₀-алкенилоксид, C₂-C₁₀-алкинилоксид, C₁-C₁₀-алкилтио-, N-C₁-C₄-алкиламино-, N,N-ди(C₁-C₄-алкил)амино-, арил или арил, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, арил-C₁-C₄-алкил- или арил-C₁-C₄-алкил-, где арильный фрагмент замещен от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил-C₁-C₄-алкил- или гетероарил-C₁-C₄-алкил-, где гетероарильный фрагмент замещен от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, арилокси- или арилокси-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарилокси- или гетероарилокси-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, арилтио- или арилтио-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероарилтио- или гетероарилтио-, замещенный от одного до трех R¹⁴, которые могут быть одинаковыми или различными;

каждый R¹¹ независимо представляет собой C₁-C₁₀-алкил либо фенил или фенил, замещенный от одного до пяти заместителями, независимо выбранными из галогена, циано, нитро, C₁-C₆-алкила, C₁-C₆-галогеналкила или C₁-C₆-алкокси;

R¹² представляет собой C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₁₀-галогеналкил либо фенил или фенил, замещенный от одного до пяти заместителями, независимо выбранными из галогена, циано, нитро, C₁-C₆-алкила, C₁-C₆-галогеналкила или C₁-C₆-алкокси;

каждый R¹⁴ независимо представляет собой галоген, циано, нитро, C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₁-C₁₀-алкокси, C₁-C₄-алкоксикарбонил-, C₁-C₄-галогеналкокси, C₁-C₁₀-алкилтио-, C₁-C₄-галогеналкилтио-, C₁-C₁₀-алкилсульфинил-, C₁-C₄-галогеналкилсульфинил-, C₁-C₁₀-алкилсульфонил-, C₁-C₄-галогеналкилсульфонил-, арил или арил, замещенный от одного до пяти заместителями, независимо выбранными из галогена, циано, нитро, C₁-C₆-алкила, C₁-C₆-галогеналкила или C₁-C₆-алкокси, или гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до четырех заместителями, независимо выбранными из галогена, циано, нитро, C₁-C₆-алкила, C₁-C₆-галогеналкила или C₁-C₆-алкокси;

каждый R⁶, R⁷ и R⁸ независимо представляет собой галоген, циано, нитро, C₁-C₁₀-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₂-C₁₀-алкенил, C₂-C₁₀-алкинил, гидроксид, C₁-C₁₀-алкокси, C₁-C₄-галогеналкокси,

C₁-C₁₀-алкокси-C₁-C₄-алкил-, C₃-C₇-циклоалкил, C₃-C₇-циклоалкокси, C₃-C₇-циклоалкил-C₁-C₄-алкил-, C₃-C₇-циклоалкил-C₁-C₄-алкокси-, C₁-C₆-алкилкарбонил-, формил, C₁-C₄-алкоксикарбонил-, C₁-C₄-алкилкарбонил-, C₁-C₁₀-алкилтио-, C₁-C₄-галогеналкилтио-, C₁-C₁₀-алкилсульфинил-, C₁-C₄-галогеналкилсульфинил-, C₁-C₁₀-алкилсульфонил-, C₁-C₄-галогеналкилсульфонил-, amino, C₁-C₁₀-алкиламино-, ди-C₁-C₁₀-алкиламино-, C₁-C₁₀-алкилкарбониламино-, арил или арил, замещенный от одного до трех R¹³, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил или гетероарил, замещенный от одного до трех R¹³, которые могут быть одинаковыми или различными, арил-C₁-C₄-алкил- или арил-C₁-C₄-алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R¹³, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарил-C₁-C₄-алкил- или гетероарил-C₁-C₄-алкил-, где фрагмент гетероарил замещен от одного до трех R¹³, которые могут быть одинаковыми или различными, арилокси- или арилокси-, замещенный от одного до трех R¹³, которые могут быть одинаковыми или различными, гетероарилокси- или гетероарилокси-, замещенный от одного до трех R¹³, которые могут быть одинаковыми или различными, арилтио- или арилтио-, замещенный от одного до трех R¹³, которые могут быть одинаковыми или различными, или гетероарилтио- или гетероарилтио-, замещенный от одного до трех R¹³, которые могут быть одинаковыми или различными;

каждый R¹³ независимо представляет собой галоген, циано, нитро, C₁-C₆-алкил, C₁-C₆-галогеналкил или C₁-C₆-алкокси;

или его соли или N-оксида.

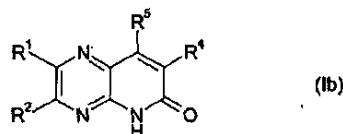
2. Способ по п.1, где R¹ представляет собой водород, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, галоген, циано, гидроксид или C₁-C₄-алкокси.

3. Способ по п.1 или 2, где R² представляет собой водород, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, галоген, циано, гидроксид или C₁-C₄-алкокси.

4. Способ по любому пп.1-3, где R³ представляет собой водород, C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галогеналкил, C₂-C₄-алкенил, C₂-C₄-галогеналкенил, C₂-C₄-алкинил или C₂-C₄-галогеналкинил.

5. Способ по любому пп.1-4, где R⁴ представляет собой гетероарил, замещенный от одного до трех R⁸, которые могут быть одинаковыми или различными, и где указанная гетероарильная группа содержит по меньшей мере один гетероатом, выбранный из N, O или S.

6. Соединение формулы (Ib)

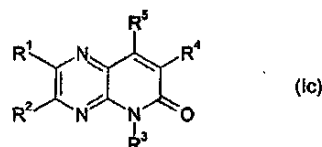


где R¹, R² и R⁴ имеют значения, определенные в п.1;

R⁵ представляет собой R⁹-окси, R¹⁰-карбонил-, три-R¹¹-силилокси или R¹²-сульфонилокси, R⁹, R¹⁰, R¹¹ и R¹² имеют значения, определенные в п.1;

или его соль или N-оксид.

7. Соединение формулы (Ic)



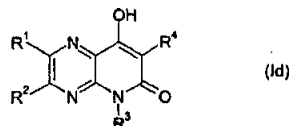
где R¹, R², R⁴ имеют значения, определенные в п.1;

R³ представляет собой C₁-C₁₀-алкил, C₂-C₁₀-алкенил, C₂-C₁₀-алкинил, C₃-C₁₀-циклоалкил, C₃-C₁₀-циклоалкил-C₁-C₆-алкил-, C₁-C₁₀-алкокси-C₁-C₆-алкил-, C₁-C₁₀-цианоалкил-, C₁-C₁₀-алкоксикарбонил-C₁-C₆-алкил-, N-C₁-C₃-алкиламинокарбонил-C₁-C₆-алкил-, N,N-ди(C₁-C₃-алкил)аминокарбонил-C₁-C₆-алкил-, арил-C₁-C₆-алкил- или арил-C₁-C₆-алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R⁷, которые могут быть одинаковыми или различными, где R⁷ имеет значения, определенные в п.1 и где арильная группа выбрана из фенила, нафталинила, антраценила, инденила или фенантренила, или гетероцикл-алкил-C₁-C₆-алкил- или гетероцикл-алкил-C₁-C₆-алкил-, где фрагмент гетероцикла замещен от одного до трех R⁷, которые могут быть одинаковыми или различными, где R⁷ имеет значения, определенные в п.1;

R⁵ представляет собой R⁹-окси, R¹⁰-карбонил-, три-R¹¹-силилокси или R¹²-сульфонилокси, R⁹, R¹⁰, R¹¹ и R¹² имеют значения, определенные в п.1;

или его соль или N-оксид.

8. Соединение формулы (Id)



где R¹, R² и R⁴ имеют значения, определенные в п.1;

R³ представляет собой C₁-C₁₀-алкил, C₂-C₁₀-алкенил, C₂-C₁₀-алкинил, C₃-C₁₀-циклоалкил,

C_3 - C_{10} -циклоалкил- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -алкокси- C_1 - C_6 -алкил-, C_1 - C_{10} -цианоалкил-, C_1 - C_{10} -алкокси-карбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N- C_1 - C_3 -алкиламинокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, N,N-ди(C_1 - C_3 -алкил)аминокарбонил- C_1 - C_6 -алкил-, арил- C_1 - C_6 -алкил- или арил- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент арил замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными, где R^7 имеет значения, определенные в п.1 и где арильная группа выбрана из фенила, нафталенила, антраценила, инденила или фенантренила, или гетероциклил- C_1 - C_6 -алкил- или гетероциклил- C_1 - C_6 -алкил-, где фрагмент гетероциклил замещен от одного до трех R^7 , которые могут быть одинаковыми или различными, где R^7 имеет значения, определенные в п.1; или его соль или N-оксид.

9. Гербицидная композиция, которая содержит гербицидно эффективное количество соединения формулы (I), которая определена в любом из пп.1-5 в дополнение к вспомогательным веществам для составов.

10. Гербицидная композиция, которая содержит гербицидно эффективное количество соединения формулы (I), которая определена в любом из пп.1-5, необязательно один или несколько дополнительных гербицидов и необязательно один или несколько антидотов.

