



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119536** (13) **C2**  
(51) МПК (2019.01)**C07D 403/04** (2006.01)**A01N 43/40** (2006.01)**A01N 43/54** (2006.01)

A01P 13/00

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

|   |   |
|---|---|
| <b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2015 10097</b>   | <b>(72)</b> Винахідник(и):<br><b>Еккельбарджер Джозеф Д. (US),</b><br><b>Епп Джеффрі Б. (US),</b><br><b>Фішер Ліндсі Г. (US),</b><br><b>Лоу Крістіан Т. (US),</b><br><b>Петкус Джефф (US),</b><br><b>Рот Джошуа (US),</b><br><b>Сачіві Норберт М. (US),</b><br><b>Шмітцер Пол Річард (US),</b><br><b>Сіддалл Томас Л. (US)</b>    |
| <b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>12.03.2014</b>  | <b>(73)</b> Власник(и):<br><b>ДАУ АГРОСАЙЄНСІЗ ЕЛЕЛСІ,</b><br>9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana<br>46268-1054, United States of America (US)  |
| <b>(24)</b> Дата, з якої є чинними<br>права на винахід: <b>10.07.2019</b>   | <b>(74)</b> Представник:<br><b>Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр.</b><br><b>№115</b>  |
| <b>(31)</b> Номер попередньої<br>заявки відповідно до<br>Паризької конвенції: <b>61/790,391</b>   | <b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги<br>експертизою:<br>WO 2012080187, A, 21.06.2012<br>US 2013005574, A, 03.01.2013<br>WO 2013014165, A, 31.01.2013<br>WO 03011853, A, 13.02.2003<br>US 20030114311, A, 19.06.2003<br>US 20080045734, A, 21.02.2008<br>US 20120190549, A, 26.07.2012<br>US 20110136666, A, 09.06.2011 |
| <b>(32)</b> Дата подання<br>попередньої заявки<br>відповідно до<br>Паризької конвенції: <b>15.03.2013</b>   |   |
| <b>(33)</b> Код держави-учасниці<br>Паризької конвенції,<br>до якої подано<br>попередню заявку: <b>US</b>   |   |
| <b>(41)</b> Публікація відомостей<br>про заявку: <b>25.01.2016, Бюл.№ 2</b>   |   |
| <b>(46)</b> Публікація відомостей<br>про видачу патенту: <b>10.07.2019, Бюл.№ 13</b>  |   |
| <b>(86)</b> Номер та дата<br>подання міжнародної<br>заявки, поданої<br>відповідно до<br>Договору РСТ <b>PCT/US2014/024749,</b><br><b>12.03.2014</b> |   |

**(54) 4-АМІНО-6-(ГЕТЕРОЦИКЛІЛ)ПІКОЛІНАТИ І 6-АМІНО-2-(ГЕТЕРОЦИКЛІЛ)ПІРИМІДИН-4-КАРБОКСИЛАТИ І ЇХНЄ ЗАСТОСУВАННЯ ЯК ГЕРБИЦИДІВ****(57) Реферат:**

Винахід стосується нових 4-аміно-6-(гетероцикліл)піколінатів і їхніх похідних, а також 6-аміно-2-(гетероцикліл)піримідин-4-карбоксилатів і їхніх похідних, що застосовні для боротьби з небажаною рослинністю. Поява небажаної рослинності, наприклад, бур'янів, є постійною проблемою, що постає перед хліборобами в насадженнях с/г культур, на пасовищах і інших місцях. Бур'яни конкурують з культурними рослинами і негативно впливають на врожай. Застосування хімічних гербіцидів є важливим засобом боротьби з небажаною рослинністю.

UA 119536 C2



## ПЕРЕХРЕСНІ ПОСИЛАННЯ НА СПОРІДНЕНІ ЗАЯВКИ

Дана заявка претендує на пріоритет попередньої заявки на патент США з порядковим номером 61/790 391, поданої 15 березня 2013 року, зміст якої прямо включений в дану заявку за допомогою посилання.

## 5 ГАЛУЗЬ ТЕХНІКИ

Даний винахід стосується гербіцидних сполук і композицій, а також способів боротьби з небажаною рослинністю.

## ПЕРЕДУМОВИ ВІНАХОДУ

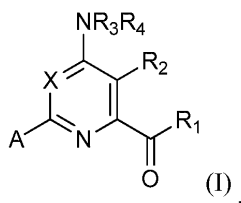
10 Поява небажаної рослинності, наприклад, бур'янів, є постійною проблемою, що постає перед хліборобами в насадженнях с/г культур, на пасовищах і інших місцях. Бур'яни конкурують з культурними рослинами і негативно впливають на врожайність. Застосування хімічних гербіцидів є важливим засобом боротьби з небажаною рослинністю.

Як і раніше, існує потреба в нових хімічних гербіцидах, що пропонують можливість боротьби з більш широким спектром бур'янів, більш високу селективність, мінімальне ушкодження культурних рослин, стійкість при зберіганні, легкість у поводженні, більш високу активність проти бур'янів і/або дозволяють перебороти стійкість до гербіцидів, що розвивається відносно препаратів, застосовуваних у даний час.

## СУТЬ ВІНАХОДУ

Даний винахід стосується сполук формули (I):

20



де

Х означає N або CY, де Y являє собою водень, галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> галогеналкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> галогеналкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алкілтіо або C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> галогеналкілтіо;

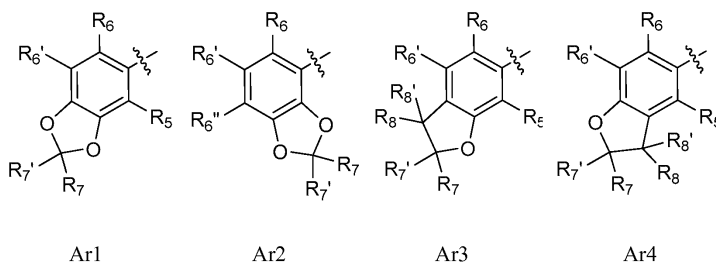
25 R<sup>1</sup> являє собою OR<sup>1'</sup> або NR<sup>1''</sup>R<sup>1'''</sup>, де R<sup>1'</sup> являє собою водень, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> алкіл або C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> арилалкіл, і R<sup>1''</sup> і R<sup>1'''</sup> незалежно являють собою водень, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> алкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> алкеніл або C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> алкініл;

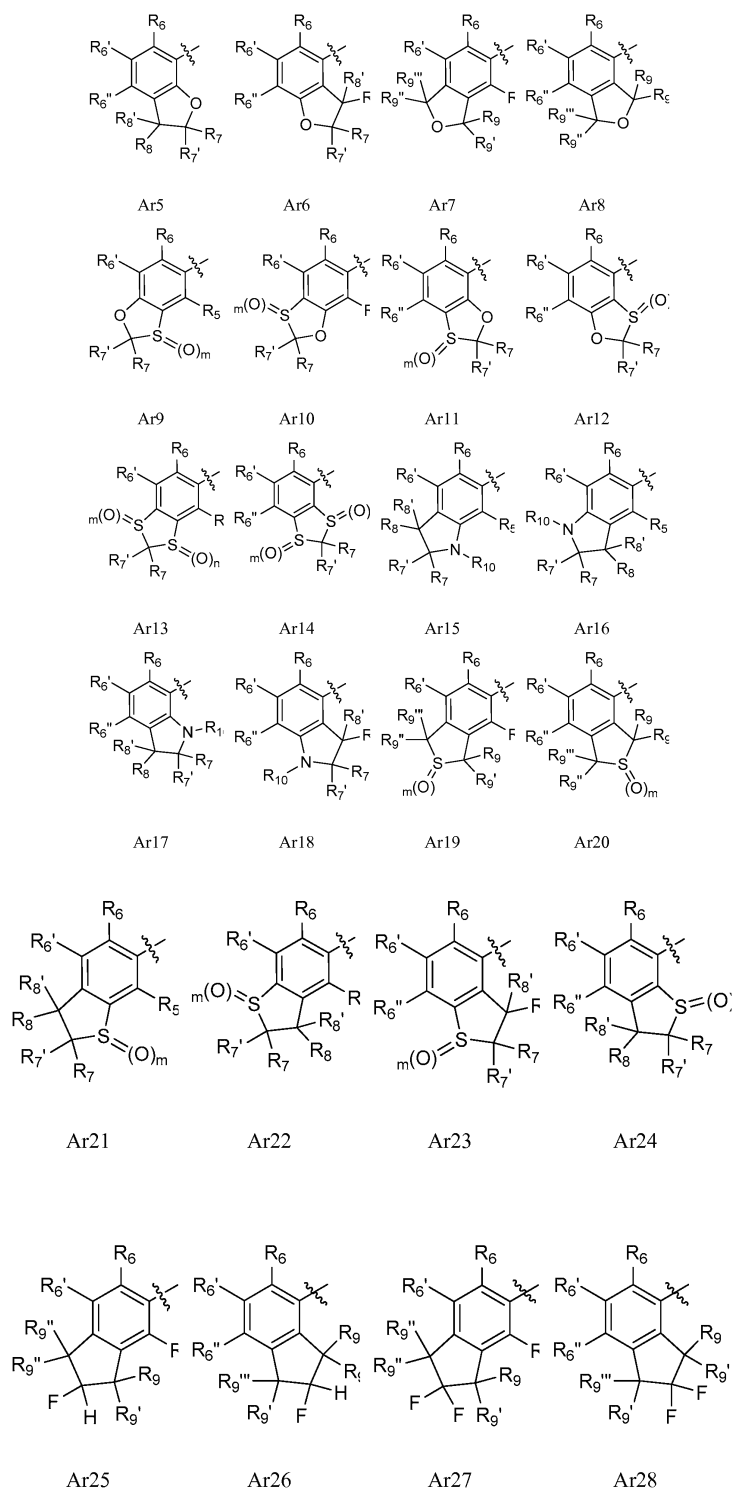
30 R<sup>2</sup> означає галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> галогеналкіл, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкеніл, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> галогеналкеніл, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкініл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> галогеналкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкілтіо, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> галогеналкілтіо, аміно, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкіламіно, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> галогеналкіламіно, форміл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алкілкарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> галогеналкілкарбоніл, ціано або групу формули -CR<sup>17</sup>=CR<sup>18</sup>-SiR<sup>19</sup>R<sup>20</sup>R<sup>21</sup>, де R<sup>17</sup> означає водень, F або Cl; R<sup>18</sup> означає водень, F, Cl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> галогеналкіл, і R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> і R<sup>21</sup> незалежно являють собою C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> циклоалкіл, феніл, заміщений феніл, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкокси або OH;

35 R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> незалежно являють собою водень, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> галогеналкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> алкеніл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> галогеналкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> алкініл, форміл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алкілкарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> галогеналкілкарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкоксикарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкілкарбаміл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкілсульфоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> триалкілсиліл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> діалкілфосфоніл, або R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> разом з атомом N утворюють 5- або 6-членний насичений або ненасичений цикл, або ж R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> спільно являють собою =CR<sup>3'</sup>(R<sup>4'</sup>), де R<sup>3'</sup> і R<sup>4'</sup> незалежно являють собою водень, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> алкеніл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> алкініл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкокси або C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкіламіно, або R<sup>3'</sup> і R<sup>4'</sup> разом з =C являють собою 5- або 6-членний насичений цикл;

40

А являє собою одну з груп Ar1-Ar28:





5  $R^5$  являє собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$  алкіл,  $C_1$ - $C_4$  галогеналкіл,  $C_1$ - $C_3$  алкокси,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкокси,  $C_1$ - $C_3$  алкілтію,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкілтію, аміно,  $C_1$ - $C_4$  алкіламіно або  $C_2$ - $C_4$  галогеналкіламіно;

$R^6$  являє собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$  алкіл,  $C_1$ - $C_4$  галогеналкіл,  $C_1$ - $C_3$  алкокси,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкокси,  $C_1$ - $C_3$  алкілтію,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкілтію, аміно,  $C_1$ - $C_4$  алкіламіно або  $C_2$ - $C_4$  галогеналкіламіно;

$R^{6'}$  означає водень або галоген;

$R^{6''}$  являє собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$  алкіл,  $C_1$ - $C_4$  галогеналкіл, циклопропіл, галогенциклопропіл,  $C_2$ - $C_4$  алкеніл,  $C_2$ - $C_4$  галогеналкеніл,  $C_2$ - $C_4$  алкініл,  $C_1$ - $C_3$  алкокси,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкокси,  $C_1$ - $C_3$  алкілтію,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкілтію, аміно,  $C_1$ - $C_4$  алкіламіно,  $C_2$ - $C_4$  галогеналкіламіно, CN або  $NO_2$ ;

$R^7$  і  $R^{7'}$  незалежно являють собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$  алкіл,  $C_1$ - $C_4$  галогеналкіл або  $C_1$ - $C_3$  алкокси;

$R^8$  і  $R^{8'}$  незалежно являють собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$  алкіл,  $C_1$ - $C_4$  галогеналкіл або  $C_1$ - $C_3$  алкокси;

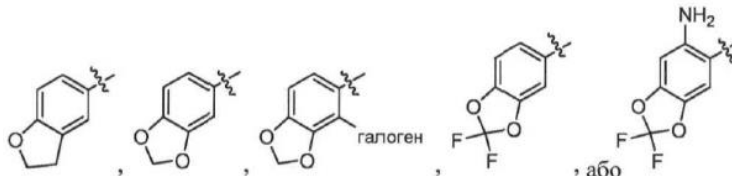
5  $R^9$ ,  $R^{9'}$ ,  $R^{9''}$  і  $R^{9'''}$  незалежно являють собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$  алкіл,  $C_1$ - $C_4$  галогеналкіл або  $C_1$ - $C_3$  алкокси;

$R^{10}$  являє собою водень,  $C_1$ - $C_6$  алкіл,  $C_1$ - $C_6$  галогеналкіл,  $C_3$ - $C_6$  алкеніл,  $C_3$ - $C_6$  галогеналкіл,  $C_3$ - $C_6$  алкініл, форміл,  $C_1$ - $C_3$  алкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкілкарбоніл або  $C_1$ - $C_6$  триалкілсиліл;

10 коефіцієнт m, якщо він присутній у формулі, означає 0, 1 або 2; i

коефіцієнт n, якщо він присутній у формулі, означає 0, 1 або 2;

або N-оксид або прийнятна для сільськогосподарського застосування сіль зазначеної сполуки; за умови, що A не є



15 Крім того, винахід стосується способів боротьби з небажаною рослинністю, що включають застосування сполуки формули (I) або її N-оксиду або прийнятої для сільськогосподарського застосування солі.

#### ДОКЛАДНИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

##### Визначення

20 У даному описі, гербіцид і гербіцидно-активний інгредієнт означає сполуку, яка бореться з небажаною рослинністю при застосуванні в необхідній кількості.

У даному описі боротьба з небажаною рослинністю означає знищення або запобігання її росту або забезпечення якої-небудь іншої небажаної модифікуючої дії на ці рослини, наприклад, відхилення від природного росту або розвитку, регулювання, зневоднювання, уповільнення розвитку і т.п.

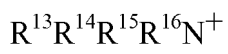
У даному описі гербіцидно-ефективна кількість або кількість, достатня для боротьби з рослинністю, являє собою кількість гербіцидно-активного інгредієнта, застосування якого дозволяє здійснювати боротьбу з відповідною небажаною рослиною.

30 У даному описі застосування (нанесення) гербіциду або гербіцидної композиції означає доставку цієї композиції безпосередньо до наміченої рослини або до місця, де вона знаходиться, або до ділянки, на якій бажано проводити боротьбу з небажаною рослинністю. Способи застосування включають, не обмежуючись цим, передсходове приведення в контакт із ґрунтом або водою, післясходове приведення в контакт із небажаною рослинністю або зоною, що знаходиться в безпосередній близькості з небажаною рослинністю.

35 У даному описі, рослини і рослинність включають, не обмежуючись цим, насіння в стані спокою, насіння, що проросло, сходи, рослини, що проростають із вегетативних пагонів, незрілі рослини і розвинені рослини.

40 У даному описі, термін "солі і складні ефіри, прийнятні для сільськогосподарського застосування", стосується солей і складних ефірів, що демонструють гербіцидну активність або до тих, що перетворюються або можуть перетворюватися в рослинах, воді і ґрунті у відповідний гербіцид. Типовими прикладами складних ефірів, прийнятних для сільськогосподарського застосування, є сполуки, що піддаються або можуть піддаватися гідролізу, окислюванню, метаболізму або іншим перетворенням, наприклад, у рослинах, воді або ґрунті, у відповідні карбонові кислоти, що залежно від значення рН можуть знаходитися в дисоційованій або недисоційованій формі.

Придатні солі включають солі, утворені лужними і лужноземельними металами, а також утворені аміаком і амінами. Переважні катіони включають катіони натрію, калію, магнію й амонію формули:



50 де кожний із замісників  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  і  $R^{16}$  незалежно являє собою водень або  $C_1$ - $C_{12}$  алкіл,  $C_3$ - $C_{12}$  алкеніл або  $C_3$ - $C_{12}$  алкініл, кожний з яких необов'язково заміщений одним або декількома фрагментами гідрокси,  $C_1$ - $C_4$  алкокси,  $C_1$ - $C_4$  алкілто або фенільними групами, за умови, що замісники  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  і  $R^{16}$  є стерично сумісними. Крім того будь-які два замісники з числа  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  і  $R^{16}$  спільно можуть являти собою двовалентний аліфатичний фрагмент, що містить від

одного до дванадцяти атомів вуглецю і до двох атомів кисню або сірки. Солі сполук формули (I) можна одержувати обробкою сполуки формули (I) гідроксидом металу, наприклад, гідроксидом натрію, аміном, наприклад, аміаком, триметиламіном, діетаноламіном, 2-метилтіопропіламіном, бісаліламіном, 2-бутоксіетиламіном, морфоліном, циклододециламіном або бензиламіном, або

5 гідроксидом тетраалкіламонію, наприклад, гідроксидом тетраметиламонію або холінгідроксидом. Солі з амінами часто є переважними формами сполук формули (I), оскільки вони розчинні у воді і дозволяють одержувати бажані композиції гербіцидів на водній основі.

Сполуки формули (I) включають N-оксиди. Піридин N-оксиди можна одержувати окислюванням відповідних піридинів. Придатні методики окислювання описані, наприклад, у

10 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Методики органічної хімії) розширення і додаткові томи до 4-го видання, volume E 7b, p.565f.

У даній заявці, якщо не зазначене інше, термін "ацил" стосується формілу,  $C_1-C_3$  алкілкарбонілу і  $C_1-C_3$  галогеналкілкарбонілу.  $C_1-C_6$  ацил стосується формілу,  $C_1-C_5$  алкілкарбонілу і  $C_1-C_5$  галогеналкілкарбонілу (група містить у цілому від 1 до 6 атомів вуглецю).

15 У даній заявці термін "алкіл" стосується насиченого, лінійного або розгалуженого вуглеводневого фрагмента. Якщо не зазначене інше, мають на увазі  $C_1-C_{10}$  алкільні групи. Приклади включають метил, етил, пропіл, 1-метилетил, бутіл, 1-метилпропіл, 2-метилпропіл, 1,1-диметилетил, пентил, 1-метилбутіл, 2-метилбутіл, 3-метилбутіл, 2,2-диметилпропіл, 1-етилпропіл, гексил, 1,1-диметилпропіл, 1,2-диметилпропіл, 1-метилпентил, 2-метилпентил, 3-

20 метилпентил, 4-метилпентил, 1,1-диметилбутіл, 1,2-диметилбутіл, 1,3-диметилбутіл, 2,2-диметилбутіл, 2,3-диметилбутіл, 3,3-диметилбутіл, 1-етилбутіл, 2-етилбутіл, 1,1,2-триметилпропіл, 1,2,2-триметилпропіл, 1-етил-1-метилпропіл і 1-етил-2-метилпропіл.

У даній заявці, термін "галогеналкіл" стосується лінійної або розгалуженої алкільної групи, де в цій алкільній групі атоми водню можуть бути частково або повністю заміщені атомами галогену. Якщо не зазначене інше, мають на увазі групи  $C_1-C_8$ . Приклади включають хлорметил, бромметил, дихлорметил, трихлорметил, фторметил, дифторметил, трифторметил, хлорфторметил, дихлорфторметил, хлордифторметил, 1-хлоретил, 1-брометил, 1-фторетил, 2-

25 фторетил, 2,2-дифторетил, 2,2,2-трифторетил, 2-хлор-2-фторетил, 2-хлор-2-дифторетил, 2,2-дихлор-2-фторетил, 2,2,2-трихлоретил, пентафторетил і 1,1,1-трифторпроп-2-іл.

30 У даній заявці, термін "алкеніл" стосується ненасиченого, лінійного або розгалуженого вуглеводневого фрагмента, що містить подвійний зв'язок. Якщо не зазначене інше, мають на увазі алкеніли  $C_2-C_8$ . Алкенільні групи можуть містити більше одного ненасиченого фрагмента. Приклади включають етеніл, 1-пропеніл, 2-пропеніл, 1-метилетеніл, 1-бутеніл, 2-бутеніл, 3-бутеніл, 1-метил-1-пропеніл, 2-метил-1-пропеніл, 1-метил-2-пропеніл, 2-метил-2-пропеніл, 1-

35 пентеніл, 2-пентеніл, 3-пентеніл, 4-пентеніл, 1-метил-1-бутеніл, 2-метил-1-бутеніл, 3-метил-1-бутеніл, 1-метил-2-бутеніл, 2-метил-2-бутеніл, 3-метил-2-бутеніл, 1-метил-3-бутеніл, 2-метил-3-бутеніл, 3-метил-3-бутеніл, 1,1-диметил-2-пропеніл, 1,2-диметил-1-пропеніл, 1,2-диметил-2-пропеніл, 1-етил-1-пропеніл, 1-етил-2-пропеніл, 1-гексеніл, 2-гексеніл, 3-гексеніл, 4-гексеніл, 5-гексеніл, 1-метил-1-пентеніл, 2-метил-1-пентеніл, 3-метил-1-пентеніл, 4-метил-1-пентеніл, 1-

40 метил-2-пентеніл, 2-метил-2-пентеніл, 3-метил-2-пентеніл, 4-метил-2-пентеніл, 1-метил-3-пентеніл, 2-метил-3-пентеніл, 3-метил-3-пентеніл, 4-метил-3-пентеніл, 1-метил-4-пентеніл, 2-метил-4-пентеніл, 3-метил-4-пентеніл, 4-метил-4-пентеніл, 1,1-2-бутеніл, 1,1-диметил-3-бутеніл, 1,1-диметил-3-бутеніл, 1,2-диметил-1-бутеніл, 1,2-диметил-2-бутеніл, 1,2-диметил-3-бутеніл, 1,3-диметил-1-бутеніл, 1,3-диметил-2-бутеніл, 1,3-диметил-3-бутеніл, 2,2-диметил-3-бутеніл,

45 2,3-диметил-1-бутеніл, 2,3-диметил-2-бутеніл, 2,3-диметил-3-бутеніл, 3,3-диметил-1-бутеніл, 3,3-диметил-2-бутеніл, 1-етил-1-бутеніл, 1-етил-2-бутеніл, 1-етил-3-бутеніл, 2-етил-1-бутеніл, 2-етил-2-бутеніл, 2-етил-3-бутеніл, 1,1,2-триметил-2-пропеніл, 1-етил-1-метил-2-пропеніл, 1-етил-2-метил-1-пропеніл і 1-етил-2-метил-2-пропеніл. Термін "вініл" стосується групи, що має структуру  $-CH=CH_2$ ; термін 1-пропеніл стосується групи, що має структуру  $-CH=CH-CH_3$ ; і термін

50 2-пропеніл стосується групи, що має структуру  $-CH_2-CH=CH_2$ .

У даній заявці термін "алкініл" стосується лінійної або розгалуженої вуглеводневої групи, що містить потрійний зв'язок. Якщо не зазначене інше, мають на увазі  $C_2-C_8$  алкінільні групи. Алкінільні групи можуть містити більше одного ненасиченого фрагмента. Приклади включають  $C_2-C_6$  алкініл, наприклад, етиніл, 1-пропініл, 2-пропініл (або пропаргіл), 1-бутиніл, 2-бутиніл, 3-

55 бутиніл, 1-метил-2-пропініл, 1-пентиніл, 2-пентиніл, 3-пентиніл, 4-пентиніл, 3-метил-1-бутиніл, 1-метил-2-бутиніл, 1-метил-3-бутиніл, 2-метил-3-бутиніл, 1,1-диметил-2-пропініл, 1-етил-2-пропініл, 1-гексиніл, 2-гексиніл, 3-гексиніл, 4-гексиніл, 5-гексиніл, 3-метил-1-пентиніл, 4-метил-1-пентиніл, 1-метил-2-пентиніл, 4-метил-2-пентиніл, 1-метил-3-пентиніл, 2-метил-3-пентиніл, 1-метил-4-пентиніл, 2-метил-4-пентиніл, 3-метил-4-пентиніл, 1,1-диметил-2-бутиніл, 1,1-диметил-

3-бутиніл, 1,2-диметил-3-бутиніл, 2,2-диметил-3-бутиніл, 3,3-диметил-1-бутиніл, 1-етил-2-бутиніл, 1-етил-3-бутиніл, 2-етил-3-бутиніл і 1-етил-1-метил-2-пропініл.

У даній заявці термін "алкокси" стосується групи формули R-O-, де R означає алкіл, що відповідає даному вище визначенню. Якщо не зазначене інше, мають на увазі алкоксигрупи, у яких залишок R являє собою C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> алкільну групу. Приклади включають метокси, етокси, пропокси, 1-метил-етокси, бутокси, 1-метилпропокси, 2-метилпропокси, 1,1-диметилетокси, пентокси, 1-метилбутилокси, 2-метилбутилокси, 3-метилбутилокси, 2,2-диметилпропокси, 1-етилпропокси, гексокси, 1,1-диметилпропокси, 1,2-диметилпропокси, 1,2-диметилпропокси, 1-метилпентокси, 2-метилпентокси, 3-метилпентокси, 4-метилпентокси, 1,1-диметилбутокси, 1,2-диметилбутокси, 1,3-диметилбутокси, 2,2-диметилбутокси, 2,3-диметилбутокси, 3,3-диметилбутокси, 1-етилбутокси, 2-етилбутокси, 1,1,2-триметилпропокси, 1,2,2-триметилпропокси, 1-етил-1-метилпропокси і 1-етил-2-метилпропокси.

У даній заявці, термін "галогеналкокси" стосується групи формули R-O-, де R є галогеналкілом, що відповідає даному вище визначенню. Якщо не зазначене інше, мають на увазі галогеналкоксигрупи, у яких R являє собою C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> алкільну групу. Приклади включають хлорметокси, бромметокси, дихлорметокси, трихлорметокси, фторметокси, дифторметокси, трифторметокси, хлорфторметокси, дихлорфторметокси, хлордифторметокси, 1-хлоретокси, 1-брометокси, 1-фторетокси, 2-фторетокси, 2,2-дифторетокси, 2,2,-трифторетокси, 2-хлор-2-фторетокси, 2-хлор-2-дифторетокси, 2,2-дихлор-2-фторетокси, 2,2,2-трихлоретокси, пентафторетокси і 1,1,1-трифторпроп-2-окси.

У даній заявці, термін "алкілтіо" стосується групи формули R-S-, де R означає алкіл, що відповідає даному вище визначенню. Якщо не зазначене інше, мають на увазі алкілтіогрупи, у яких R являє собою C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> алкільну групу. Приклади включають метилтіо, етилтіо, пропілтіо, 1-метилетилтіо, бутилтіо, 1-метил-1-пропілтіо, 2-метилпропілтіо, 1,1-диметилетилтіо, пентилтіо, 1-метилбутилтіо, 2-метилбутилтіо, 3-метилбутилтіо, 2,2-диметилпропілтіо, 1-етилпропілтіо, гексилтіо, 1,1-диметилпропілтіо, 1,2-диметилпропілтіо, 1-метилпентилтіо, 2-метилпентилтіо, 3-метилпентилтіо, 4-метилпентилтіо, 1,1-диметилбутилтіо, 1,2-диметилбутилтіо, 1,3-диметилбутилтіо, 2,2-диметилбутилтіо, 2,3-диметилбутилтіо, 3,3-диметилбутилтіо, 1-етилбутилтіо, 2-етилбутилтіо, 1,1,2-триметилпропілтіо, 1,2,2-триметилпропілтіо, 1-етил-1-метилпропілтіо і 1-етил-2-метилпропілтіо.

У даній заявці, термін галогеналкілтіо стосується алкілтіо групи, що відповідає даному вище визначенню, де атоми вуглецю частково або повністю заміщені атомами галогену. Якщо не зазначене інше, мають на увазі галогеналкілтіогрупи, у яких R являє собою C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> алкільну групу. Приклади включають хлорметилтіо, бромметилтіо, дихлорметилтіо, трихлорметилтіо, фторметилтіо, дифторметилтіо, трифторметилтіо, хлорфторметилтіо, дихлорфторметилтіо, хлордифторметилтіо, 1-хлоретилтіо, 1-брометилтіо, 1-фторетилтіо, 2-фторетилтіо, 2,2-дифторетилтіо, 2,2,-трифторетилтіо, 2-хлор-2-фторетилтіо, 2-хлор-2-дифторетилтіо, 2,2-дихлор-2-фторетилтіо, 2,2,2-трихлоретилтіо, пентафторетилтіо і 1,1,1-трифторпроп-2-ілтіо.

У даній заявці термін "арил", а також похідні терміни, такі як "арилокси", стосуються фенольної, інданільної або нафтильної групи, причому фенол є переважним. Термін "гетероарил", а також похідні терміни, такі як "гетероарилокси" стосуються 5- або 6-членного ароматичного циклу, що містить один або декілька гетероатомів, а саме — N, O або S; ці гетероароматичні цикли можуть бути конденсовані з іншими ароматичними системами. Арильні або гетероарильні замісники можуть бути незаміщеними або заміщеними одним або декількома замісниками, вибраними з галогену, гідрокси, нітро, ціано, формілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкілу, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> алкенілу, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> алкінілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> галогеналкілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> галогеналкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ацилу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкілтіо, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкілсульфінілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкілсульфонілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкоксикарбонілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> карбамоїлу, гідроксикарбонілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкілкарбонілу, амінокарбонілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкіламінокарбонілу, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> діалкіламінокарбонілу, за умови, що замісники є стерично сумісними, задовольняють правилам хімічного зв'язування й енергія напруження знаходиться в припустимих межах. Переважні замісники включають галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> алкіл і C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> галогеналкіл.

У даній заявці, термін "алкілкарбоніл" стосується алкільної групи, зв'язаної з карбонільною групою. Терміни "C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алкілкарбоніл" і "C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> галогеналкілкарбоніл" стосуються груп, у яких C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алкільна група зв'язана з карбонільною групою (у цілому група містить від 2 до 4 атомів вуглецю).

У даній заявці термін "алкоксикарбоніл" стосується групи формули  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$ , де R означає алкіл.

У даній заявці термін "арилалкіл" стосується алкільної групи, заміщеної арильною групою. Термін "C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>" арилалкіл стосується групи, у якій загальне число атомів вуглецю складає від 7 до 10.

У даній заявці термін "алкіламіно" стосується аміногрупи, заміщеної однією або двома алкільними групами, що можуть бути однаковими або різними.

У даній заявці термін "галогеналкіламіно" стосується алкіламіногрупи, у якій атоми вуглецю алкілу частково або повністю заміщені атомами галогену.

У даній заявці термін "C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкіламінокарбоніл" стосується групи формули RNHC(O)-, де R являє собою C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкіл, і "C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> діалкіламінокарбоніл" стосується групи формули R<sub>2</sub>NC(O)-, де кожний із замісників R незалежно являє собою C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкіл.

У даній заявці термін "алкілкарбаміл" стосується карбамільної групи, заміщеної алкільною групою по атому азоту.

У даній заявці, термін "алкілсульфоніл" стосується групи формули  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}\text{—R}$ , де R означає алкіл.

У даній заявці термін "карбаміл" (який може називатися також карбамоїлом і амінокарбонілом) стосується групи формули  $\text{H}_2\text{N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ .

У даній заявці термін "діалкілфосфоніл" стосується групи формули  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OR}}{\text{P}}}\text{—OR}$ , де R у кожному випадку незалежно являє собою алкіл.

У даній заявці термін "C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> триалкілсиліл" стосується групи формули - SiR<sub>3</sub>, де кожний із залишків R незалежно являє собою C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкільну групу (група містить у цілому від 3 до 18 атомів вуглецю).

У даній заявці Me стосується метильної групи; OMe стосується метоксигрупи; i-Pr стосується ізопропільної групи.

У даній заявці термін "галоген", включаючи похідні терміни, наприклад "галогензаміщений", стосуються фтору, хлору, бромі й йоду.

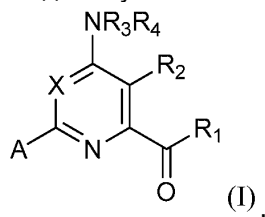
У даній заявці рослини і рослинність включають, не обмежуючись цим, насіння, що проросло, сходи, рослини, що проростають із вегетативних пагонів, незрілі рослини і розвинені рослини.

Сполуки формули (I)

Даний винахід стосується сполук формули (I), що показана вище, а також їхніх N-оксидів і солей, прийнятих для сільськогосподарського застосування.

У деяких варіантах здійснення сполука являє собою карбонову кислоту або її прийнятний для сільськогосподарського застосування складний ефір або сіль. У деяких варіантах здійснення сполука являє собою карбонову кислоту або її метиловий ефір.

У деяких варіантах здійснення винахід стосується сполук формули (I):



де:

X означає N або CY, де Y являє собою водень, галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> галогеналкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> галогеналкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алкілтіо або C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> галогеналкілтіо;

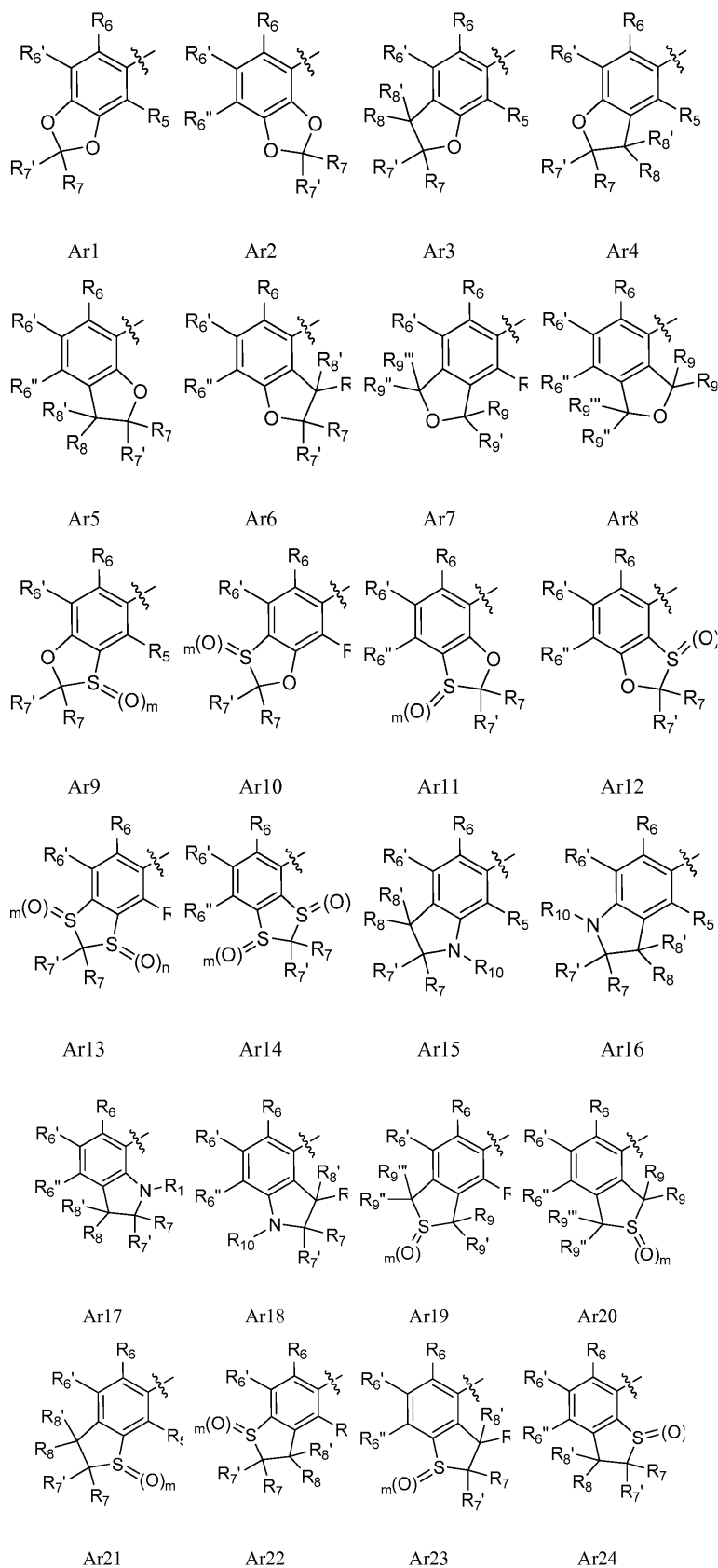
R<sup>1</sup> являє собою OR<sup>1'</sup> або NR<sup>1''</sup>R<sup>1'''</sup>, де R<sup>1'</sup> являє собою водень, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> алкіл або C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> арилалкіл, і R<sup>1''</sup> і R<sup>1'''</sup> незалежно являють собою водень, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> алкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> алкеніл або C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> алкініл;

R<sup>2</sup> означає галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> галогеналкіл, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкеніл, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> галогеналкеніл, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкініл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> галогеналкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкілтіо, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> галогеналкілтіо, аміно, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкіламіно, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> галогеналкіламіно, форміл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алкілкарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> галогеналкілкарбоніл, ціано або групу формули -CR<sup>17</sup>=CR<sup>18</sup>-SiR<sup>19</sup>R<sup>20</sup>R<sup>21</sup>, де R<sup>17</sup> означає водень, F або Cl; R<sup>18</sup> означає водень, F, Cl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> галогеналкіл, і R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> і R<sup>21</sup> незалежно являють собою C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> циклоалкіл, фенол, заміщений фенол, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкокси або OH;

R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> незалежно являють собою водень, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> галогеналкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> алкеніл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> галогеналкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> алкініл, форміл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алкілкарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> галогеналкілкарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкоксикарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкілкарбаміл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкілсульфоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> триалкілсиліл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>

діалкілфосфоніл, або  $R^3$  і  $R^4$  разом з атомом N утворюють 5- або 6-членний насичений цикл, або ж  $R^3$  і  $R^4$  спільно являють собою  $=CR^3(R^4)$ , де  $R^3$  і  $R^4$  незалежно являють собою водень,  $C_1$ - $C_6$  алкіл,  $C_3$ - $C_6$  алкеніл,  $C_3$ - $C_6$  алкініл,  $C_1$ - $C_6$  алкокси або  $C_1$ - $C_6$  алкіламіно, або  $R^3$  і  $R^4$  разом з  $=C$  являють собою 5- або 6-членний насичений цикл;

5 А являє собою одну з груп Ar1-Ar24:



$R^5$  являє собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$  алкіл,  $C_1$ - $C_4$  галогеналкіл,  $C_1$ - $C_3$  алкокси,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкокси,  $C_1$ - $C_3$  алкілтіо,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкілтіо, аміно,  $C_1$ - $C_4$  алкіламіно або  $C_2$ - $C_4$  галогеналкіламіно;

5  $R^6$  являє собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$  алкіл,  $C_1$ - $C_4$  галогеналкіл,  $C_1$ - $C_3$  алкокси,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкокси,  $C_1$ - $C_3$  алкілтіо,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкілтіо, аміно,  $C_1$ - $C_4$  алкіламіно або  $C_2$ - $C_4$  галогеналкіламіно;

$R^6$  означає водень або галоген;

10  $R^6$  являє собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$  алкіл,  $C_1$ - $C_4$  галогеналкіл, циклопропіл, галогенциклопропіл,  $C_2$ - $C_4$  алкеніл,  $C_2$ - $C_4$  галогеналкеніл,  $C_2$ - $C_4$  алкініл,  $C_1$ - $C_3$  алкокси,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкокси,  $C_1$ - $C_3$  алкілтіо,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкілтіо, аміно,  $C_1$ - $C_4$  алкіламіно,  $C_2$ - $C_4$  галогеналкіламіно, CN або  $NO_2$ ;

$R^7$  і  $R^7$  незалежно являють собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$  алкіл,  $C_1$ - $C_4$  галогеналкіл або  $C_1$ - $C_3$  алкокси;

15  $R^8$  і  $R^8$  незалежно являють собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$  алкіл,  $C_1$ - $C_4$  галогеналкіл або  $C_1$ - $C_3$  алкокси;

$R^9$ ,  $R^9$ ,  $R^9$  і  $R^9$  незалежно являють собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$  алкіл,  $C_1$ - $C_4$  галогеналкіл або  $C_1$ - $C_3$  алкокси;

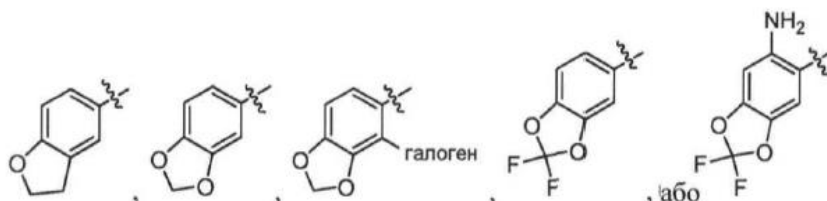
20  $R^{10}$  являє собою водень,  $C_1$ - $C_6$  алкіл,  $C_1$ - $C_6$  галогеналкіл,  $C_3$ - $C_6$  алкеніл,  $C_3$ - $C_6$  галогеналкіл,  $C_3$ - $C_6$  алкініл, форміл,  $C_1$ - $C_3$  алкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкілкарбоніл або  $C_1$ - $C_6$  триалкілсиліл;

коефіцієнт m, якщо він присутній у формулі, означає 0, 1 або 2; і

коефіцієнт n, якщо він присутній у формулі, означає 0, 1 або 2;

або N-оксид або прийнятна для сільськогосподарського застосування сіль зазначеної сполуки; за умови, що A не є

25



У деяких варіантах здійснення коефіцієнт m, якщо він присутній у формулі, являє собою 0 або 1; і коефіцієнт n, якщо він присутній у формулі, означає 0. У деяких варіантах здійснення  
30 коефіцієнт m, якщо він присутній у формулі, являє собою 1; і коефіцієнт n, якщо він присутній у формулі, означає 1.

У деяких варіантах здійснення  $R^1$  являє собою  $OR^{1'}$ , де  $R^{1'}$  являє собою водень,  $C_1$ - $C_8$  алкіл або  $C_7$ - $C_{10}$  арилалкіл.

35 У деяких варіантах здійснення  $R^2$  означає галоген,  $C_2$ - $C_4$  алкеніл,  $C_2$ - $C_4$  галогеналкеніл або  $C_1$ - $C_4$  алкокси. У деяких варіантах здійснення  $R^2$  означає галоген,  $C_2$ - $C_4$  алкеніл або  $C_1$ - $C_4$  алкокси. У деяких варіантах здійснення  $R^2$  означає Cl, OMe, виніл або 1-пропеніл. У деяких варіантах здійснення  $R^2$  означає Cl. У деяких варіантах здійснення  $R^2$  означає OMe. У деяких варіантах здійснення  $R^2$  означає виніл або 1-пропеніл.

40 У деяких варіантах здійснення  $R^3$  і  $R^4$  незалежно являють собою водень,  $C_1$ - $C_6$  алкіл,  $C_1$ - $C_6$  галогеналкіл,  $C_3$ - $C_6$  алкеніл,  $C_3$ - $C_6$  галогеналкеніл,  $C_3$ - $C_6$  алкініл, форміл,  $C_1$ - $C_3$  алкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_6$  алкоксикарбоніл,  $C_1$ - $C_6$  алкілкарбаміл, або  $R^3$  і  $R^4$  спільно являють собою  $=CR^3(R^4)$ , де  $R^3$  і  $R^4$  незалежно являють собою водень,  $C_1$ - $C_6$  алкіл,  $C_3$ - $C_6$  алкеніл,  $C_3$ - $C_6$  алкініл,  $C_1$ - $C_6$  алкокси або  $C_1$ - $C_6$  алкіламіно. У деяких варіантах здійснення  $R^3$  і  $R^4$  незалежно являють собою водень,  $C_1$ - $C_6$  алкіл,  $C_1$ - $C_6$  галогеналкіл,  $C_3$ - $C_6$  алкеніл,  $C_3$ - $C_6$  галогеналкеніл, форміл,  $C_1$ - $C_3$  алкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_3$  галогеналкілкарбоніл, або  $R^3$  і  $R^4$  спільно  
45 являють собою  $=CR^3(R^4)$ , де  $R^3$  і  $R^4$  незалежно являють собою водень,  $C_1$ - $C_6$  алкіл,  $C_1$ - $C_6$  алкокси або  $C_1$ - $C_6$  алкіламіно. У деяких варіантах здійснення як мінімум один із замісників  $R^3$  і  $R^4$  є воднем. У деяких варіантах здійснення обидва замісники  $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню.

50 У деяких варіантах здійснення X означає N, CH або CF. У деяких варіантах здійснення X означає N. У деяких варіантах здійснення X означає CH. У деяких варіантах здійснення X означає CF.

У деяких варіантах здійснення Ar являє собою Ar1, Ar3, Ar4, Ar7, Ar9, Ar10, Ar13, Ar15, Ar16, Ar19, Ar21, Ar22, Ar25 або Ar27.

55 У деяких варіантах здійснення Ar являє собою Ar1, Ar2, Ar3, Ar4, Ar5, Ar6, Ar7, Ar8, Ar15, Ar16, Ar17, Ar18, Ar25, Ar26, Ar27 або Ar28.

У деяких варіантах здійснення  $Ag$  являє собою  $Ar1, Ar3, Ar7, Ar9, Ar10, Ar13, Ar15, Ar16, Ar19, Ar21$  або  $Ar22$ .

У деяких варіантах здійснення  $Ag$  являє собою  $Ar2, Ar4, Ar5, Ar6, Ar8, Ar11, Ar12, Ar14, Ar17, Ar18, Ar20, Ar23, Ar24, Ar26$  або  $Ar28$ .

5 У деяких варіантах здійснення  $Ag$  являє собою  $Ar2, Ar5, Ar6, Ar8, Ar11, Ar12, Ar14, Ar17, Ar18, Ar20, Ar23$  або  $Ar24$ .

У деяких варіантах здійснення  $Ag$  являє собою  $Ar1, Ar2, Ar3, Ar4, Ar6$  або  $Ar7$ .

У деяких варіантах здійснення  $Ag$  являє собою  $Ar15, Ar16, Ar17$  або  $Ar18$ .

10 У деяких варіантах здійснення  $R^5$  являє собою водень, галоген,  $C_1-C_4$  алкіл,  $C_1-C_4$  галогеналкіл,  $C_1-C_3$  алкокси,  $C_1-C_3$  галогеналкокси,  $C_1-C_3$  алкілтіо або  $C_1-C_3$  галогеналкілтіо.

У деяких варіантах здійснення  $R^5$  являє собою водень, галоген,  $C_1-C_4$  алкіл,  $C_1-C_4$  галогеналкіл або  $C_1-C_3$  алкокси. У деяких варіантах здійснення  $R^5$  являє собою водень або  $F$ . У деяких варіантах здійснення  $R^5$  являє собою водень. У деяких варіантах здійснення  $R^5$  являє собою  $F$ .

15 У деяких варіантах здійснення  $R^6$  являє собою водень або галоген. У деяких варіантах здійснення  $R^6$  являє собою водень або  $F$ . У деяких варіантах здійснення  $R^6$  являє собою водень. У деяких варіантах здійснення  $R^6$  являє собою  $F$ .

У деяких варіантах здійснення  $R^{6'}$  являє собою водень або галоген. У деяких варіантах здійснення  $R^{6'}$  являє собою водень або  $F$ . У деяких варіантах здійснення  $R^{6'}$  являє собою водень. У деяких варіантах здійснення  $R^{6'}$  являє собою  $F$ .

20 У деяких варіантах здійснення  $R^{6''}$  являє собою водень, галоген,  $C_1-C_4$  алкіл,  $C_1-C_4$  галогеналкіл, циклопропіл,  $C_2-C_4$  алкініл,  $CN$  або  $NO_2$ . У деяких варіантах здійснення  $R^{6''}$  являє собою водень, галоген,  $C_1-C_4$  галогеналкіл або циклопропіл. У деяких варіантах здійснення  $R^{6''}$  являє собою водень або галоген. У деяких варіантах здійснення  $R^{6''}$  являє собою  $C_1-C_4$  галогеналкіл. У деяких варіантах здійснення  $R^{6''}$  являє собою  $CN$ . У деяких варіантах здійснення  $R^{6''}$  являє собою  $NO_2$ .

У деяких варіантах здійснення:

$R^2$  означає галоген,  $C_2-C_4$  алкеніл,  $C_2-C_4$  галогеналкеніл або  $C_1-C_4$  алкокси;

обидва замісники  $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню; і

30  $X$  означає  $N$ ,  $CH$  або  $CF$ .

У деяких варіантах здійснення:

$R^2$  означає галоген,  $C_2-C_4$  алкеніл або  $C_1-C_4$  алкокси;

обидва замісники  $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню;

$X$  означає  $N$ ,  $CH$  або  $CF$ ;

35  $Ag$  являє собою  $Ar1, Ar3, Ar7, Ar9, Ar10, Ar13, Ar15, Ar16, Ar19, Ar21$  або  $Ar22$ ;

$R^5$  означає водень або  $F$ ;

$R^6$  означає водень або  $F$ ;

$R^{6'}$  означає водень;

$R^7, R^{7'}, R^8, R^{8'}, R^9, R^{9'}, R^{9''}$  і  $R^{9'''}$ , якщо ці замісники є у відповідній групі  $Ag$ , незалежно являють

40 собою водень або фтор.

У деяких варіантах здійснення:

$R^2$  означає галоген,  $C_2-C_4$  алкеніл або  $C_1-C_4$  алкокси;

обидва замісники  $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню;

$X$  означає  $N$ ,  $CH$  або  $CF$ ;

45  $Ag$  являє собою  $Ar1, Ar2, Ar3, Ar4, Ar5, Ar6, Ar7, Ar8, Ar9, Ar10, Ar11, Ar12, Ar15, Ar16, Ar25, Ar26, Ar27$  або  $Ar28$ ;

$R^5$  означає водень або  $F$ ;

$R^6$  означає водень або  $F$ ;

$R^{6'}$  означає водень;

50  $R^7, R^{7'}, R^8, R^{8'}, R^9, R^{9'}, R^{9''}$  і  $R^{9'''}$ , якщо ці замісники є у відповідній групі  $Ag$ , незалежно являють собою водень або фтор.

У деяких варіантах здійснення:

$R^2$  означає хлор, метокси, вініл або 1-пропеніл;

обидва замісники  $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню; і

55  $X$  означає  $N$ ,  $CH$  або  $CF$ .

У деяких варіантах здійснення:

$R^2$  означає хлор;

$R^3$  і  $R^4$  є атомами водню; і

$X$  означає  $N$ ,  $CH$  або  $CF$ .

60 У деяких варіантах здійснення:

- $R^2$  означає метокси;  
 $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню; і  
 $X$  означає N, CH або CF.  
 У деяких варіантах здійснення:  
 5  $R^2$  означає вініл або 1-пропеніл;  
 $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню; і  
 $X$  означає N, CH або CF.  
 У деяких варіантах здійснення:  
 10  $R^2$  означає хлор, метокси, вініл або 1-пропеніл;  
 $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню; і  
 $X$  означає N.  
 У деяких варіантах здійснення:  
 15  $R^2$  означає хлор;  
 $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню; і  
 $X$  означає CH.  
 У деяких варіантах здійснення:  
 20  $R^2$  означає хлор, метокси, вініл або 1-пропеніл;  
 $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню; і  
 $X$  означає CF.  
 Типові приклади сполук  
 У наведеній нижче таблиці 1 представлені приклади типових сполук формули (I), у яких  
 $R^1$  являє собою  $OR^{1'}$ ;  
 $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню; і  
 $R^1$ ,  $R^2$ , X, Ar, m,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^{6'}$ ,  $R^{6''}$ ,  $R^7$  і  $R^{7'}$ ,  $R^8$ ,  $R^{8'}$  і  $R^{10}$  відповідають одній з наведених у таблиці  
 25 комбінацій:

Таблиця 1

| Спол.<br>№ | R <sup>1'</sup> | R <sup>2</sup> | X   | Ar  | m | R <sup>5</sup> | R <sup>6</sup> | R <sup>6'</sup> | R <sup>6''</sup> | R <sup>7</sup> | R <sup>7'</sup> |
|------------|-----------------|----------------|-----|-----|---|----------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|
| 1          | Me              | Cl             | CCl | Ar1 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 2          | Me              | Cl             | CCl | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 3          | H               | Cl             | CCl | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 4          | Me              | Cl             | CCl | Ar1 |   | F              |                |                 |                  | F              | F               |
| 5          | H               | Cl             | CCl | Ar1 |   | F              |                |                 |                  | F              | F               |
| 6          | Me              | Cl             | CF  | Ar1 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 7          | H               | Cl             | CF  | Ar1 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 8          | Me              | Cl             | CF  | Ar1 |   |                |                |                 |                  | Me             | Me              |
| 9          | Me              | Cl             | CF  | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 10         | Me              | Cl             | CF  | Ar1 |   | F              |                |                 |                  | F              | F               |
| 11         | H               | Cl             | CF  | Ar1 |   | F              |                |                 |                  | F              | F               |
| 12         | Me              | Cl             | CF  | Ar1 |   |                | Cl             |                 |                  | F              | F               |
| 13         | H               | Cl             | CF  | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 14         | Me              | Cl             | CF  | Ar1 |   |                |                | OMe             |                  |                |                 |
| 15         | H               | Cl             | CF  | Ar1 |   |                |                | OMe             |                  |                |                 |
| 16         | Me              | Cl             | CF  | Ar1 |   |                | F              |                 |                  |                |                 |
| 17         | Me              | Cl             | CF  | Ar1 |   |                |                | F               |                  | F              | F               |
| 18         | H               | Cl             | CF  | Ar1 |   |                |                | F               |                  | F              | F               |
| 19         | H               | Cl             | CF  | Ar1 |   |                |                |                 |                  | Me             | Me              |
| 20         | Me              | Cl             | CF  | Ar1 |   |                |                |                 |                  | Me             |                 |
| 21         | Me              | F              | CF  | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 22         | Me              | OMe            | CF  | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 23         | H               | OMe            | CF  | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 24         | Me              | OMe            | CF  | Ar1 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 25         | H               | OMe            | CF  | Ar1 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 26         | Me              | OMe            | CF  | Ar1 |   |                | F              |                 |                  |                |                 |
| 27         | Me              | вініл          | CF  | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 28         | H               | вініл          | CF  | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 29         | Me              | вініл          | CF  | Ar1 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |

| Спол.<br>№ | R <sup>1'</sup> | R <sup>2</sup> | X   | Ar  | m | R <sup>5</sup> | R <sup>6</sup> | R <sup>6'</sup> | R <sup>6''</sup> | R <sup>7</sup> | R <sup>7'</sup> |
|------------|-----------------|----------------|-----|-----|---|----------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|
| 30         | H               | вініл          | CF  | Ar1 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 31         | Me              | вініл          | CF  | Ar1 |   |                | F              |                 |                  |                |                 |
| 32         | Me              | Cl             | CH  | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 33         | Me              | Cl             | CH  | Ar1 |   | Cl             |                |                 |                  | F              | F               |
| 34         | H               | Cl             | CH  | Ar1 |   | Cl             |                |                 |                  | F              | F               |
| 35         | Me              | Cl             | CH  | Ar1 |   | Me             |                |                 |                  | F              | F               |
| 36         | H               | Cl             | CH  | Ar1 |   | Me             |                |                 |                  | F              | F               |
| 37         | Me              | Cl             | CH  | Ar1 |   | F              |                |                 |                  | F              | F               |
| 38         | Me              | Cl             | CH  | Ar1 |   |                | OMe            |                 |                  | F              | F               |
| 39         | H               | Cl             | CH  | Ar1 |   |                | OMe            |                 |                  | F              | F               |
| 40         | Me              | Cl             | CH  | Ar1 |   |                | Cl             |                 |                  | F              | F               |
| 41         | H               | Cl             | CH  | Ar1 |   | F              |                |                 |                  | F              | F               |
| 42         | H               | Cl             | CH  | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 43         | Me              | Cl             | CH  | Ar1 |   |                |                | F               |                  | F              | F               |
| 44         | H               | Cl             | CH  | Ar1 |   |                |                | F               |                  | F              | F               |
| 45         | Me              | Cl             | CH  | Ar1 |   |                | F              |                 |                  |                |                 |
| 46         | Me              | Cl             | CH  | Ar1 |   | F              | F              |                 |                  | F              | F               |
| 47         | Me              | Cl             | CH  | Ar1 |   | OMe            |                |                 |                  | F              | F               |
| 48         | Me              | Cl             | CH  | Ar1 |   | F              | F              |                 |                  |                |                 |
| 49         | Me              | Cl             | CMe | Ar1 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 50         | Me              | Cl             | CMe | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 51         | H               | Cl             | CMe | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 52         | H               | Cl             | CMe | Ar1 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 53         | Me              | Cl             | CMe | Ar1 |   | F              |                |                 |                  | F              | F               |
| 54         | H               | Cl             | CMe | Ar1 |   | F              |                |                 |                  | F              | F               |
| 55         | Me              | Cl             | N   | Ar1 |   |                |                |                 |                  | Me             | Me              |
| 56         | Me              | Cl             | N   | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 57         | H               | Cl             | N   | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 58         | Me              | Cl             | N   | Ar1 |   | F              |                |                 |                  | F              | F               |

| Спол.<br>№ | R <sup>1'</sup> | R <sup>2</sup> | X   | Ar  | m | R <sup>5</sup> | R <sup>6</sup> | R <sup>6'</sup> | R <sup>6''</sup> | R <sup>7</sup> | R <sup>7'</sup> |
|------------|-----------------|----------------|-----|-----|---|----------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|
| 59         | H               | Cl             | N   | Ar1 |   | F              |                |                 |                  | F              | F               |
| 60         | Me              | Cl             | N   | Ar1 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 61         | H               | Cl             | N   | Ar1 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 62         | Me              | OMe            | N   | Ar1 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 63         | H               | OMe            | N   | Ar1 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 64         | Me              | OMe            | N   | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 65         | Me              | OMe            | N   | Ar1 |   | F              |                |                 |                  | F              | F               |
| 66         | H               | OMe            | N   | Ar1 |   | F              |                |                 |                  | F              | F               |
| 67         | Me              | OMe            | N   | Ar1 |   |                |                |                 |                  | Me             | Me              |
| 68         | H               | OMe            | N   | Ar1 |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 69         | Me              | OMe            | N   | Ar1 |   |                | F              |                 |                  |                |                 |
| 70         | Me              | Cl             | CCl | Ar2 |   |                |                |                 | Cl               | F              | F               |
| 71         | Me              | Cl             | CF  | Ar2 |   |                |                |                 |                  |                |                 |
| 72         | H               | Cl             | CF  | Ar2 |   |                |                |                 |                  |                |                 |
| 73         | Me              | Cl             | CF  | Ar2 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 74         | H               | Cl             | CF  | Ar2 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 75         | Me              | Cl             | CF  | Ar2 |   |                |                |                 | Cl               | F              | F               |
| 76         | Me              | Cl             | CF  | Ar2 |   |                |                |                 | F                | F              | F               |
| 77         | H               | Cl             | CF  | Ar2 |   |                |                |                 | F                | F              | F               |
| 78         | Me              | Cl             | CF  | Ar2 |   |                |                |                 | Br               | F              | F               |
| 79         | Me              | Cl             | CF  | Ar2 |   |                |                |                 | I                | F              | F               |
| 80         | H               | Cl             | CF  | Ar2 |   |                |                |                 | Br               | F              | F               |
| 81         | H               | Cl             | CF  | Ar2 |   |                |                |                 | I                | F              | F               |
| 82         | H               | Cl             | CF  | Ar2 |   |                |                |                 | Cl               | F              | F               |
| 83         | Me              | Cl             | CF  | Ar2 |   |                |                |                 | F                |                |                 |
| 84         | Me              | Cl             | CH  | Ar2 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 85         | H               | Cl             | CH  | Ar2 |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 86         | Me              | Cl             | CH  | Ar2 |   |                |                |                 | Cl               | F              | F               |
| 87         | H               | Cl             | CH  | Ar2 |   |                |                |                 | Cl               | F              | F               |

| Спол. № | R <sup>1'</sup> | R <sup>2</sup> | X   | Ar   | m | R <sup>5</sup> | R <sup>6</sup> | R <sup>6'</sup> | R <sup>6''</sup> | R <sup>7</sup> | R <sup>7'</sup> |
|---------|-----------------|----------------|-----|------|---|----------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|
| 88      | Me              | Cl             | CH  | Ar2  |   |                |                |                 | F                | F              | F               |
| 89      | H               | Cl             | CH  | Ar2  |   |                |                |                 | F                | F              | F               |
| 90      | Me              | Cl             | CH  | Ar2  |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 91      | H               | Cl             | CH  | Ar2  |   |                | F              |                 |                  | F              | F               |
| 92      | Me              | Cl             | CH  | Ar2  |   |                |                |                 | F                |                |                 |
| 93      | Me              | Cl             | CH  | Ar2  |   |                |                |                 |                  |                |                 |
| 94      | Me              | Cl             | CMe | Ar2  |   |                |                |                 | Cl               | F              | F               |
| 95      | Me              | OMe            | N   | Ar2  |   |                |                |                 | Cl               | F              | F               |
| 96      | H               | OMe            | N   | Ar2  |   |                |                |                 | Cl               | F              | F               |
| 97      | Me              | OMe            | N   | Ar2  |   |                |                |                 | F                |                |                 |
| 98      | Me              | OMe            | N   | Ar2  |   |                |                |                 |                  |                |                 |
| 99      | Me              | OMe            | N   | Ar2  |   |                |                |                 |                  | F              | F               |
| 100     | Me              | Cl             | CF  | Ar3  |   |                |                |                 |                  |                |                 |
| 101     | H               | Cl             | CF  | Ar3  |   |                |                |                 |                  |                |                 |
| 102     | Me              | Cl             | CF  | Ar5  |   |                |                |                 |                  |                |                 |
| 103     | Me              | Cl             | CF  | Ar7  |   |                |                |                 |                  |                |                 |
| 104     | H               | Cl             | CF  | Ar7  |   |                |                |                 |                  |                |                 |
| 105     | Me              | Cl             | CF  | Ar9  | 0 |                |                |                 |                  |                |                 |
| 106     | Me              | Cl             | CH  | Ar3  |   |                |                |                 |                  |                |                 |
| 107*    | Me              | Cl             | CF  | Ar16 |   |                |                |                 |                  |                |                 |
| 108**   | H               | Cl             | CF  | Ar16 |   |                |                |                 |                  |                |                 |
| 110     | Me              | Cl             | CF  | Ar25 |   |                |                |                 |                  |                |                 |
| 111     | Me              | Cl             | CF  | Ar27 |   |                |                |                 |                  |                |                 |

\* Для сполуки 107: R<sup>8</sup> і R<sup>8'</sup> є заміщеними і кожний замісник являє собою F.

\*\* Для сполуки 108: R<sup>10</sup> є заміщеним і замісник являє собою Me.

#### Способи одержання сполук

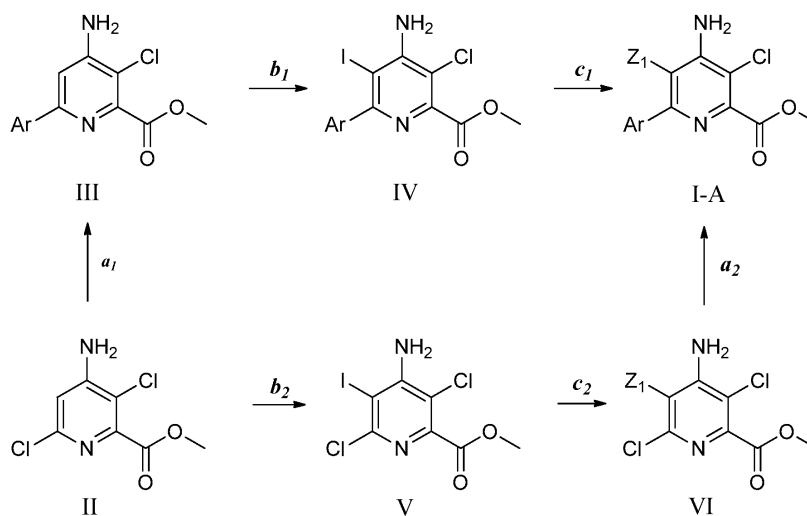
Нижче наведений опис стандартних методик синтезу сполук формули (I).

- 5 4-аміно-6-(гетероцикліл)піколінові кислоти формули (I) можна одержувати рядом способів. Як показано на схемі I, 4-аміно-6-хлорпіколінати формули (II) можна перетворювати в 4-аміно-6-заміщені піколінати формули (III), де Ar відповідає даному в заявці визначенню, у результаті реакції сполучення по Сузукі з бороновою кислотою або ефіром, у присутності основи, наприклад, фториду калію, і каталізатора, наприклад, дихлориду біс(трифенілфосфін)паладію (II) у суміші полярних протонних розчинників, наприклад, ацетонітрил-вода, при температурі 110°C, наприклад, у мікрохвильовому реакторі (реакція a<sub>1</sub>). 4-аміно-6-заміщені піколінати формули (III) можна перетворити в 5-йод-4-аміно-6-заміщені піколінати формули (IV) при реакції з йодуючими реагентами, наприклад, періодною кислотою і йодом, у полярному протонному розчиннику, наприклад, метиловому спирті (реакція b<sub>1</sub>). Реакція сполучення по Стилу 5-йод-4-аміно-6-заміщених піколілатів формули (IV) зі стананом, наприклад, тетраметилоловом, у присутності каталізатора, наприклад, дихлориду біс(трифенілфосфін)паладію (II) в інертному розчиннику, наприклад, 1,2-дихлоретані, при температурі приблизно 120-130°C, наприклад, у мікрохвильовому реакторі, приводить до одержання 5-(заміщеного)-4-аміно-6-заміщеного

піколінату формули (I-A), де  $Z_1$  означає алкіл, алкеніл, алкініл, галогеналкіл і алкілтіо (реакція  $c_1$ ).

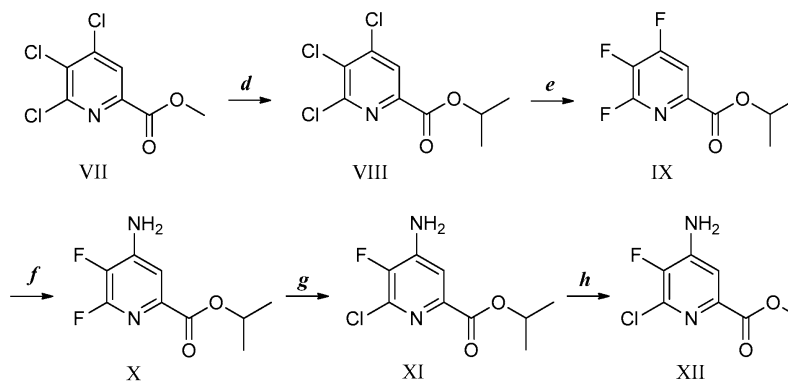
Як альтернатива, 4-аміно-6-хлорпіколінати формули (II) можна перетворювати в 5-йод-4-аміно-6-хлорпіколінати формули (V) взаємодією з йодуючими реагентами, наприклад, перйодною кислотою і йодом, у полярному протонному розчиннику, такому як метиловий спирт (реакція  $b_2$ ). Реакція сполучення по Стилу 5-йод-4-аміно-6-хлорпіколінатів формули (V) зі стананом, наприклад, тетраметилоловом, у присутності каталізатора, наприклад, дихлориду біс(трифенілфосфін)паладію (II) в інертному розчиннику, наприклад, 1,2-дихлоретані, при температурі приблизно 120-130°C, наприклад, у мікрохвильовому реакторі, приводить до одержання 5-(заміщеного)-4-аміно-6-хлорпіколінату формули (IV), де  $Z_1$  означає алкіл, алкеніл, алкініл, галогеналкіл і алкілтіо (реакція  $c_2$ ). 5-заміщені-4-аміно-6-хлорпіколінати формули (VI) можна перетворити в 5-заміщені-4-аміно-6-заміщені піколінати формули (I-A), де Ar відповідає визначенню, даному в тексті заявки, реакцією сполучення по Сузукі з бороновою кислотою або ефіром, у присутності основи, наприклад, фториду калію, і каталізатора, наприклад, дихлориду біс(трифенілфосфін)паладію (II), у суміші полярних протонних розчинників, наприклад, ацетонітрил-вода, при температурі 110°C, наприклад, у мікрохвильовому реакторі (реакція  $a_2$ ).

Схема I



Як показано на схемі II, 4,5,6-трихлорпіколінат формули (VII) можна перетворити у відповідний ізопропіловий ефір формули (VIII) взаємодією з ізопропіловим спиртом і концентрованою сірчаною кислотою, наприклад, при температурі кипіння в умовах Діна-Старка (реакція d). Ізопропіловий ефір формули (VIII) можна увести у взаємодію з джерелом фторид-іона, наприклад, фторидом цезію, у полярному апротонному розчиннику, наприклад, диметилсульфоксиді (ДМСО) при температурі наприклад 80°C в умовах Діна-Старка, з одержанням ізопропіл 4,5,6-трифторпіколінату формули (IX) (реакція e). Ізопропіл 4,5,6-трифторпіколінат формули (IX) можна амінувати при взаємодії з джерелом азоту, таким як аміак, у полярному апротонному розчиннику, такому як ДМСО, з одержанням 4-аміно-5,6-дифторпіколінату формули (X) (реакція f). Атом фтору в положенні 6 4-аміно-5,6-дифторпіколінату формули (X) можна замінити на атом хлору при обробці джерелом хлорид-іона, наприклад, хлористим воднем, наприклад, у діоксані в реакторі Парра, при температурі приблизно 100°C з одержанням 4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінату формули (XI) (реакція g). 4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінат формули (XI) можна переетерифікувати з одержанням відповідного метилового ефіру формули (XII) взаємодією з ізопропоксидом титану (IV) у метиловому спирті при температурі кипіння (реакція h).

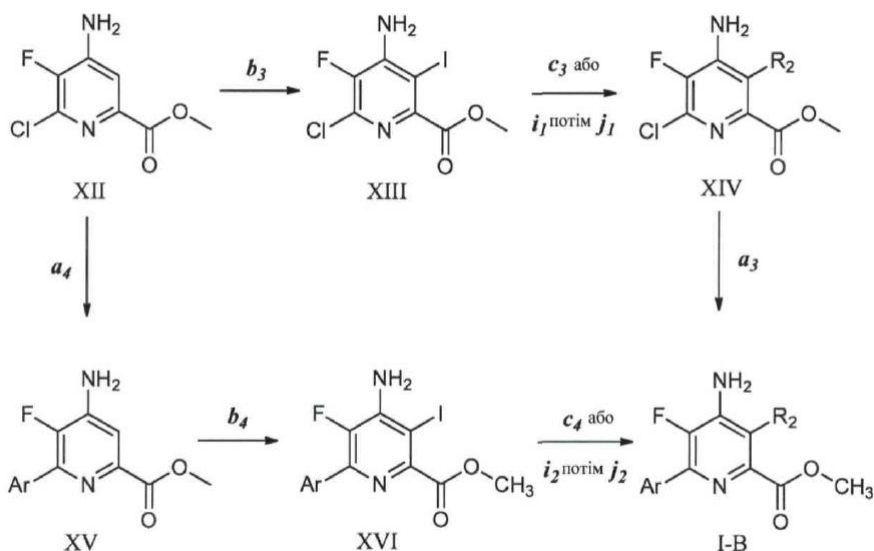
Схема II



Як показано на схемі III, 4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінат формули (XII) можна перетворити в 3-йод-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінат формули (XIII) взаємодією з йодуючими реагентами, такими як перйодна кислота і йод, у полярному протонному розчиннику, наприклад, метиловому спирті (реакція b<sub>3</sub>). Реакція сполучення по Стилу 3-йод-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінатів формули (XIII) зі стананом, наприклад, трибутил(вініл)стананом, у присутності каталізатора, наприклад, дихлориду біс(трифенілфосфін)паладію (II) в інертному розчиннику, наприклад, 1,2-дихлоретані, при температурі приблизно 120-130°C, наприклад, у мікрохвильовому реакторі, приводить до одержання 3-(заміщеного)-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінату формули (XIV), де R<sup>2</sup> означає алкіл, алкеніл, алкініл, галогеналкіл і алкілтію (реакція c<sub>3</sub>). Як альтернатива, 3-йод-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінати формули (XIII) можна обробити карбонатом цезію і каталітичною кількістю йодиду міді (I) і 1,10-фенантроліну в присутності полярного протонного розчинника, наприклад, метилового спирту, при температурі, наприклад, 65°C з одержанням 3-(заміщеної)-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінової кислоти формули (XIV), де R<sup>2</sup> являє собою алкокси або галогеналкокси (реакція i<sub>1</sub>), яку можна етерифікувати з одержанням метилового ефіру, наприклад, обробкою хлористим воднем (газоподібним) і метиловим спиртом при 50°C (реакція j<sub>1</sub>). 3-(заміщений)-4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінат формули (XIV) можна перетворити в 4-аміно-6-заміщений піколінат формули (I-B), де Ag відповідає визначенню в тексті заявки, реакцією сполучення по Сузукі з бороною кислотою або ефіром, у присутності основи, наприклад, фториду калію, і каталізатора, наприклад, дихлориду біс(трифенілфосфін)паладію (II) у суміші полярних протонних розчинників, наприклад, ацетонітрил-вода, при температурі 110°C, наприклад, у мікрохвильовому реакторі (реакція a<sub>3</sub>).

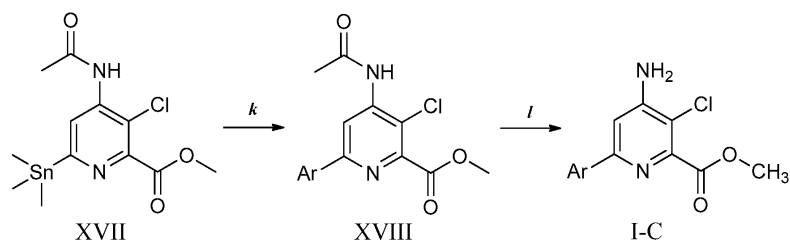
Як альтернативу 4-аміно-5-фтор-6-хлорпіколінат формули (XII) можна перетворити в 4-аміно-5-фтор-6-заміщений піколінат формули (XV), де Ag відповідає даному в заявці визначенню, реакцією сполучення по Сузукі з бороною кислотою або ефіром, у присутності основи, наприклад, фториду калію, і каталізатора, наприклад, дихлориду біс(трифенілфосфін)паладію (II) у суміші полярних протонних розчинників, наприклад, ацетонітрил-вода, при температурі 110°C, наприклад, у мікрохвильовому реакторі (реакція a<sub>4</sub>). 4-аміно-5-фтор-6-заміщений піколінат формули (XV) можна перетворити в 3-йод-4-аміно-5-фтор-6-заміщений піколінат формули (XVI) взаємодією з йодуючими агентами, наприклад, перйодною кислотою і йодом, у полярному протонному розчиннику, такому як метиловий спирт (реакція b<sub>4</sub>). Реакція сполучення по Стилу 3-йод-4-аміно-5-фтор-6-заміщеного піколінату формули (XVI) зі стананом, наприклад, трибутил(вініл)стананом, у присутності каталізатора, наприклад, дихлориду біс(трифенілфосфін)паладію (II) в інертному розчиннику, наприклад, 1,2-дихлоретані, при температурі приблизно 120-130°C, наприклад, у мікрохвильовому реакторі, приводить до одержання 3-(заміщеного)-4-аміно-5-фтор-6-заміщеного піколінату формули (I-B), де R<sup>2</sup> означає алкіл, алкеніл, алкініл, галогеналкіл і алкілтію (реакція c<sub>4</sub>). Як альтернатива, 3-йод-4-аміно-5-фтор-6-заміщений піколінат формули (XVI) можна обробити карбонатом цезію і каталітичними кількостями йодиду міді(I) і 1,10-фенантроліну в присутності полярного протонного розчинника, наприклад, метилового спирту, при температурі, наприклад, 65°C з одержанням 3-(заміщеної)-4-аміно-5-фтор-6-заміщеної піколінової кислоти формули (I-B), де R<sup>2</sup> означає алкокси або галогеналкокси (реакція i<sub>2</sub>), що може бути етерифікована з одержанням метилового ефіру, наприклад, обробкою хлористим воднем (газоподібним) і метиловим спиртом при температурі, наприклад, 50°C (реакція j<sub>2</sub>).

Схема III



Як показано на схемі IV, 4-ацетамідо-6-(триметилстаніл)піколінат формули (XVII) можна перетворити в 4-ацетамідо-6-заміщений піколінат формули (XVIII), де Ar відповідає даному в тексті визначенню, реакцією сполучення по Стилу з арилбромідом або арийдодидом, у присутності каталізатора, наприклад, дихлориду біс(трифенілфосфін)паладію (II) у розчиннику, наприклад, 1,2-дихлоретані, наприклад, при температурі кипіння (реакція k). 4-аміно-6-заміщений піколінат формули (I-C), де Ar відповідає даному в тексті визначенню, можна синтезувати з 4-ацетамідо-6-заміщеного піколінату формули (XVIII) стандартними способами зняття захисту, наприклад, дією газоподібного хлористого водню в метанолі (реакція l).

Схема IV



Як показано на схемі V, 2,4-дихлор-5-метоксипіримідин (XIX) можна перетворити в 2,4-дихлор-5-метокси-6-вінілпіримідин (XX) взаємодією з вінілмагнійбромідом у полярному апротонному розчиннику, наприклад, тетрагідрофурані (реакція m). 2,4-дихлор-5-метокси-6-вінілпіримідин (XX) можна перетворити в 2,6-дихлор-5-метоксипіримідин-4-карбоксальдегід (XXI) обробкою озonom, наприклад, у суміші розчинників дихлорметан:метанол (реакція n). 2,6-дихлор-5-метоксипіримідин-4-карбоксальдегід (XXI) можна перетворити в метил 2,6-дихлор-5-метоксипіримідин-4-карбоксилат (XXII) обробкою бромом, наприклад, у суміші розчинників метанол:вода (реакція o). Метил 2,6-дихлор-5-метоксипіримідин-4-карбоксилат (XXII) можна перетворити в метил 6-аміно-2-хлор-5-метоксипіримідин-4-карбоксилат (XXIII) обробкою аміаком (наприклад, 2 еквівалентами) у розчиннику, наприклад, ДМСО (реакція p). Нарешті, 6-аміно-2-заміщений-5-метоксипіримідин-4-карбоксилат формули (I-D), де A відповідає даному в тексті визначенню, можна одержувати реакцією сполучення по Сузукі 6-аміно-2-хлор-5-метоксипіримідин-4-карбоксилату (XXIII) з бороноювою кислотою або ефіром, у присутності основи, наприклад, фториду калію, і каталізатора, наприклад, дихлориду біс(трифенілфосфін)паладію (II) у суміші полярних протонних розчинників, наприклад, ацетонітрил-вода, при температурі 110°C, наприклад, у мікрохвильовому реакторі (реакція a5).

Схема V



метиловий спирт, етиловий спирт, ізопропіловий спирт, аміловий спирт, етиленгліколь, пропіленгліколь, гліцерин, N-метил-2-піролідіон, N,N-диметилалкіламіди, диметилсульфоксид, рідкі добрива і т.п. У деяких варіантах здійснення носієм для розбавлення концентратів служить вода.

5 Придатні тверді носії включають тальк, пірофілітову глину, оксид кремнію, атапульгітову глину, каолінову глину, кизельгур, крейду, діатомову землю, вапно, карбонат кальцію, бентонітову глину, Фулерову землю, лушпиння насіння бавовнику, пшеничне борошно, соєве борошно, пемзу, деревне борошно, борошно зі шкарлупи волоського горіха, лігнін і т.п.

10 У деяких варіантах здійснення в композиціях за даним винаходом застосовуються один або кілька поверхнево-активних агентів. Такі поверхнево-активні агенти в деяких варіантах здійснення застосовуються як у твердих, так і в рідких композиціях, наприклад, призначених для розбавлення носієм перед нанесенням. Ці поверхнево-активні агенти можуть мати аніонну, катіонну або неіонну природу і застосовуватися як емульгуючі агенти, змочувальні агенти, суспензуючі агенти або з іншими цілями. ПАР, що традиційно застосовуються в техніці

15 одержання с-г складів, і які можуть також застосовуватися в складах за даним винаходом, описані в тому числі в McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1998 і Encyclopedia of Surfactants, Vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81. Типові поверхнево-активні агенти включають солі алкілсульфатів, наприклад, лаурилсульфат діетаноламонію; алкіларилсульфонати, наприклад, додецилбензолсульфонат кальцію; продукти приєднання алкіленоксиду до алкілфенолів, наприклад, нонілфенолу-С<sub>18</sub> етоксилат; продукти приєднання алкіленоксидів до спиртів, наприклад, тридецилового спирту-С<sub>16</sub> етоксилат; мила, наприклад, стеарат натрію; солі алкілнафталін сульфонату, наприклад, дибутилнафталінсульфонат натрію; діалкілові ефіри сульфосукцинатів, наприклад, ді(2-етилгексил)сульфосукцинат натрію; складні ефіри сорбіту, наприклад, олеат сорбіту;

25 четвертинні амонієві солі, наприклад, хлорид лаурилтриметиламонію; складні ефіри поліетиленгліколю і жирних кислот, наприклад, стеарат поліетиленгліколю; блок-співполімери етиленоксиду і пропіленоксиду; солі моно- і діалкілфосфатів; рослинні олії або олії з насіння, наприклад, соєва олія, олія рапсу/канолі, маслинова олія, касторова олія, олія насіння соняшника, кокосова олія, кукурудзяна олія, олія насіння бавовнику, лляна олія, пальмова олія, арахісова олія, сафлорова олія, кунжутна олія, тунгова олія і т.п.; а також складні ефіри перерахованих рослинних олій, наприклад, метилові ефіри.

Нерідко деякі з цих матеріалів, наприклад, рослинні олії й олії насіння рослин, і їхні складні ефіри можуть бути взаємозамінними як сільськогосподарські ад'юванти, граючи роль рідких носіїв або поверхнево-активних агентів.

35 Інші ад'юванти, звичайно застосовувані в сільськогосподарських композиціях, включають агенти для поліпшення сумісності, антиспінювальні агенти, комплексоутворюючі агенти, нейтралізуючі агенти і буфери, інгібітори корозії, барвники, віддушки, засоби для посилення розтікання, засоби, що сприяють проникненню, засіб, що сприяє прилипанню, диспергуючі агенти, загущувальні агенти, засоби, що знижують температуру замерзання, антимікробні агенти і т.п. Композиції за даним винаходом можуть містити інші сумісні компоненти, наприклад,

40 інші гербіциди, регулятори росту рослин, фунгіциди, інсектициди і т.п., і їх можна включати до складу з рідкими добривами або твердими частинками добрив, що грають роль носія, наприклад, нітратом амонію, сечовиною і т.п.

Концентрація діючих інгредієнтів у гербіцидних композиціях за даним винаходом як правило складає від приблизно 0,001 до приблизно 98% мас. Часто застосовуються концентрації від

45 приблизно 0,01 до приблизно 90% мас. У композиціях, призначених для застосування як концентрати, діючий інгредієнт звичайно присутній у концентрації від приблизно 5 до приблизно 98% мас., переважно від приблизно 10 до приблизно 90% мас. Такі композиції перед застосуванням звичайно розбавляють інертним носієм, наприклад, водою. Розведені композиції, що звичайно наносять на бур'яни або місце їхнього виростання, містять від

50 приблизно 0,0001 до приблизно 1% мас. діючого інгредієнта і переважно від приблизно 0,001 до приблизно 0,05% мас.

Композиції за даним винаходом можуть наноситися на бур'яни або місце їхнього виростання за допомогою традиційних наземних або повітряних обпилювачів, розпилювачів і аплікаторів

55 гранул, шляхом додавання в поливну або паводкову воду або іншими стандартними способами, відомими фахівцю в даній галузі техніки.

У деяких варіантах здійснення сполуки і композиції, описані в заявці, наносять після появи сходів, до появи сходів, подають разом з водою на затоплювані рисові чеки або у водойми (наприклад, ставки, озера і ріки) або здійснюють контактне нанесення.

У деяких варіантах здійснення сполуки і композиції за даним винаходом застосовують для боротьби з бур'янами в культурних насадженнях, включаючи, але не обмежуючись перерахованим, цитрусові культури, яблуні, каучуконоси, олійні культури, пальми, лісові масиви, рис насіннєвого посіву, посіву у воду і розсадний рис, пшеницю, ячмінь, овес, жито, сорго, кукурудзу/маїс, пасовища, луки, природні пасовища, перелогові землі, дерен, сади і виноградники, водні рослини або просапні культури, а також регулювання несільськогосподарських насаджень, наприклад, регулювання промислової рослинності (IVM) або ділянок, відведених під дороги. У деяких варіантах здійснення сполуки і композиції за даним винаходом застосовуються для боротьби з деревними рослинами, широколистяними і трав'янистими бур'янами або осокою.

У деяких варіантах здійснення сполуки і композиції за даним винаходом застосовуються для боротьби з небажаною рослинністю в насадженнях рису. У деяких варіантах здійснення небажана рослинність являє собою *Brachiaria Platyphylla* (Groseb.) Nash (брахіарію плосколисту, BRAPP), *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop. (курячу лапку криваво-червону, DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (L.) P.Beauv. (плоскуху звичайну, півняче просо, ECHCG), *Echinochloa colonum* (L.) LINK (плоскуху селянську, ECHCO), *Echinochloa oryzoides* (Ard.) Fritsch (плоскуху рисовидну, ECHOR), *Echinochloa oryzicola* (Vasinger) Vasinger (плоскуху бородчасту, просянку рисову, ECHPH), *Ischaemum rugosum* Salisb. (saramollagrass, ISCRU), *Leptochloa Chinesis* (L.) Nees (лептохлою китайську, LEFCH), *Leptochloa fascicularis* (Lam.) Gray (лептохлою бородчасту, LEFFA), *Leptochloa panicoides* (Presl.) Hitchc. (лептохлою амазонську, LEFPA), *Panicum dactyloides* (L.) Michx (просо роздвоєноквіткове, PANDI), *Paspalum dilatatum* Poir. (паспалум розширений, PASDI), *Cyperus difformis* L., (смикавець різнорідний, CYPDI), *Cyperus esculentus* L. (смикавець їстівний, CYPES), *Cyperus iria* L. (смикавець ірія, CYPIR), *Cyperus rotundus* L., (смикавець круглий, CYPRO), види *Eleocharis* (ситняг, ELOSS), *Fimbristylis miliacea* (L.) Vahl (очерет торочкуватий, globe fringerush, FIMMI), *Schoenoplectus juncooides* Roxb. (японський очерет, SCPJU), *Schoenoplectus maritimus* L. (схеноплект морський, SCPMA), *Schoenoplectus mucronatus* L. (очерет гострий, SCPMU), види *Aeschynomene* (ешиномене, AESSS), *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb. (альтернантеру філоксерову, ALRPH), *Alisma Plantago-aquatica* L. (частуху подорожникову, водний подорожник, ALSPA), види *Amaranthus* (лободові й амаранти, AMASS), *Ammannia coccinea* Rottb. (аманію, redstem, AMMCO), *Eclipta alba* (L.) Hassk. (екліпту білу, ECLAL), *Heteranthera limosa* (SW.) Willd./Vahl (гетерантеру мулисту, HETLI), *Heteranthera reniformis* R.& P. (гетерантеру ниркоподібну, HETRE), *Ipomoea hederacea* (L.) Jacq. (іпомею плющовидну, IPOHE), *Lindernia dubia* (L.) Pennel (low false pimpernel, LIDDU), *Monochoria korsakowii* Regel & Maack (монохорію Корсакова, MOOKA), *Monochoria vaginalis* (Burm.F.) C.Presl ex Kuhn (монохорію піхвову, MOOVA), *Murdannia nudiflora* (L.) Brenan (Мурданію nudiflora, doveweed, MUDNU), *Polygonum pensylvanicum* L. (спориш пенсильванський, POLPY), *Polygonum persicaria* L. (спориш почечуйний, POLPE), *Polygonum hydropiperoides* Michx. (спориш перцевий, POLHP), *Rotala indica* (Willd.) Koehne (роталу індійську, ROTIN), види *Sagittaria* (стрілиці, SAGSS), *Sesbania exaltata* (Raf.) Cory/Rydb. Ex Hill (сесбанію рослу, SEBEX) або *Sphenoclea zeylanica* Gaertn. (сфеноклею цейлонську, SPDZE).

У деяких варіантах здійснення сполуки і композиції за даним винаходом застосовуються для боротьби з небажаною рослинністю в зернових культурах. У деяких варіантах здійснення небажані рослини являють собою *Alopecurus myosuroides* Huds. (лисохвіст мишохвостиковидний, ALOMY), *Apera spica-venti* (L.) Beauv. (метлюг звичайний, APESV), *Avena fatua* L. (овес порожній або вівсюг, AVEFA), *Bromus tectorum* L. (стоколос покривельний, BROTE), *Lolium multiflorum* Lam. (пажитницю багатоквіткову, LOLMU), *Phalaris minor* Retz. (канаркову траву малу, PHAMI), *Poa annua* L. (тонконіг однорічний, POAAN), *Setaria pumila* (Poir.) Roemer & J.A.Schultes (мишій низький, SETLU), *Setaria viridis* (L.) Beauv. (мишій зелений, SETVI), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (осот польовий, CIRAR), *Galium aparine* L. (підмаренник чіпкий, GALAP), *Kochia scoparia* (L.) Schrad. (кохію віникову, KCHSC), *Lamium purpureum* L. (глуху кропиву пурпурову, LAMPU), *Matricaria recutita* L. (ромашку аптечну, MATCH), *Matricaria matricarioides* (Less.) Porter (ромашку пахучу, MATMT), *Papaver rhoeas* L. (мак-самосійку, PAPRH), *Polygonum convolvulus* L. (спориш березковий, гірчак березковий, POLCO), *Salsola tragus* L. (курай бур'янистий, SASKR), *Stellaria media* (L.) Vill. (зірочник середній, STEME), *Veronica persica* Poir. (вероніку перську, VERPE), *Viola arvensis* Murr. (фіалку польову, VIOAR) або *Viola tricolor* L. (фіалку триколірну, VIOTR).

У деяких варіантах здійснення сполуки і композиції за даним винаходом застосовуються для боротьби з небажаною рослинністю на вигонах і пасовищах. У деяких варіантах здійснення небажана рослинність являє собою *Ambrosia artemisiifolia* L. (амброзію полинолисту, AMBEL), *Cassia obtusifolia* (касію туполисту, CASOB), *Centaurea maculosa* auct.non Lam. (волошку

плямисту, CENMA), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (осот польовий, CIRAR), *Convolvulus arvensis* L. (березку польову, CONAR), *Euphorbia esula* L. (молочай гострий, EPHES), *Lactuca serriola* L./Torn (латук компасний, LACSE), *Plantago lanceolata* L. (подорожник ланцетолистий, PLALA), *Rumex obtusifolius* L. (щавель туполистий, RUMOB), *Sida spinosa* L. (сїду колючу, SIDSP), *Sinapis arvensis* L. (гірчицю польову, SINAR), *Sonchus arvensis* L. (осот польовий, SONAR), види роду *Solidago* (золотушник, SOOSS), *Taraxacum officinale* G.H.Weber ex Wiggers (кульбабу лікарську, TAROF), *Trifolium repens* L. (конюшину повзучу, TRFRE) або *Urtica dioica* L. (кропиву дводомну, URTDI).

У деяких варіантах здійснення сполуки і композиції за даним винаходом застосовуються для боротьби з небажаною рослинністю в просапних культурах. У деяких варіантах здійснення ця небажана рослинність являє собою: *Alopecurus myosuroides* Huds. (лисохвіст мишохвостиковидний, ALOMY), *Avena fatua* L. (овес порожній або вівсюг, AVEFA), *Brachiaria Platyphylla* (Groseb.) Nash (брахіарію плосколисту, BRAPP), *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop. (курячу лапку криваво-червону, DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (L.) P.Beauv. (плоскуху звичайну, півняче просо, ECHCG), *Echinochloa colonum* (L.) LINK (плоскуху селянську, ECHCO), *Lolium multiflorum* Lam. (пажитницю багатоквіткову, LOLMU), *Panicum dichotomiflorum* (L.) Michx. (просо роздвоєноквіткове, PANDI), *Panicum miliaceum* L. (просо звичайне, PANMI), *Setaria faberi* Herrm. (мишій Фабера, SETFA), *Setaria viridis* (L.) Beauv. (мишій зелений, SETVI), *Sorghum Halepense* (L.) Pers. (сорго алепське, SORHA), *Sorghum bicolor* (L.) Moench ssp. (сорго зернове), *Arundinaceum* (сорго звичайне, сорго трав'янисте, SORVU), *Cyperus esculentus* L. (смикавець їстівний, CYPES), *Cyperus rotundus* L., (смикавець круглий, CYPRO), *Abutilon theophrasti* Medik. (канатник Теофраста, ABUTH), види *Amaranthus* (лободові й амаранти, AMASS), *Ambrosia artemisiifolia* L. (амброзію полинолисту, AMBEL), *Ambrosia psilostachya* DC (амброзію головолотисту, AMBPS), *Ambrosia trifida* L. (амброзію трироздільну, AMBTR), *Asclepias syriaca* L. (Ваточник сирійський, ескулапову траву, молочну траву, ASCSY), *Chenopodium album* L. (лободу білу, CHEAL), *Cirsium arvense* (L.) Scop (осот польовий, CIRAR), *Commelina benghalensis* L. (комеліну бенгальську, COMBE), *Datura stramonium* L. (дурман звичайний, DATST), *Daucus carota* L. (моркву дику, DAUCA), *Euphorbia heterophylla* L. (молочай різнолистий, EPHHL), *Erigeron bonariensis* L. (злинку буеносайреську, ERIBO), *Erigeron canadensis* L. (злинку канадську, ERICA), *Helianthus annuus* L. (соняшник однорічний, HELAN), *Jacquemontia tamnifolia* (L.) Griseb. (жакимонтію тамніфолію, IAQTA), *Ipomoea hederacea* (L.) Jacq. (іпомею hederacea, IPOHE), *Ipomoea lacunosa* L. (іпомею lacunosa, IPOLA), *Lactuca serriola* L./Torn. (латук компасний, LACSE), *Portulaca oleracea* L. (портулак городній, POROL), *Sida spinosa* L. (сїду колючу, SIDSP), *Sinapis arvensis* L. (гірчицю польову, SINAR), *Solanum ptychanthum* Dunal (східний чорний паслін, SOLPT) або *Xanthium strumarium* L. (нетребу звичайну, XANST).

У деяких варіантах здійснення при післясходовій обробці бур'янів, норма витрати сполуки за даним винаходом складає від приблизно 1 до приблизно 4000 грамів/гектар. У деяких варіантах здійснення норма витрати від приблизно 1 до приблизно 4000 грамів/га застосовується при передсходовій обробці бур'янів.

У деяких варіантах здійснення сполуки, композиції і способи за даним винаходом застосовуються в сполученні з одним або декількома іншими гербіцидами для боротьби з більш широким спектром небажаної рослинності. При застосуванні в сполученні з іншими гербіцидами, сполуки за даною заявкою можна включати в один склад з іншим гербіцидом або гербіцидами, одержувати бакову суміш з іншим гербіцидом або гербіцидами або наносити послідовно з іншим гербіцидом або гербіцидами. Деякі з гербіцидів, що можуть застосовуватися в сполученні зі сполуками за даним винаходом, включають: 4-CPA, 4-CPB, 4-CPP, 2,4-D, сіль 2,4-D і холіну, складні ефіри і аміни 2,4-D, 2,4-DB, 3,4-DA, 3,4-DB, 2,4-DEB, 2,4-DEP, 3,4-DP, 2,3,6-TBA, 2,4,5-T, 2,4,5-TB, ацетохлор, ацифлурофен, аклоніфен, акролеїн, алахлор, алідохлор, алоксидим, аліловий спирт, алорак, аметридіон, аметрин, амібюзин, амікарбазон, амідосульфурон, аміноциклопірахлор, амінопіралід, аміпрофос-метил, амітрол, сульфамат амонію, анілофос, анісурон, асулам, атратон, атразин, азафенідин, азимсульфурон, азипротрин, барбан, ВСПС, бенфлбутамід, бензазолін, бенкарбазон, бенфлуралін, бенфуресат, бенсульфурон-метил, бенсулід, бентіокарб, бентазон-натрій, бензадокс, бензфендизон, бензипрам, бензобіциклон, бензофенап, бензофлуор, бензоїлпроп, бензтіазурон, біциклопірон, біфенокс, біланафос, біспірибак-натрій, боракс, бромацил, бромобоніл, бромобутид, бромофеноксим, бромоксиніл, бромпіразон, бутахлор, бутафенацил, бутаміфос, бутенахлор, бутидазол, бутіурон, бутралін, бутроксидим, бутурон, бутилат, какодилову кислоту, кафенстрол, хлорат кальцію, ціанамід кальцію, камбендихлор, карбасулам, карбетамід, карбоксазол, хлорпрокарб, кафентразон-етил, CDEA, СЕПС, клометоксифен, хлорамбен, хлоранокрил, хлоразифоп, хлоразин, хлорбромурон, хлорбуфам, хлоретурон, хлорфенак, хлорфенпроп,

хлорфлуразол, хлорфлуренол, хлоридазон, хлоримурон, хлорнітрофен, хлоропон, хлоротолурон, хлороксурон, хлороксиніл, хлорпрофам, хлорсульфурон, хлортал, хлортіамід, цинідон-етил, цинметилін, циносульфурон, цисанілід, клетодим, кліюдинат, клодинафоп-пропаргіл, клофоп, кломазон, кломерпроп, клопроп, клопроксидим, клопіралід, клорансулам-метил, СМА, сульфат міді, СРМФ, СРРС, кредазин, крезол, кумілурун, ціанатрин, ціаназин, циклоат, циклосульфамурон, циклоксидим, циклурун, цигалофоп-бутил, циперкват, ципразин, ципразол, ципромід, даїмурун, далапон, дазомет, делахлор, десмедифам, десметрин, діалат, диамбу, диклобеніл, дихлоральсечовину, дихлормат, дихлорпроп, дихлорпроп-Р, диклофоп, диклозулам, діетамкват, діетатил, дифеннопентен, дифеноксурон, дифензокват, дифлуфенікан, дифлуфензопір, димефурон, димепіперат, диметаклор, диметаметрин, диметенамід, диметенамід-Р, димексано, димідазон, динітрамін, динофенат, динопроп, диносам, диносеб, динотерб, дифенамід, дипропетрин, дикват, дисул, дитіопір, діурун, DMPA, DNOC, DSMA, EBER, егліназин, ендотал, епроназ, ЕРТС, ербон, еспрокарб, еталфлуралін, етбензамід, етаметсульфурон, етидимурон, етіолат, етобензамід, етобензамід, етофумезат, етоксифен, етоксисульфурон, етинофен, етіпромід, етобензанід, EXD, фенасулам, фенопроп, феноксапроп, феноксапроп-Р-етил, феноксапроп-Р-етил+ізоксадифен-етил, феноксасульфоп, фентеракол, фентіапроп, фентразамід, фенурун, сульфат заліза (II), флампроп, флампроп-М, флазасульфурон, флорасулам, флуазифоп, флуазифоп-Р-бутил, флуазолат, флукарбазон, флуцетосульфурон, флухлоралін, флуфенацет, флуфенікан, флуфенпір-етил, флуметсулам, флумезин, флуміклорак-пентил, флуміоксазин, флуміпропін, флуометурун, фтородифен, фтороглікофен, фторомідин, фторонітрофен, флуотіурун, флупоксам, флупропацил, флупропанат, флупірсульфурон, флуридон, флурохлоридон, флуороксіпір, флуртамон, флутіацет, фомесафен, форамсульфурон, фосамін, фурилоксифен, глүфосинат, глүфосинат-амоній, гліфосат, галосафен, галосульфурон-метил, галоксидин, галоксифоп-метил, галоскифоп-Р-метил, галауксифен-метил, гексахлорацетон, гексафлулат, гексазинон, імазаметабенз, імазамокс, імазапін, імазапін, імазаквін, імазетапін, імазосульфурон, інданофан, індазифлам, йодобоніл, йодметан, йодсульфурон, іюфенсульфурон, іюксиніл, іпазин, іпфенкарбазон, іпримідам, ізокарбамід, ізоцил, ізометіозин, ізонорурон, ізополінат, ізопропалін, ізопротурон, ізоурун, ізоксабен, ізоксахлортол, ізоксафлутол, ізоксапірифоп, карбутилат, кетоспірадокс, лактофен, ленацил, лінурун, МАА, МАМА, МСРА, складні ефіри і аміни, МСРА-тіоетил, МСРВ, мекопроп, мекопроп-Р, мединотерб, мефенацет, мефлуїдид, мезопразин, мезосульфурон, мезотрион, метам, метаміфоп, метамітрон, метазаклор, метазосульфурон, метфлуразон, метабензтіазурон, металпропалін, метазол, метіобенкарб, метіозолін, метіурун, метометон, метопротрин, метил бромід, метил ізоціанат, метилдимрон, метобензурун, метобромурун, метолахлор, метосулам, метоксурон, метрибузин, метсульфурон, молинат, моналід, монізоурун, монохлороцтову кислоту, монолінурун, монурон, морфамкват, MSMA, напроанілід, напропамід, напропамід-М, напталам, небурун, нікосульфурон, нипіраклофен, нітралін, нітрофен, нітрофторфен, норфлуразон, норурон, ОСН, орбенкарб, орто-дихлорбензол, ортосульфамурон, оризалін, оксадіаргіл, оксадіазон, оксапіразон, оксасульфурон, оксацикломефон, оксифлуорфен, парафлуфен-етил, парафлурун, паракват, пебулат, пеларгонову кислоту, пендиметалін, пеноксиулам, пентахлорфенол, пентанохлор, пентоксазон, перфлуїдон, петоксамід, фенізофам, фенмедифам, фенмедифам-етил, фенобензурун, ацетат фенілртуті, піклорам, піколінафен, піноксаден, піперофос, арсеніт калію, азид калію, ціанат калію, претилахлор, примісульфурон-метил, проціазин, продіамін, профлуазол, профлуралін, профоксидим, прогліназин, прогексадіон-кальцій, прометон, прометрин, пропахлор, пропаніл, пропаквізафоп, пропазин, профам, пропізохлор, пропоксикарбазон, пропірисульфурон, пропізамід, просульфалін, просульфоккарб, просульфурон, проксан, принахлор, піданон, піраклоніл, пірафлуфен, пірасульфотол, піразогіл, піразолінат, піразосульфурон-етил, піразоксифен, пірибензоксим, пірибутикарб, пірикlor, піридафол, піридат, пірифталід, піримінобак, піримісульфан, піритіобак-метил, піроксасульфоп, піроксулам, квінклорак, квінмерак, квінокламін, хінонамід, квізалофоп, квізалофоп-Р-етил, родентаніл, римсульфурон, сафлуфенацил, S-метолахлор, себутилазин, секбуметон, сетоксидим, сидурун, симазин, симетон, симетрин, SMA, арсеніт натрію, азид натрію, хлорат натрію, сулькотрион, сульфалат, сульфентразон, сульфометурун, сульфосат, сульфосульфурон, сірчану кислоту, сулглікапін, свіп, ТСА, тебутам, тебутіурун, тефурилтрион, темботрион, тепралоксидим, тербацил, тербукарб, тербухлор, тербуметон, тербутилазин, тербутрин, тетрафлурун, тенілхлор, тіазафлурун, тіазопір, тидіазимін, тидіазурун, тієнкарбазон-метил, тифенсульфурон, тіобенкарб, тіокарбазил, тіоклорим, топрамезон, тралкоксидим, триафамон, три-алат, триасульфурон, триазифлам, трибенурун, триамбу, складні ефіри і аміни триклопіру, тридифан, триетазин,

трифлорисульфурон, трифлуралін, трифлусульфурон, трифоп, трифопсим, тригідрокситриазин, триметурон, трипропіндан, тритак, тритосульфурон, вернолат і ксилахлор.

Сполуки і композиції за даним винаходом для поліпшення їх селективності звичайно можуть застосовуватися в комбінації з відомими речовинами, що захищають корисні рослини від дії пестицидів, такими як беноксакор, бентіокарб, брасинолід, клоквінтоцет (наприклад, мексил), ціометриніл, даїмурон, дихлормід, дициклонон, димепіперат, дисульфотон, фенхлоразол-етил, фенхлорим, фуразол, флуксофенім, фурилазол, білки харпіни, ізоксадифен-етил, мефенпір-діетил, MG 191, MON 4660, нафтойний ангідрид (NA), оксабетриніл, R29148 і аміді N-фенілсульфобензойної кислоти.

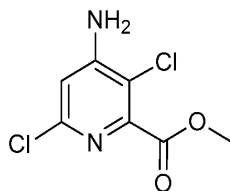
Сполуки, композиції і способи за даним винаходом можуть застосовуватися для боротьби з небажаною рослинністю на гліфосат-стійких, глюфосинат-стійких, дикамба-стійких, феноксі ауксин-стійких, піридиліоксі ауксин-стійких, арилоксифеноксипропіонат-стійких, ацетил CoA карбоксилази (ACCази) інгібітор-стійких, імідазолінон-стійких, ацетолактон синтази (ALS) інгібітор-стійких, 4-гідроксифеніл-піруват діоксигенази (HPPD) інгібітор-стійких, протопорфіриноген оксидази (PPO) інгібітор-стійких, триазин-стійких і бромоксиніл-стійких культурах (наприклад, але не обмежуючись перерахованими, сої, бавовнику, канолі/олійному рапсі, рисі, злаках, кукурудзі, дерні і т. д.), наприклад, у сполученні з гліфосатом, глюфосинатом, дикамбою, феноксі ауксинами, піридиліоксі ауксинами, арилоксифеноксипропіонатами, інгібіторами ACCази, імідазолінонами, інгібіторами ALS, інгібіторами HPPD, інгібіторами PPO, триазинами і бромоксинілом. Композиції і способи за даним винаходом можуть застосовуватися при боротьбі з небажаною рослинністю серед культурних рослин, що мають множинні або комплексні характеристики, що надають стійкість до багатьох хімічних препаратів і/або інгібіторів із комбінованим механізмом дії.

Сполуки і композиції за даним винаходом можуть також застосовуватися для боротьби зі стійкими або несприйнятливими до гербіцидів бур'янами. Типові приклади стійких або несприйнятливих до гербіцидів бур'янів включають, не обмежуючись перерахованими, біотиби, стійкі або несприйнятливі до інгібіторів ацетолактат синтази (ALS), інгібіторів фотосистеми II, інгібіторів ацетил CoA карбоксилази (ACCази), синтетичних ауксинів, інгібіторів фотосистеми I, інгібіторів 5-енолпірувілшкімат-3-фосфат синтази (EPSP), інгібіторів зборки мікротрубочок, інгібіторів синтезу ліпідів, інгібіторів протопорфіриноген оксидази (PPO), інгібіторів біосинтезу каротиноїдів, інгібіторів жирних кислот з дуже довгим ланцюгом (VLCFA), інгібіторів фітоен десатурази (PDS), інгібіторів глутамін синтетази, інгібіторів 4-гідроксифеніл-піруват-діоксигенази (HPPD), інгібіторів мітозу, інгібіторів біосинтезу целюлози, гербіцидів з комбінованим механізмом дії, таких як квінклорак, і гербіцидів різних класів, таких як ариламінопропіонові кислоти, дифензокват, ендотал і мишьякорганічні сполуки. Типові приклади стійких або несприйнятливих бур'янів включають, не обмежуючись зазначеними, біотиби, що мають стійкість або несприйнятливість до декількох гербіцидів, хімічних речовин декількох класів і гербіцидів з комбінованим механізмом дії.

Описані варіанти здійснення і подані далі по тексту приклади наведені з ілюстративними цілями і не призначені для обмеження об'єму формули винаходу. Інші модифікації, застосування або комбінації, що стосуються композицій, описаних у даній заявці, що не відступають від суті і не виходять за межі об'єму заявленого предмету винаходу, повинні бути зрозумілі рядовому фахівцю в даній галузі техніки.

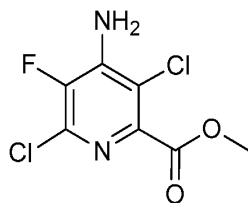
Синтез вихідних сполук

Методика синтезу 1: метил 4-аміно-3,6-дихлорпіколінат (Head A)



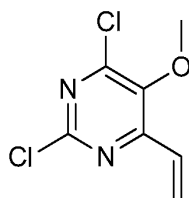
Сполуку одержували, як описано в заявці Fields et al., WO 2001051468 A1

Методика синтезу 2: метил 4-аміно-3,6-дихлор-5-фторпіколінат (Head B)



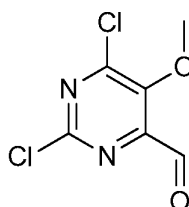
Сполуку одержували, як описано в Fields et al., Tetrahedron Letters 2010, 51, 79-81  
Методика синтезу 3: 2,6-дихлор-5-метокси-4-вініл піримідин

5



До розчину комерційно доступного 2,6-дихлор-5-метокси піримідину (100 грамів (г), 0,55 молей (моль)) у тетрагідрофурані по краплях додавали 1 молярний (М) розчин вінілмагнійброміду в тетрагідрофурані (124 г, 0,94 моль) протягом однієї години (год.) при кімнатній температурі. Потім суміш перемішували протягом 4 год. при кімнатній температурі. Надлишок реактиву Гриньяра гасили додаванням ацетону (200 мілілітрів (мл)), підтримуючи температуру суміші нижче 20°C. Потім однією порцією додавали 2,3-дихлор-5,6-диціано-п-бензохінон (DDQ, 151 г, 0,67 моль) і перемішували протягом ночі. Спостерігалось випадання твердого осаду жовтого кольору. Твердий осад відокремлювали фільтруванням і промивали етилацетатом (500 мл). Фільтрат концентрували при зниженому тиску й отриману неочищену сполуку розбавляли етилацетатом (2 літри (л)). Отриману нерозчинну, темну, напівтверду речовину відокремлювали фільтруванням, використовуючи етилацетат. Потім отриманий продукт концентрували при зниженому тиску, одержували неочищену сполуку, яку очищували колонковою хроматографією. Сполуку елюювали 5%-10% етилацетатом у гексані, одержуючи зазначену в заголовку сполуку (70 г, 60%): т.пл. 60-61°C; <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3,99 (с, 3H), 5,85 (д, 1H), 6,75 (д, 1H), 6,95 (дд, 1H).

Методика синтезу 4: 2,6-дихлор-5-метоксипіримідин-4-карбальдегід

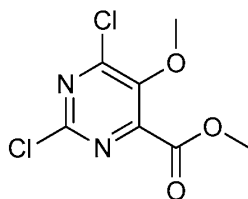


25

Розчин 2,6-дихлор-5-метокси-4-вініл піримідину (50 г, 0,24 моль) у суміші дихлорметан:метанол (4:1, 2 л) охолоджували до -78°C. Через отриманий розчин пропускали газоподібний озон протягом 5 год. Реакційну суміш гасили диметилсульфідом (50 мл). Температуру суміші повільно підвищували до кімнатної і концентрували при зниженому тиску при 40°C, одержуючи зазначену в заголовку сполуку (50,5 г, 100%); високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ; 85% ацетонітрил буферований 0,1 об'ємн. % (об'єм/об'єм) оцтової кислоти).

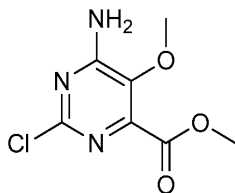
Методика синтезу 5: метил 2,6-дихлор-5-метоксипіримідин-4-карбоксилат

35



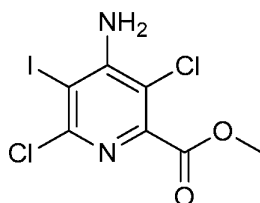
Готували розчин 2,6-дихлор-5-метоксипіримідин-4-карбальдегіду (50 г, 0,24 моль) у метанолі (1 л) і воді (60 мл). До цього розчину додавали бікарбонат натрію (400 г). До отриманого розчину піримідину по краплях протягом 45 хвилин (хв.) при 0°C і при перемішуванні суміші додавали 2М розчин бром у суміші метанол/вода (600 мл, 9:1). Перемішування при тій же температурі продовжували протягом 1 год. Потім суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 4 год. Потім реакційну суміш при перемішуванні виливали на суміш товченого льоду (2 л), бісульфіту натрію (50 г) і хлориду натрію (NaCl, 200 г). Продукт екстрагували етилацетатом (1 л × 2) і об'єднані органічні шари висушували над сульфатом натрію і фільтрували. Випарювання розчинника при зниженому тиску дозволило одержати густу речовину, що затверділа при тривалому стоянні, утворивши зазначену в заголовку сполуку (50,8 г, 87%); ESI MS m/z 238 ([M+H]<sup>+</sup>).

Методика синтезу 6: метил 6-аміно-2-хлор-5-метоксипіримідин-4-карбоксилат (Head C)



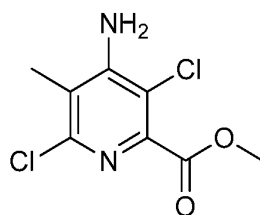
Готували розчин метил 2,6-дихлор-5-метоксипіримідин-4-карбоксилату (25 г, 0,1 моль) у диметилсульфоксиді (ДМСО). До цього розчину при 0-5°C додавали розчин аміаку (2 екв.) у ДМСО. Отриману суміш перемішували при тій же температурі (0-5°C) протягом 10-15 хв. Потім суміш розбавляли етилацетатом і отриману тверду речовину відокремлювали фільтруванням. Отриманий етилацетатний фільтрат промивали насиченим розчином солі і висушували над сульфатом натрію. Після концентрування одержували неочищений продукт. Цей продукт перемішували в мінімальній кількості етилацетату і фільтрували, одержуючи чисту сполуку. Додаткову порцію чистої сполуки одержували з фільтрату, що після концентрування очищували флеш-хроматографією. У такий спосіб одержували зазначену в заголовку сполуку (11 г, 50%): т.пл. 158°C; <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>) δ: 3,71 (с, 3H), 3,86 (с, 3H), 7,65 (уш.с, 1H), 8,01 (уш.с, 1H).

Методика синтезу 7: метил 4-аміно-3,6-дихлор-5-йодпіколінат



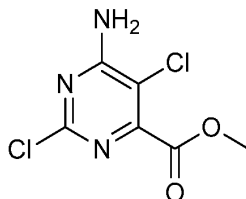
Метил 4-аміно-3,6-дихлорпіколінат (10,0 г, 45,2 мілімоля (ммоль)), періодну кислоту (3,93 г, 17,2 ммоль) і йод (11,44 г, 45,1 ммоль) розчиняли в метанолі (30 мл) і перемішували при кип'ятінні зі зворотним холодильником при 60°C протягом 27 год. Реакційну суміш концентрували, розбавляли діетиловим ефіром і двічі промивали насиченим водним розчином бісульфіту натрію. Водні шари один раз екстрагували діетиловим ефіром і об'єднані органічні шари висушували над безводним сульфатом натрію. Продукт концентрували й очищували флеш-хроматографією (силікагель, 0-50% етилацетат/гексан), одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді блідо-жовтої твердої речовини (12,44 г, 79%): т.пл. 130,0-131,5°C; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 5,56 (с, 2H), 3,97 (с, 3H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 163,80, 153,00, 152,75, 145,63, 112,12, 83,91, 53,21; EI MS m/z 346.

Методика синтезу 8: метил 4-аміно-3,6-дихлор-5-метилпіколінат (Head D)

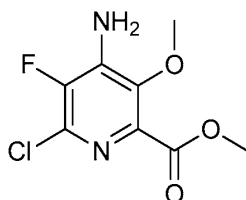


- Суміш метил 4-аміно-3,6-дихлор-5-йодпіколінату (8,1 г, 23,4 ммоль), тетраметилстанану (8,35 г, 46,7 ммоль) і хлориду біс(трифенілфосфін)паладію(II) (2,5 г, 3,5 ммоль) у 1,2-дихлоретані (40 мл) піддавали дії мікрохвильового випромінювання в пристрої Biotage Initiator при 120°C протягом 30 хв., здійснюючи моніторинг температури бічної частини посудини за допомогою зовнішнього інфрачервоного (ІЧ)-сенсора. Реакційну суміш безпосередньо вводили в картридж із силікагелем і очищували флеш-хроматографією (силікагель, 0-50% етилацетат/гексан), одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді жовтогогарячої твердої речовини (4,53 г, 83%); т.пл. 133-136°C;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4,92 (с, 2H), 3,96 (с, 3H), 2,29 (с, 3H);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164,34, 150,24, 148,69, 143,94, 117,01, 114,60, 53,02, 14,40; EI MS m/z 236 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 234 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ ).

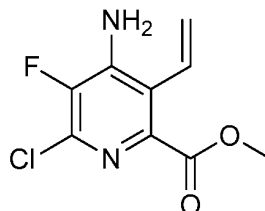
Методика синтезу 9: метил 6-аміно-2,5-дихлорпіримідин-4-карбоксилат (Head E)



- Сполуку одержували, як описано в Epp et al., WO 2007082076 A1  
Методика синтезу 10: метил 4-аміно-6-хлор-5-фтор-3-метоксипіколінат (Head F)

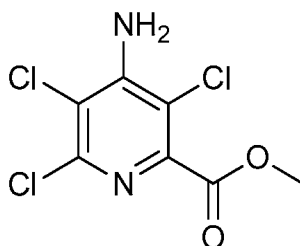


- Сполуку одержували, як описано в Epp et al., WO 2013003740 A1  
Методика синтезу 11: метил 4-аміно-6-хлор-5-фтор-4-вінілпіколінат (Head G)



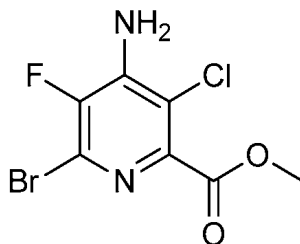
- Метил 4-аміно-6-хлор-5-фтор-3-йодпіколінат (7,05 г, 21,33 ммоль, отриманий, як описано в Epp et al., WO 2013003740 A1) і вінілтри-н-бутилолово (7,52 мл, 25,6 ммоль) суспендували в 1,2-дихлоретані (71,1 мл) і отриману суміш дегазували аргоном протягом 10 хв. Потім додавали хлорид біс(трифенілфосфін)паладію (II) (1,497 г, 2,133 ммоль) і реакційну суміш перемішували при 70°C протягом ночі (прозорий жовтогогарячий розчин). За ходом реакції стежили за допомогою газовою хроматографій-мас спектрометрії (ГХ-МС). Через 20 годин реакційну суміш концентрували, адсорбували на целіт і очищували колонковою хроматографією ( $\text{SiO}_2$ ; градієнт гексан/етилацетат), одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді ясно-коричневої твердої речовини (3,23 г, 65,7%); т.пл. 99-100°C;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6,87 (дд,  $J=18,1$ , 11,6 Гц, 1H), 5,72 (дд,  $J=11,5$ , 1,3 Гц, 1H), 5,52 (дд,  $J=18,2$ , 1,3 Гц, 1H), 4,79 (с, 2H), 3,91 (с, 3H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -138,79 (с); EI MS m/z 230.

Методика синтезу 12: метил 4-аміно-3,5,6-трихлорпіколінат (Head H)



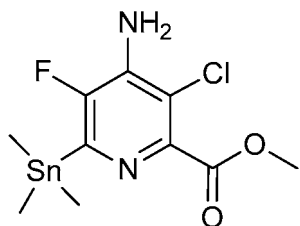
Сполуку одержували, як описано в заявці Finkelstein et al., WO 2006062979 A1.  
Методика синтезу 13: метил 4-аміно-6-бром-3-хлор-5-фторпіколінат (Head I)

5



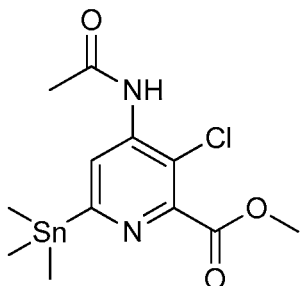
Сполуку одержували, як описано в Arndt et al., US 20120190857 A1.

10 Методика синтезу 14: метил 4-аміно-3-хлор-5-фтор-6-(триметилстаніл)піколінат (Head J)



Метил 4-аміно-6-бром-3-хлор-5-фторпіколінат (500 мг, 1,8 ммоль), 1,1,1,2,2,2-гексаметилдистанан (580 мг, 1,8 ммоль) і хлорид біс(трифенілфосфін)паладію (II) (120 мг, 0,18 ммоль) змішували в сухому діоксані (6 мл), продували потоком азоту протягом 10 хв. і потім нагрівали до 80°C протягом 2 год. Охолоджену суміш перемішували з етилацетатом (25 мл) і насиченим NaCl (25 мл) протягом 15 хв. Органічну фазу відокремлювали, фільтрували через діатомову землю, висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали. Залишок змішували з етилацетатом (4 мл), перемішували і порціями обробляли гексаном (15 мл). Молочно-білий розчин декантували з твердої речовини, що утворилася, фільтрували через скляне волокно й упарювали, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді не зовсім білої твердої речовини (660 мг, 100%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 4,63 (д, J=29,1 Гц, 1H), 3,97 (с, 2H), 0,39 (с, 4H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -130,28; EI MS m/z 366.

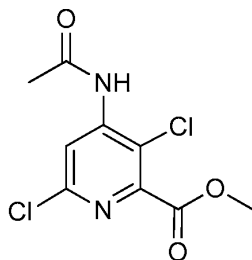
Методика синтезу 15: метил 4-ацетамідо-3-хлор-6-(триметилстаніл)піколінат (Head K)



Сполуку одержували, як описано в заявці Balko et al., WO 2003011852 A1.

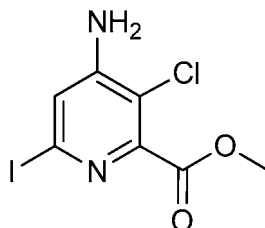
Методика синтезу 16: метил 4-ацетамідо-3,6-дихлорпіколінат (Head L)

30



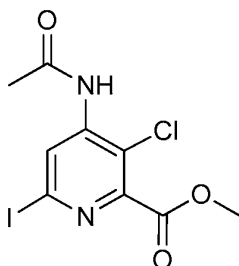
Сполуку одержували, як описано в заявці Fields et al., WO 2001051468 A1.  
Методика синтезу 17: метил 4-аміно-3-хлор-6-йодпіколінат (Head M)

5



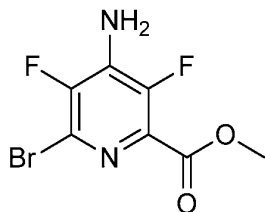
Сполуку одержували, як описано в заявці Balko et al., WO 2007082098 A2.  
Методика синтезу 18: метил 4-ацетамідо-3-хлор-6-йодпіколінат (Head N)

10



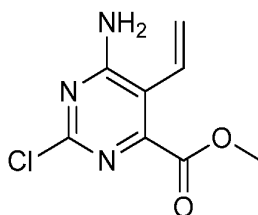
Сполуку одержували, як описано в заявці Balko et al., WO 2007082098 A2.  
Методика синтезу 19: метил 4-аміно-6-бром-3,5-дифторпіколінат (Head O)

15



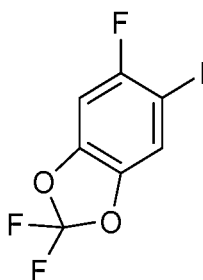
Сполуку одержували, як описано в заявці Fields et al., WO 2001051468 A1.  
Методика синтезу 20: метил 6-аміно-2-хлор-5-вінілпіримідин-4-карбоксилат (Head P)

20



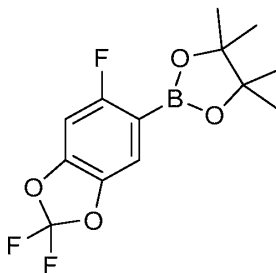
Сполуку одержували, як описано в заявці Epp et al., US 20090088322.  
Методика синтезу 21: 2,2,5-трифтор-6-йодбензо[d][1,3]діоксол

25



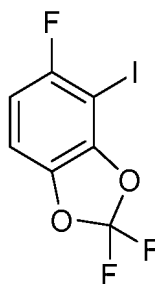
2,2,6-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-амін (8,0 г, 42 ммоль) додавали до концентрованої хлористоводневої кислоти (конц. HCl; 200 мл), охолоджували до 5°C, енергійно перемішували і додавали по краплях розчин нітриту натрію (4,3 г, 63 ммоль) у воді (10 мл) протягом 10 хв. Перемішування продовжували при 5-10°C протягом 30 хв. і суміш обережно виливали в розчин йодиду натрію (19 г, 130 ммоль) у воді (200 мл), після чого швидко перемішували з дихлорметаном (100 мл). Через 20 хв. суміш обробляли 10% розчином бісульфіту натрію (NaHSO<sub>3</sub>; 20 мл) і перемішували протягом ще 20 хв. Фази розділяли і водну фазу екстрагували дихлорметаном (75 мл). Об'єднані органічні фази промивали насиченим розчином NaCl (30 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали. Залишок очищували хроматографією на оксиді кремнію, елюючи гексаном, і одержували зазначену в заголовку сполуку у вигляді прозорої рідини (6 г, 51%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,41 (д, J=5,0 Гц, 1H), 6,90 (д, J=6,6 Гц, 1H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -49,63 (с), -95,24 (с); EI MS m/z 302.

Методика синтезу 22: 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,6-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан



2,2,5-трифтор-6-йодбензо[d][1,3]діоксол (1,0 г, 3,3 ммоль) розчиняли в сухому тетрагідрофурані (10 мл), охолоджували до 5°C і обробляли розчином комплексу ізопропілмагнійхлорид-хлорид літію (1,3М; 2,7 мл, 3,5 ммоль). Суміш перемішували протягом 1 год. при 5-15°C, обробляли 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксабороланом (720 мкл, 660 мг, 3,5 ммоль) і перемішували протягом 20 хв. Реакційну суміш гасили додаванням насиченого розчину хлориду амонію (NH<sub>4</sub>Cl; 5 мл) і змішували з етилацетатом (20 мл) і насиченим розчином NaCl (10 мл). Відділені органічні фази промивали насиченим розчином NaCl (10 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді твердої білої речовини (1,0 г, 100%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,37 (д, J=4,3 Гц, 1H), 6,81 (д, J=7,7 Гц, 1H), 1,35 (с, 12H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -49,96 (с), -104,21 (с); EI MS m/z 302.

Методика синтезу 23: 2,2,5-трифтор-4-йодбензо[d][1,3]діоксол

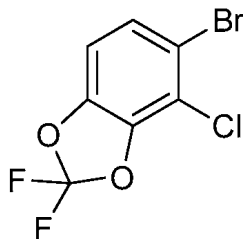


Втор-бутиллітій (1,4М в циклогексані; 6,1 мл, 8,5 ммоль) додавали до сухого тетрагідрофурану (15 мл), попередньо охолодженого до -40°C. Розчин охолоджували до -75°C,

обробляли 2,2,5-трифторбензо[d][1,3]діоксом (1,5 г, 8,5 ммоль) і перемішували при цій температурі протягом 90 хв. Отриманий розчин швидко переносили по трубці в розчин йоду, що перемішується (2,8 г, 11 ммоль), у тетрагідрофурани (25 мл) і охолоджували суміш до -75°C. Суміш перемішували протягом 1 год., причому за цей час температура підвищувався до -20°C.

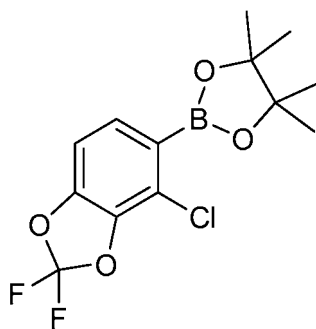
- 5 Реакційну суміш гасили додаванням насиченого розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10 мл) і потім змішували з 10%  $\text{NaHSO}_3$  (15 мл) і етилацетатом (30 мл). Органічну фазу промивали насиченим розчином  $\text{NaCl}$  (10 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали. Отриману речовину очищували флеш-хроматографією, елюючи гексаном і одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді прозорої рідини (1,5 г, 58%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6,97 (дд,  $J=8,8, 4,0$  Гц, 1H), 6,81 (дд,  $J=11,7, 5,4$  Гц, 1H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -49,06, -103,15; EI MS  $m/z$  302.

10 Методика синтезу 24: 5-бром-4-хлор-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол



- 15 2,2,6,6-тетраметилпіперидин (2,1 мл, 1,8 г, 12 ммоль) розчиняли в сухому тетрагідрофурани (15 мл), охолоджували до -75°C, обробляли н-бутиллітєм ( $n\text{-BuLi}$ , 2,5M; 4,8 мл, 12 ммоль) і перемішували суміш протягом 30 хв. при -75°C. Додавали 5-бром-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол (2,0 г, 8,4 ммоль) і перемішували суміш протягом 2 год. при -75°C. Додавали 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторетан (2,4 мл, 3,8 г, 20 ммоль) і продовжували
- 20 перемішування протягом 1,5 год. Додавали насичений розчин  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10 мл) і суміш струшували з діетиловим ефіром (30 мл) і водою (20 мл). Ефірну фазу промивали насиченим розчином  $\text{NaCl}$  (10 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали у вакуумі. Залишок очищували хроматографією на оксиді кремнію, елюючи гексаном, і потім повторно очищували ВЕРХ на оберненій фазі, використовуючи 75% ацетонітрил і одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді прозорої
- 25 рідини (640 мг, 28%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,38 (дд,  $J=8,5, 5,1$  Гц, 1H), 6,90 (дд,  $J=9,0, 4,7$  Гц, 1H); EI MS  $m/z$  332.

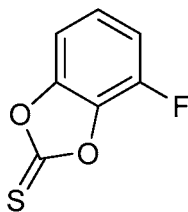
Методика синтезу 25: 2-(4-хлор-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан



30

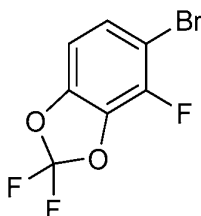
- 5-бром-4-хлор-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол (1,0 г, 3,7 ммоль) розчиняли в сухому тетрагідрофурани (12 мл), охолоджували до -20 -30°C і по частинах обробляли розчином комплексу ізопропілмагнійхлориду-хлориду літію (1,3M; 3,1 мл, 4,1 ммоль). Через 90 хв.,
- 35 протягом яких температура підвищувалася від -20 до 0°C, додавали 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (830 мкл, 750 мг, 4,1 ммоль) і продовжували перемішування при 0-20°C протягом 90 хв. Реакційну суміш гасили додаванням насиченого розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10 мл) і отриману суміш екстрагували етилацетатом (30 мл). Водну фазу знову екстрагували етилацетатом (15 мл) і об'єднані органічні фази промивали насиченим розчином  $\text{NaCl}$  (15 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді білої
- 40 твердої речовини (1,2 г, приблизно 100%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,52 (д,  $J=8,1$  Гц, 1H), 6,99-6,94 (м, 1H), 1,36 (с, 12H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -49,62 (с); EI MS  $m/z$  318.

Методика синтезу 26: 4-фторбензо[d][1,3]діоксол-2-тіон



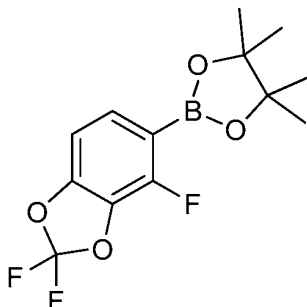
3-фторбензол-1,2-діол (5,0 г, 39 ммоль) і тіофосген (3,3 мл, 5,0 г, 42 ммоль) змішували в хлороформі (50 мл), охолоджували до 10°C і по краплях протягом 30 хв. при енергійному перемішуванні додавали гідроксид натрію (10% розчин; 36 г, 90 ммоль). Після перемішування протягом 2 год. при кімнатній температурі хлороформ видаляли у вакуумі, тверду речовину, що утворилася, збирали фільтруванням і промивали водою. Отриману тверду речовину розчиняли в етилацетаті (100 мл), розчин промивали водою (30 мл) і насиченим розчином NaCl (30 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали. Неочищену тверду речовину очищували хроматографією на оксиді кремнію, елюючи сумішшю 0-30% етилацетат-гексан, і одержуючи зазначену в заголовку сполуку (1,5 г, 77%): т.пл. 58-59°C; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,28 (м, 1H), 7,12 (м, 2H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -131,32; EI MS m/z 170.

Методика синтезу 27: 5-бром-2,2,4-трифторбензо[d][1,3]діоксол



4-фторбензо[d][1,3]діоксол-2-тіон (4,8 г, 28 ммоль) розчиняли в дихлорметані (75 мл), охолоджували до -30°C і обробляли сумішшю фтористий водень (HF)-піридин (розчин 70 масових відсотків (мас. %); 18 мл, 20 г, 140 ммоль). Порціями протягом 30 хв. додавали 1,3-дибром-5,5-диметилімідазолін-2,4-діон (9,7 г, 34 ммоль). Суміш перемішували протягом 2 год. при температурі -20 - -30°C і потім перемішували з 5% розчином NaHSO<sub>3</sub> (20 мл) протягом 10 хв. Органічну фазу відокремлювали, висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і обережно видаляли дихлорметан відгоном через 200-міліметрову (мм) колонку Vigreux при атмосферному тиску. Коли велика частина дихлорметану виходила через колонку, тиск знижували приблизно до 150 міліметрів ртутного стовпчика (ммHg, мм.рт.ст.). Продовжували відгін і збирали фракцію, що кипить при 45-55°C, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді прозорої рідини (3,2 г, 45%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,28 (дд, J=8,6, 6,2 Гц, 1H), 6,81 (дд, J=8,6, 1,3 Гц, 1H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -49,25 (с), -126,72 (с); EI MS m/z 254.

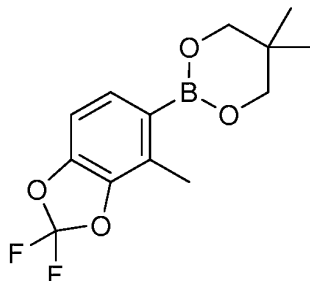
Методика одержання 28: 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,4-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан



5-бром-2,2,4-трифторбензо[d][1,3]діоксол (4,0 г, 16 ммоль) розчиняли в 20 мл сухого тетрагідрофурану, охолоджували до -20°C і порціями протягом 10 хв. обробляли комплексом ізопропілмагнійхлорид-хлорид літію (1,3М в тетрагідрофурані; 13 мл, 17 ммоль). Після перемішування протягом 30 хв. при температурі від -20°C до 0°C додавали 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (3,1 г, 17 ммоль) і продовжували перемішування протягом 1 год. при 10-15°C. Після обробки насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl (10 мл), суміш

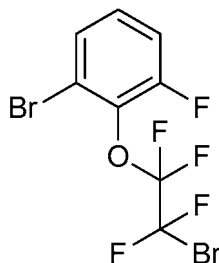
розбавляли етилацетатом (50 мл). Органічну фазу промивали насиченим розчином NaCl (15 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді коричневої твердої речовини (3,5 г, 72%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,46 (д,  $J=26,5$  Гц, 1H), 6,90 (дд,  $J=18,5, 4,5$  Гц, 1H), 1,35 (с, 12H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -49,70 (с), -126,00 (с); EI MS  $m/z$  302.

Методика одержання 29: 2-(2,2-дифтор-4-метилбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-5,5-диметил-1,3,2-діоксаборолан



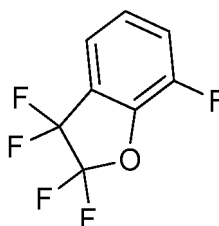
5-бром-2,2-дифтор-4-метилбензо[d][1,3]діоксол (отриманий, як описано в заявці Nakamura, Yuji; Mitani, Shigeru; Tsukuda, Shintar, WO2007069777; 1,0 г 4,0 ммоль) змішували в сухому ДМСО (10 мл) з комплексом 1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцендихлор-паладію (II) з дихлорметаном (330 мг, 0,40 ммоль), ацетатом калію (1,2 г, 12 ммоль) і 5,5,5',5'-тетраметил-2,2'-бі(1,3,2-діоксабороланом) (950 мг, 4,2 ммоль), нагрівали до 80°C протягом 4 год. і потім залишали стояти протягом ночі. Суміш струшували з етилацетатом (50 мл) і водою (30 мл). Органічну фазу промивали водою, насиченим розчином NaCl, висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали. Залишок очищували хроматографією на оксиді кремнію, елюючи сумішшю 5-50% етилацетат-гексан, і одержуючи зазначену в заголовку сполуку (540 мг, 48%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,55-7,48 (м, 1H), 6,88-6,79 (м, 1H), 5,51-5,47 (м, 1H), 3,83-3,64 (м, 5H), 1,02 (д,  $J=4,9$  Гц, 7H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -49,91 (д,  $J=7,1$  Гц); EI MS  $m/z$  284.

Методика синтезу 30: 1-бром-2-(2-бром-1,1,2,2-тетрафторетокси)-3-фторбензол



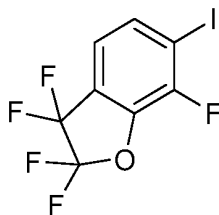
2-бром-6-фторфенол (10,2 г, 53 ммоль), карбонат калію (7,3 г, 53 ммоль), 1,2-дибром-тетрафторетан (21 г, 80 ммоль) і 1-бутантіол (1,1 г, 12 ммоль) змішували в сухому N,N-диметилформаміді (75 мл) і нагрівали до 50°C при перемішуванні в реакторі для роботи під тиском. Після охолодження вміст реактора змішували з 1,0М гідроксидом натрію (NaOH; 100 мл) і три рази екстрагували діетиловим ефіром (порціями 80 мл). Об'єднані екстракти промивали водою (15 мл), 2,0М NaOH (45 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і концентрували на роторному випарнику. Отриманий продукт очищували хроматографією на силікагелі, елюючи гексаном і одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді прозорої рідини (15 г, 76%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,48-7,39 (м, 1H), 7,22-7,14 (м, 2H); EI MS  $m/z$  368.

Методика синтезу 31: 2,2,3,3,7-пентафтор-2,3-дигідробензофуран



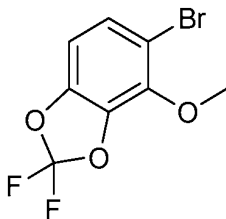
1-бром-2-(2-бром-1,1,2,2-тетрафторетокси)-3-фторбензол (14 г, 38 ммоль), порошок міді (12,2 г, 192 ммоль) і 2,2'біпіридин (610 мг, 3,9 ммоль) змішували в сухому ДМСО (55 мл) і нагрівали до 150°C протягом 1,5 год. У реакторі створювали вакуум (приблизно 20 мм) і відганяли дистилят через верхню частину реактора доти, поки температура в реакторі не досягала 100°C. Дистилят, що містить продукт і ДМСО, розбавляли сумішшю 1:1 діетиловий ефір-пентан (30 мл), промивали водою (3×5 мл), висушували і переганяли при тиску 1 атмосфера (атм) через 200 мм колонку Vigreux, видаляючи основну масу розчинників. Створювали вакуум (приблизно 20 мм.рт.ст) і збирали фракцію, що кипить при 60-65°C, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді прозорої рідини (5,1 г, 64%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,40-7,31 (м, 2H), 7,25-7,17 (м, 1H); EI MS m/z 210.

Методика синтезу 32: 2,2,3,3,7-пентафтор-6-йод-2,3-дигідробензофуран



2,2,3,3,7-пентафтор-2,3-дигідробензофуран (500 мг, 2,4 ммоль) порціями додавали до охолодженого до -70°C розчину діізопропіламиду літію (LDA), що готували в сухому тетрагідрофурани (7 мл) з діізопропіламіну (380 мг, 3,8 ммоль) і 2M n-BuLi (1,4 мл, 3,6 ммоль). Через 40 хв. при -70°C додавали розчин йоду (1,0 г, 4,0 ммоль) у тетрагідрофурани (5 мл) протягом 15 хв. Через 20 хвилин при -70°C температуру суміші підвищували до -20°C і гасили додаванням насиченого розчину NH<sub>4</sub>Cl. Суміш обробляли 10% NaHSO<sub>3</sub> (15 мл), перемішували протягом 10 хв. і двічі екстрагували діетиловим ефіром (порціями по 15 мл). Об'єднані екстракти висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали. Залишок очищували ВЕРХ на оберненій фазі, елюючи сумішшю 85% ацетонітрil-вода й одержуючи зазначену в заголовку сполуку (200 мг, 25%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,25 (дд, J=8,1, 4,8 Гц, 1H), 6,63 (дд, J=8,0, 1,1 Гц, 1H), 4,13 (с, 3H); EI MS m/z 336.

Методика синтезу 33: 5-бром-2,2-дифтор-4-метоксибензо[d][1,3]діоксол

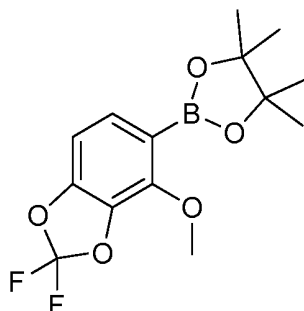


Розчин LDA одержували з діізопропіламину (4,2 г, 41 ммоль) і n-BuLi (2,5M; 15,4 мл, 38 ммоль) у сухому тетрагідрофурани (100 мл). Розчин охолоджували до -70°C і порціями додавали 5-бром-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол (7,0 г, 30 ммоль). Через 2 год. при -70°C порціями додавали триметилборат (4,3 г, 41 ммоль), перемішували при -70°C протягом 1,5 год. і потім давали нагрітися до кімнатної температури протягом ночі. Суміш охолоджували від -30 до -40°C і обережно обробляли 28% пероцтовою кислотою. Суміш перемішували протягом 30 хв. при -30°C, нагрівали до 5-10°C, обробляли 10% розчином NaHSO<sub>3</sub> (100 мл) і перемішували протягом 20 хв. Суміш підкисляли додаванням 6M HCl і розбавляли насиченим розчином NaCl (75 мл). Суміш екстрагували етилацетатом (2×100 мл) і об'єднані екстракти промивали насиченим розчином NaCl (50 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали на роторному випарнику. Технічний фенол розчиняли в сухому ДМСО (50 мл), обробляли 95% NaN (750 мг, 30 ммоль) і перемішували протягом 30 хв., одержуючи прозорий розчин. Порціями додавали метил йодид (5,0 г, 35 ммоль) і перемішували суміш протягом 20 год. при 20°C. Додавали ще 200 мг NaN і продовжували перемішування протягом ще 1 год. Отриману суміш виливали у воду (100 мл) і екстрагували діетиловим ефіром (2×75 мл). Об'єднані екстракти промивали водою (2×20 мл), насиченим розчином NaCl (20 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали. Сирий продукт очищували хроматографією на оксиді кремнію, елюючи градієнтом 0-20% етилацетат-гексан і одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді прозорої рідини (2,5 г, 31%): <sup>1</sup>H ЯМР (400

МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,25 (д,  $J=8,5$  Гц, 1H), 6,63 (д,  $J=8,5$  Гц, 1H), 4,13 (с, 3H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -49,66; EI MS  $m/z$  266.

Методика синтезу 34: 2-(2,2-дифтор-4-метоксибензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан

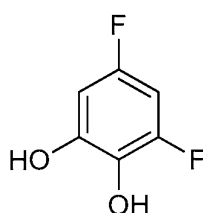
5



2-(2,2-дифтор-4-метоксибензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (1,1 г, 4,1 ммоль) розчиняли в сухому тетрагідрофурани (10 мл), охолоджували до 0-5°C і порціями додавали розчин комплексу ізопропілмагнійхлорид-хлорид літію (1,3М; 3,5 мл, 4,5 ммоль). Суміш перемішували протягом 1 год. при 0-5°C, обробляли 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксабороланом (840 мг, 4,5 ммоль) і перемішували при 20°C протягом 90 хв. Суміш обробляли насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5 мл) і перемішували протягом 10 хв. Суміш екстрагували етилацетатом (30 мл), екстракт промивали насиченим розчином  $\text{NaCl}$  (10 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали на роторному випарнику, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді масла, що тверднуло при стоянні (1,2 г, 93%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,42 (д,  $J=8,0$  Гц, 1H), 6,72 (д,  $J=8,0$  Гц, 1H), 4,06 (с, 3H), 1,34 (с, 12H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -50,09; EI MS  $m/z$  314.

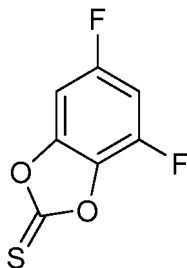
Методика синтезу 35: 3,5-дифторбензол-1,2-діол

20



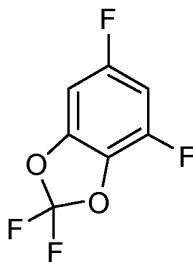
3,5-дифтор-2-метоксифенол (1,0 г, 6,3 ммоль, отриманий, як описано в Jones, Lyn H.; Randall, Amy; Barba, Oscar; Selby, Matthew D., Organic & Biomolecular Chemistry 2007, 5, 3431-3433) розчиняли в сухому дихлорметані (11 мл), охолоджували до -20 -30°C і порціями додавали розчин триброміду бору ( $\text{BBr}_3$ ) у дихлорметані (1,0М; 13 мл, 13 ммоль). Охолоджувальну баню видаляли і суміш перемішували протягом 20 год. при 20°C. Суміш охолоджували до -30°C, порціями додавали воду (3 мл) і потім підвищували температуру до 20°C. Додавали 6М  $\text{HCl}$  (10 мл) і етилацетат (30 мл), і перемішували суміш протягом 20 хв., одержуючи дві прозорі фази. Водну фазу екстрагували етилацетатом (20 мл) і об'єднані органічні фази промивали насиченим розчином  $\text{NaCl}$  (10 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали на роторному випарнику, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді масла, що тверднуло при стоянні (720 мг, 78%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6,51 (ддд,  $J=9,5, 2,8, 2,1$  Гц, 1H), 6,45 (ддд,  $J=10,3, 8,7, 2,9$  Гц, 1H), 5,71 (с, 1H), 5,06 (с, 1H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -119,56, -136,16; EI MS  $m/z$  146.

Методика синтезу 36: 4,6-дифторбензо[d][1,3]діоксол-2-тіон



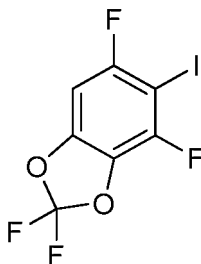
3,5-дифторбензол-1,2-діол (670 мг, 4,6 ммоль) перемішували в сухому хлороформі (8 мл), обробляли тіофосгеном (580 мг, 5,0 ммоль), охолоджували до 5-10°C і по краплях протягом 45 хв. додавали 10% розчин NaOH (4,2 г, 11 ммоль). Через 30 хв. леткі речовини видаляли на роторному випарнику і твердий залишок збирали фільтруванням і промивали водою. Тверду речовину розчиняли в етилацетаті (30 мл), промивали водою (2×20 мл), промивали насиченим розчином NaCl (1×10 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали. Залишок очищували хроматографією на оксиді кремнію, елюючи градієнтом 0-20% етилацетат-гексан, і одержуючи зазначену в заголовку сполуку (710 мг, 82%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,95 (ддд, J=6,8, 2,3, 1,4 Гц, 1H), 6,89 (тд, J=9,5, 2,3 Гц, 1H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -109,99 (с), -127,93 (с); EI MS m/z 188.

Методика синтезу 37: 2,2,4,6-тетрафторбензо[d][1,3]діоксол



4,6-дифторбензо[d][1,3]діоксол-2-тіон (9,0 г, 48 ммоль) розчиняли в сухому дихлорметані (100 мл) у поліетиленовій сулії, охолоджували до -30 -35°C і обробляли 70% комплексом піридин-фтористий водень (68 г, 480 ммоль). Суміш витримували при цій температурі і порціями протягом 1 год. додавали N-йодсукцинімід (32 г, 144 ммоль). Суміш перемішували протягом 3 год. і підвищували температуру до 5°C. Після охолодження до -30°C до суміші при енергійному перемішуванні порціями додавали 20% NaHSO<sub>3</sub> (75 мл). Суміш фільтрували через діатомову землю для видалення твердої темної речовини. Відділену водну фазу екстрагували дихлорметаном (75 мл) і об'єднані екстракти промивали водою (2×50 мл) і промивали насиченим розчином NaCl (1×50 мл). Розчинник видаляли відгоном при атмосферному тиску через 300 мм колонку Vigreux. Залишок відганяли при 310 мм.рт.ст і фракція, зібрана при 40-45°C містила зазначену в заголовку сполуку у вигляді прозорої рідини (1,3 г, 14%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,71 (м, 1H), 6,68 (м, 1H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -49,47, -113,41, -131,95; EI MS m/z 194.

Методика синтезу 38: 2,2,4,6-тетрафтор-5-йодбензо[d][1,3]діоксол

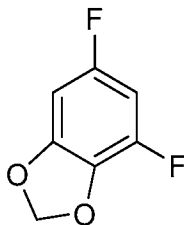


2,2,4,6-тетрафторбензо[d][1,3]діоксол (500 мг, 2,6 ммоль) розчиняли в сухому тетрагідрофурані (7 мл), охолоджували до -70°C, по краплях додавали втор-BuLi (1,3М; 2,1 мл, 2,7 ммоль) і перемішували протягом 1 год. при -70°C. До отриманої суміші по краплях протягом

10 хв. додавали розчин йоду (1,1 г, 4,4 ммоль) у тетрагідрофурані (5 мл). Через 2 год. при -70°C суміш обробляли насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl, екстрагували етиловим ефіром, висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали. Отриманий продукт очищували ВЕРХ на оберненій фазі, елюючи сумішшю 85% ацетонітрил-вода, і одержуючи зазначену в заголовку сполуку (250 мг, 30%):

5 <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,80-6,77 (д, J=8,7 Гц, 1H), 6,77-6,75 (д, J=8,7 Гц, 1H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -48,72, -99,73, -132,62; EI MS m/z 320.

Методика синтезу 39: 4,6-дифторбензо[d][1,3]діоксол



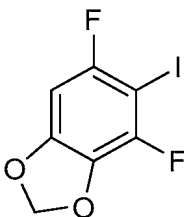
10

3,5-дифторбензол-1,2-діол (10 г, 69 ммоль) розчиняли в сухому N,N-диметилформаміді (100 мл), обробляли карбонатом цезію (56 г, 170 ммоль) і перемішували протягом 30 хв. при 20°C. Додавали бромхлорметан (12 г, 90 ммоль) і суміш нагрівали при перемішуванні при 60°C протягом 19 год. Після охолодження суміш струшували з водою (100 мл) і діетиловим ефіром (100 мл). Водну фазу повторно екстрагували ефіром (50 мл). Об'єднані екстракти промивали водою (2x20 мл), промивали насиченим NaCl (1x10 мл) і висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Основну частину ефіру видаляли відгоном при атмосферному тиску через 300 мм колонку Vigreux. Знижували тиск до 75 мм.рт.ст. і відганяли продукт при 70-90°C, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді густого масла (3,0 г, 28%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,45 (м, 1H), 6,42 (д, J=2,4 Гц, 1H), 6,39 (д, J=2,4 Гц, 1H), 6,02 (с, 2H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -117,99, -135,90; EI MS m/z 158.

15

20

Методика синтезу 40: 4,6-дифтор-5-йодбензо[d][1,3]діоксол



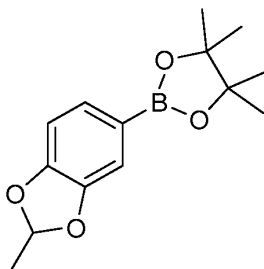
25

4,6-дифторбензо[d][1,3]діоксол (300 мг, 1,9 ммоль) і N-йодсукцинімід (640 мг, 2,9 ммоль) змішували в сухому ацетонітрилі (5 мл), додавали трифтороцтову кислоту (430 мг, 3,8 ммоль) і перемішували протягом 20 год. Суміш перемішували з розчином NaHSO<sub>3</sub> (100 мг у 2 мл води) і потім струшували з етилацетатом (30 мл) і насиченим розчином NaCl (5 мл). Органічну фазу промивали насиченим розчином NaCl (5 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали. Отриманий продукт очищували хроматографією на оксиді кремнію, елюючи градієнтом 0-5% етилацетат-гексан, і одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді твердої речовини білого кольору (410 мг, 76%): т.пл. 65-66°C; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,54 (дд, J=6,9, 1,6 Гц, 1H), 6,07 (с, 2H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -99,31, -117,98; EI MS m/z 284.

30

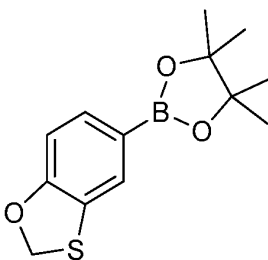
35

Методика синтезу 41: 4,4,5,5-тетраметил-2-(2-метилбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан



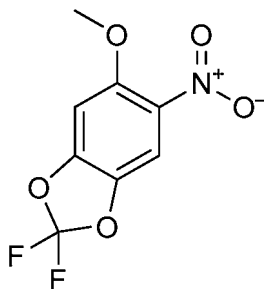
5-бром-2-метилбензо[d][1,3]діоксол (1,0 г, 4,7 ммоль, отриманий як описано в заявці Matyus, Peter; Magyar, Kalman; Pihlavista, Marjo; Gyires, Klara; Haider, Norbert; Wang, Yinghua; Woda, Patrick; Dunkel, Petra; Toth-Sarudy, Eva; Turos, Gyoergy, WO2010029379) розчиняли в сухому тетрагідрофурані (10 мл), охолоджували до -70°C і обробляли n-BuLi (2,5М; 2,1 мл, 4,7 ммоль) протягом 5 хв. Через 1 год. додавали 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (1,1 г, 6,0 ммоль) і перемішували суміш протягом 90 хв. при температурі від -70 до -30°C. Після додавання насиченого розчину NH<sub>4</sub>Cl (5 мл), суміш струшували з етилацетатом (40 мл) і насиченим розчином NaCl (10 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали. Отриманий продукт очищували хроматографією на оксиді кремнію, елюючи градієнтом 0-30% етилацетат-гексан, і одержуючи зазначену в заголовку сполуку (730 мг, 59%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,33 (дд, J=7,7, 1,1 Гц, 1H), 7,18 (д, J=0,9 Гц, 1H), 6,77 (д, J=7,8 Гц, 1H), 6,25 (кв., J=5,0 Гц, 1H), 1,66 (д, J=4,9 Гц, 3H), 1,32 (с, 12H); EI MS m/z 262.

Методика синтезу 42: 2-(бензо[d][1,3]оксатіол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-2,3,2-діоксаборолан



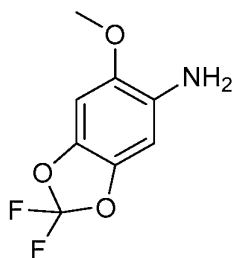
5-бромбензо[d][1,3]оксатіол (1,0 г, 4,6 ммоль, отриманий, як описано в Cabiddu, Salvatore; Cerioni, Giovanni; Cocco, Maria Teresa; Maccioni, Antonio; Plumitallo, Antonio, Journal of Heterocyclic Chemistry 1982, 19, 135-139) розчиняли в сухому тетрагідрофурані (12 мл), охолоджували до -70°C, порціями додавали n-BuLi (2,5М, 1,9 мл, 4,8 ммоль) і перемішували при -70°C протягом 30 хв. Додавали 4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (900 мг, 4,8 ммоль) і продовжували перемішування протягом 1,5 год., причому за цей час температура підвищувалася до -30°C. Суміш обробляли насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl (5 мл) і екстрагували етилацетатом (2×25 мл). Об'єднані екстракти промивали насиченим розчином NaCl (10 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали, одержуючи зазначену в заголовку сполуку, що використовували без подальшого очищення (1,2 г, 99%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,62 (д, J=1,1 Гц, 1H), 7,48 (дд, J=8,0, 1,3 Гц, 1H), 6,82 (д, J=8,1 Гц, 1H), 5,69 (с, 2H), 1,32 (с, 12H); EI MS m/z 264.

Методика синтезу 43: 2,2-дифтор-5-метокси-6-нітробензо[d][1,3]діоксол



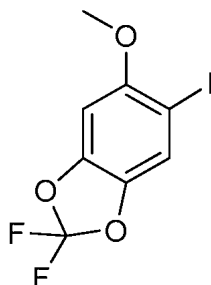
2,2,5-трифтор-6-нітробензо[d][1,3]діоксол (2,5 г, 11 ммоль) розчиняли в сухому метанолі (20 мл), обробляли 30% розчином метоксиду натрію (3,1 г, 17 ммоль) і перемішували при 20°C протягом 1 год. Після нейтралізації надлишку метоксиду додаванням оцтової кислоти, леткі компоненти видаляли на роторному випарнику. Залишок змішували з етилацетатом (50 мл), промивали насиченим розчином NaHCO<sub>3</sub> (10 мл), насиченим розчином NaCl (10 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали. Отриманий продукт очищували хроматографією на оксиді кремнію, елюючи градієнтом 0-30% етилацетат-гексан, і одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді білої твердої речовини (1,8 г, 70%): т.пл.84-85°C; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,71 (с, 1H), 6,89 (с, 1H), 3,98 (с, 3H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -49,90 (с); EI MS m/z 233.

Методика синтезу 44: 2,2-дифтор-6-метоксибензо[d][1,3]діоксол-5-амін



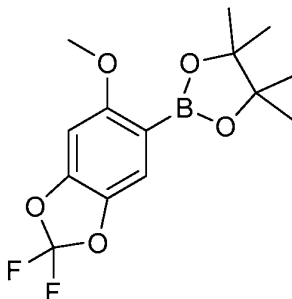
2,2-дифтор-5-метокси-6-нітробензо[d][1,3]діоксол (1,7 г, 7,3 ммоль) розчиняли в етилацетаті (50 мл) і обробляли 5% паладієм на вугіллі (200 мг) і воднем під тиском 40-50 фунтів на кв.дюйм (psi), струшуючи на шейкері. Через 90 хв. каталізатор відокремлювали фільтруванням, розчинник видаляли випарюванням і висушували продукт у вакуумі, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді коричневої твердої речовини (1,5 г, кількісний вихід):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6,63 (с, 1H), 6,50 (с, 1H), 3,82 (с, 3H), 3,76 (д,  $J=23,0$  Гц, 2H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -50,32 (с); EI MS  $m/z$  203.

Методика синтезу 45: 2,2-дифтор-5-йод-6-метоксибензо[d][1,3]діоксол



2,2-дифтор-6-метоксибензо[d][1,3]діоксол-5-амін (1,4 г, 6,9 ммоль) розчиняли в дихлорметані (5 мл) і порціями при інтенсивному перемішуванні додавали до концентрованого HCl (75 мл), одержуючи пухку білу суспензію. Суміш охолоджували до 0-5°C і порціями додавали нітрит натрію (710 мг, 10 ммоль) у воді (10 мл). Через 40 хв. отриману суміш тонким струмочком при швидкому перемішуванні виливали в розчин йодиду натрію (3,1 г, 21 ммоль) у воді (75 мл) з дихлорметаном (50 мл). Через 45 хв. суміш перемішували з 15% розчином  $\text{NaHSO}_3$  протягом 10 хв. Водну фазу відокремлювали й екстрагували дихлорметаном (30 мл), і об'єднані екстракти промивали насиченим розчином NaCl (15 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали. Отриману речовину очищували хроматографією на оксиді кремнію, елюючи градієнтом 0-15% етилацетат-гексан, і одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді твердої білої речовини (1,8 г, 83%): т.пл. 50-51°C;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,45 (с, 1H), 6,69 (с, 1H), 3,86 (с, 3H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -49,81 (с); EI MS  $m/z$  314.

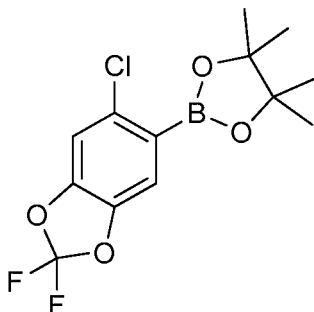
Методика синтезу 46: 2-(2,2-дифтор-6-метоксибензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан



2,2-дифтор-5-йод-6-метоксибензо[d][1,3]діоксол (1,6 г, 5,0 ммоль) розчиняли в сухому тетрагідрофурані (15 мл), охолоджували до 0-5°C і порціями додавали ізопропілмагній літій хлорид (1,3M; 4,1 мл, 5,3 ммоль). Через 50 хв. додавали 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (1,0 г, 5,4 ммоль) і продовжували перемішування протягом 40 хв. при 15-20°C. Суміш обробляли насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10 мл) і потім змішували з насиченим розчином

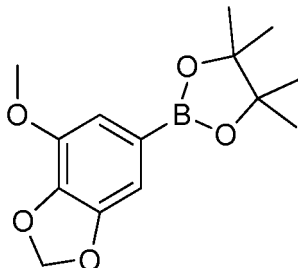
NaCl (10 мл) і етилацетатом (20 мл). Органічну фазу промивали насиченим розчином NaCl (10 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді густого масла, що використовували без додаткового очищення (1,4 г, 89%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,35 (с, 1H), 6,65 (с, 1H), 3,81 (с, 3H), 1,34 (с, 12H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -50,17 (с); EI MS  $m/z$  314.

Методика синтезу 47: 2-(6-хлор-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан



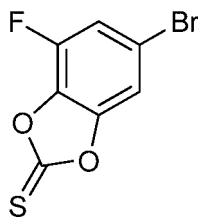
5-бром-6-хлор-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол (1,0 г, 3,7 ммоль) розчиняли в сухому тетрагідрофурані (7 мл), охолоджували до 0-5°C і порціями додавали ізопропілмагній літій хлорид (1,3M, 3,0 мл, 3,9 ммоль). Через 30 хв. додавали 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (730 мг, 4,0 ммоль), і продовжували перемішування протягом 45 хв. при 10-15°C. Додавали насичений розчин  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10 мл) і суміш струшували з етилацетатом (20 мл) і насиченим розчином NaCl (10 мл). Органічну фазу промивали насиченим розчином NaCl (10 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді твердої речовини білого кольору (1,2 г, кільк.):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  7,64 (с, 1H), 7,53 (с, 1H), 1,30 (с, 12H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  -48,97 (с); EI MS  $m/z$  318.

Методика синтезу 48: 2-(7-метоксибензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан



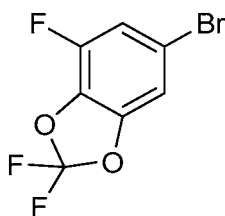
6-бром-4-метоксибензо[d][1,3]діоксол (1,5 г, отриманий з Shirasaka, Tadashi; Takuma, Yuki; Imaki, Naoshi. Synthetic Communications 1990, 20, 1223-1232) розчиняли в сухому тетрагідрофурані (25 мл), охолоджували до 5°C і додавали ізопропілмагній літій хлорид (1,3M, 5,2 мл, 6,8 ммоль). Через 50 хв. при 10°C температуру підвищували до 40°C і перемішували протягом 5 год. Суміш охолоджували до 20°C, додавали 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (1,3 г, 7,1 ммоль) і перемішували протягом 3 год. Суміш обробляли насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 мл), потім 1M HCl (8 мл) і етилацетатом (20 мл), після чого перемішували протягом 10 хвилин. Органічну фазу промивали насиченим розчином NaCl (10 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали. Продукт очищували флеш-хроматографією, елюючи дихлорметаном, і одержували зазначену в заголовку сполуку у вигляді твердої речовини білого кольору (600 мг, 33%): т.пл.: 86-88°C;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,01 (д,  $J=0,5$  Гц, 1H), 6,97 (д,  $J=0,8$  Гц, 1H), 5,98 (с, 2H), 3,93 (с, 4H), 1,33 (с, 12H); EI MS  $m/z$  278.

Методика синтезу 49: 6-бром-4-фторбензо[d][1,3]діоксол-2-іон



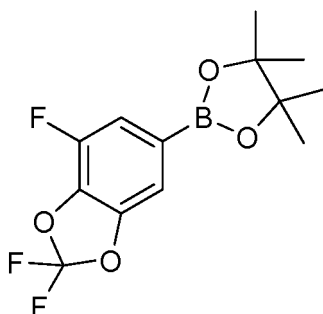
5-бром-3-фторбензол-1,2-діол (2,0 г, 9,7 ммоль, отриманий згідно з Lu, Hejun; Tang, Peng Cho; Chen, Yiqian; Wang, Shenglan; Wang, Hua; Zhang, Lei; Li, Jun, WO 2011140936 A1) розчиняли в хлороформі (25 мл), обробляли тіофосгеном (1,2 г, 11 ммоль) і охолоджували до 0-5°C. По краплях при енергійному перемішуванні протягом 30 хв. додавали гідроксид натрію (10% водний розчин, 8,9 г, 22 ммоль). Через 1 год. хлороформ видаляли у вакуумі і доводили рН до значення 2 додаванням 6М HCl. Тверду речовину, що утворилася, змішували з етилацетатом (120 мл), промивали насиченим розчином NaCl (30 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали. Отриману речовину очищували флеш-хроматографією, елюючи градієнтом 0-30% етилацетат-гексан і одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді жовтувато-коричневої твердої речовини (1,5 г, 62%): т.пл. 41-42°C; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,35-7,30 (м, 1H), 7,29 (д, J=1,6 Гц, 1H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -128,93; EI MS m/z 248/250.

Методика синтезу 50: 6-бром-2,2,4-трифторбензо[d][1,3]діоксол



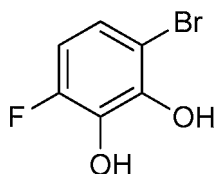
6-бром-4-фторбензо[d][1,3]діоксол-2-тіон (6,9 г, 28 ммоль) розчиняли в сухому дихлорметані (150 мл), охолоджували до -40°C і обробляли гідрофторидом піридину (70 мас. % HF, 39 г, 273 ммоль). Порціями додавали N-йодсукцинімід (19 г, 84 ммоль), підтримуючи температуру нижче -30°C. Суміш перемішували протягом 30 хв. при -35 - 0°C, потім давали нагрітися до 20°C і перемішували протягом 30 хв. Застосовуючи зовнішнє охолодження для підтримання температури нижче 35°C, до суміші порціями додавали розчин NaHSO<sub>3</sub> (8 г) у воді (50 мл) і перемішували протягом 15 хв. Суміш обробляли додатковою кількістю води (200 мл) для розчинення твердих речовин. Органічну фазу промивали насиченим розчином NaCl (30 мл) і висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Основну масу розчинника видаляли відгоном при атмосферному тиску через колонку Oldershaw з 7 тарілками, і коли об'єм залишку реакційної суміші в реакторі зменшувався приблизно до 50 мл, продовжували відгін через 200М колонку Vigreux до досягнення температури у верхній частині колонки 75°C. Після охолодження до кімнатної температури тиск знижували до 50 мм.рт.ст., причому продукт відганявся при температурі 75-80°C через просту дистиляційну головку, і в результаті одержували зазначену в заголовку сполуку у вигляді блідо-рожевої рідини (5,3 г, 74%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,11 (дд, J=9,0, 1,7 Гц, 1H), 7,07 (м, 1H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -49,56, -132,65; EI MS m/z 254.

Методика синтезу 51: 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,7-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан



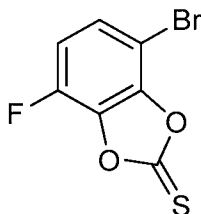
6-бром-2,2,4-трифторбензо[d][1,3]діоксол (2,0 г, 7,8 ммоль) розчиняли в сухому тетрагідрофурані (10 мл), охолоджували до -5 - 0°C і порціями додавали комплекс ізопропілмагній літій хлорид (1,3М, 6,3 мл, 8,2 ммоль). Видаляли охолоджувальну баню і перемішували суміш протягом 30 хв. Додавали 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (1,6 г, 8,4 ммоль), перемішували суміш протягом 1 год. і потім обробляли насиченим розчином  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5 мл). Суміш розбавляли етилацетатом (40 мл) і насиченим розчином  $\text{NaCl}$  (10 мл), після чого доводили рН до 2 додаванням  $\text{HCl}$ . Органічну фазу промивали насиченим розчином  $\text{NaCl}$  (5 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали, одержуючи зазначену в заголовку сполуку, що використовували без додаткового очищення (2 г, 85%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,36 (д,  $J=9,8$  Гц, 1H), 7,29 (д,  $J=6,5$  Гц, 1H), 1,33 (с, 12H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -49,79, -136,26; EI MS  $m/z$  302.

Методика синтезу 52: 3-бром-6-фторбензол-1,2-діол



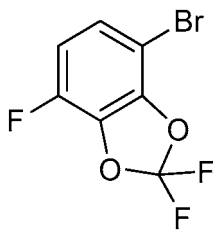
3-бром-6-фтор-2-гідроксibenзальдерід (9,0 г, 41 ммоль, отриманий з Castro, Alfred C.; Depew, Kristopher M.; Grogan, Michael J.; Holcon, Edward B.; Hopkins, Brian T.; Johannes, Charles W.; Keaney, Gregg F.; Koney, Nii O.; Liu, Tao; Mann, David A.; Nevalainen, Marta; Peluso, Stephane; Perez, Lawrence Blas; Snyder, Daniel A.; Tibbitts, Thomas T., WO 2008024337 A2) перемішували в 1,0М  $\text{NaOH}$  (47 мл) і обробляли пероксидом водню (6%, 49 г, 86 ммоль). Застосовували зовнішнє охолодження для підтримання температури реакційної суміші нижче 50°C. Після перемішування протягом у цілому 2 годин суміш перемішували з розчином  $\text{NaHSO}_3$  у 50 мл води й екстрагували етилацетатом (2×75 мл). Об'єднані екстракти промивали насиченим розчином  $\text{NaCl}$  (20 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали. Зазначене в заголовку похідне катехіну у вигляді темно-жовтогарячої рідини вводили в наступну стадію без додаткового очищення (8,9 г, кільк.): EI MS  $m/z$  206.

Методика синтезу 53: 4-бром-7-фторбензо[d][1,3]діоксол-2-тіон



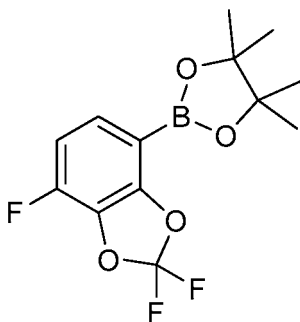
3-бром-6-фторбензол-1,2-діол (8,9 г, 43 ммоль) розчиняли в хлороформі (100 мл), охолоджували до 0-5°C і обробляли тіофосгеном (5,4 г, 47 ммоль). Порціями протягом 30 хв. при енергійному перемішуванні додавали водний розчин гідроксиду натрію (10 мас. %, 40 г, 99 ммоль). Перемішування продовжували протягом 60 хв. при 5-15°C і потім велику частину хлороформу видаляли на роторному випарнику. рН доводили до 2 додаванням 1М  $\text{HCl}$ , і тіон, що випав в осад, змішували з етилацетатом (150 мл). Органічну фазу промивали водою (25 мл), насиченим розчином  $\text{NaCl}$  (25 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали. Сирий продукт очищували флеш-хроматографією, елюючи градієнтом 0-20% етилацетат-гексан і одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді жовтувато-коричневої твердої речовини (6,2 г, 58%): т.пл. 72-76°C;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,40 (дд,  $J=9,2$ , 4,1 Гц, 1H), 7,04 (т,  $J=9,1$  Гц, 1H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -132,68; EI MS  $m/z$  248.

Методика синтезу 54: 4-бром-2,2,7-трифторбензо[d][1,3]діоксол



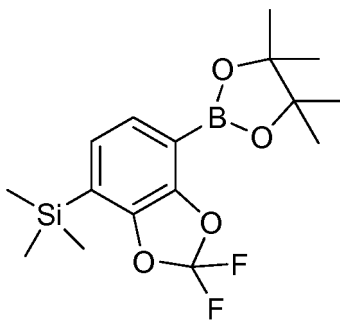
4-бром-7-фторбензо[d][1,3]діоксол-2-тіон (6,1 г, 25 ммоль) розчиняли в сухому дихлорметані (100 мл), охолоджували до -30 - 40°C і додавали гідрофторид піридину (70 мас. %, 35 г, 245 ммоль). При температурі -25 -35°C порціями додавали N-йодсукцинімід, давали суміші нагрітися до 20°C і перемішували протягом 2 год. Суміш темного кольору охолоджували до 0°C і при перемішуванні обробляли 15% розчином NaHSO<sub>3</sub> (30 мл). Через 20 хв. суміш розбавляли дихлорметаном (75 мл) і водою (200 мл) для розчинення твердих речовин. Органічні фази промивали насиченим розчином NaCl (25 мл) і висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Розчинник видаляли відгоном при атмосферному тиску через 450 мм колонку Vigreux. Продукт збирали при тиску 30-40 мм.рт.ст і температурі 80-90°C, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді прозорої рідини (3,0 г, 47%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,18 (дд, J=9,3, 4,2 Гц, 1H), 6,85 (т, J=9,3 Гц, 1H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -49,08, -136,17; EI MS m/z 254.

Методика синтезу 55: 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,7-трифторбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-1,3,2-діоксаборолан



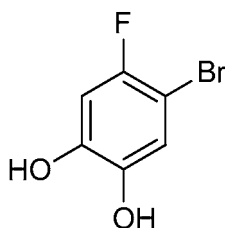
4-бром-2,2,7-трифторбензо[d][1,3]діоксол (2,0 г, 7,8 ммоль) розчиняли в сухому тетрагідрофурані (12 мл), охолоджували до -5°C і порціями додавали комплекс ізопропілмагній літій хлорид (1,3М, 6,3 мл, 8,2 ммоль). Суміш перемішували протягом 2 год. при 5-15°C, додавали 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (1,6 г, 8,4 ммоль) і перемішували протягом 2 год. при 10-20°C. Суміш обробляли насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl (5 мл), перемішували протягом 10 хв. і потім струшували з 1М HCl (10 мл) і етилацетатом (75 мл). Органічну фазу промивали насиченим розчином NaCl (10 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді білої твердої речовини (2,3 г, 98%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,41 (дд, J=8,7, 5,3 Гц, 1H), 6,88 (дд, J=9,5, 8,8 Гц, 1H), 1,36 (с, 12H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -49,07, -131,31; EI MS m/z 302.

Методика синтезу 56: (2,2-дифтор-7-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)бензо[d][1,3]діоксол-4-іл)триметилсилан



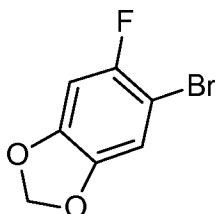
(2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)триметилсилан (5,0 г, 22 ммоль, отриманий, як описано в Goreska, Joanna; Leroux, Frederic; Schlosser, Manfred, European Journal of Organic Chemistry 2004, 1, 64-68) додавали до розчину втор-BuLi, що перемішується (1,4М; 10 мл, 14 ммоль), у сухому тетрагідрофурани (28 мл), охолоджену до -75°C. Через 2 год. при -75°C додавали 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (4,2 г, 23 ммоль) і перемішували суміш протягом 90 хв. при -75°C. Суміш обробляли насиченим розчином NH<sub>4</sub>Cl (5 мл) і нагрівали до 20°C. До суміші додавали воду (75 мл), підкисляли 6М HCl і екстрагували діетиловим ефіром (100 мл). Органічну фазу промивали насиченим розчином NaCl (15 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали, одержуючи зазначену в заголовку сполуку (чистотою приблизно 60%), яку використовували без подальшого очищення: <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,39 (д, J=7,5 Гц, 1H), 7,07 (д, J=7,5 Гц, 1H), 1,36 (с, 12H), 0,33 (с, 9H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -49,33; EI MS m/z 356.

Методика синтезу 57: 4-бром-5-фторбензол-1,2-діол



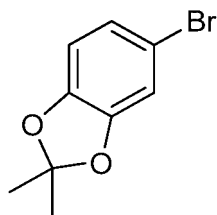
До CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 мл) у 50-мл круглодонній колбі додавали 4-бром-5-фтор-2-метоксифенол (2 г, 9,05 ммоль). Реакційну суміш охолоджували до 0°C на бані лід/вода. Повільно протягом 5 хвилин за допомогою шприца додавали трибромід бору (1,027 мл, 10,86 ммоль) і забирали баню лід/вода. Реакційній суміші давали нагрітися до кімнатної температури і перемішували протягом 18 год. Реакційну суміш поміщали на баню лід/вода і повільно за допомогою шприца додавали метанол (30 мл). Після видалення бані лід/вода реакційній суміші давали нагрітися до кімнатної температури. Реакційну суміш переносили в ділильну лійку, розбавляли етилацетатом (200 мл) і промивали водою (200 мл). Органічний шар висушували над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і фільтрували. Концентрування органічного розчину дозволило одержати 4-бром-5-фторбензол-1,2-діол у вигляді темно-коричневого масла (1,8 г, 96%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,03 (д, J=6,5 Гц, 1H), 6,72 (дд, J=8,3, 3,5 Гц, 1H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -115,91 (с); ESI MS m/z 207 ([M+H]<sup>+</sup>), 206 ([M-H]<sup>-</sup>).

Методика синтезу 58: 5-бром-6-фторбензо[d][1,3]діоксол



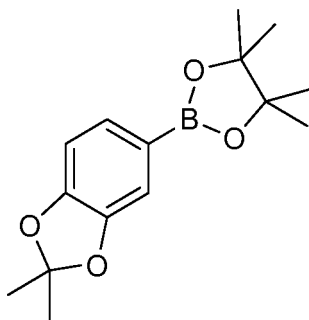
До N,N-диметилформаміду (25 мл) у 50 мл колбі додавали 4-бром-5-фторбензол-1,2-діол (2 г, 9,66 ммоль), карбонат цезію (4,72 г, 14,49 ммоль) і бромхлорметан (1,875 г, 14,49 ммоль). Реакційну суміш залишали перемішуватися при кімнатній температурі протягом 1 год. і потім нагрівали при зовнішній температурі 80°C протягом 3 год. Після охолодження реакційну суміш розбавляли Et<sub>2</sub>O (75 мл) і промивали водою (50 мл) і потім насиченим розчином NaCl (50 мл). Органічний шар висушували над MgSO<sub>4</sub> і фільтрували. Концентрування органічного розчину дозволило одержати 5-бром-6-фторбензо[d][1,3]діоксол у вигляді світло-жовтогарячої твердої речовини (1,8 г, 85%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,94 (д, J=5,9 Гц, 1H), 6,67 (д, J=7,9 Гц, 1H), 6,00 (с, 2H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -113,82 (с); ESI MS m/z 220 ([M+H]<sup>+</sup>), 218 ([M-H]<sup>-</sup>).

Методика синтезу 59: 5-бром-2,2-диметилбензо[d][1,3]діоксол



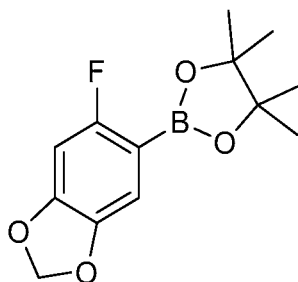
До бензолу (50 мл) у 250 мл круглодонній колбі додавали 4-бромбензол-1,2-діол (1 г, 5,29 ммоль), 2,2-диметоксипропан (2,204 г, 21,16 ммоль) і моногідрат п-толуолсульфонової кислоти (0,050 г, 0,265 ммоль). Колбу оснащували пасткою Діна-Старка і нагрівали до кипіння протягом 18 год. Після охолодження реакційну суміш переносили в ділильну лійку і промивали 2н розчином NaOH (100 мл) і насиченим розчином NaCl (100 мл). Органічний шар висушували MgSO<sub>4</sub>, фільтрували і концентрували, одержуючи 5-бром-2,2-диметилбензо[d][1,3]діоксол у вигляді темно-коричневого масла (767 мг, 63%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,91-6,85 (м, 2H), 6,62-6,57 (м, 1H), 1,66 (с, 6H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 146,81 (с), 144,25 (с), 123,64 (с), 121,02 (с), 112,05 (с), 109,40 (с), 108,46 (с), 25,83 (с); ESI MC m/z 230 ([M+H]<sup>+</sup>), 228 ([M-H]<sup>-</sup>).

Методика синтезу 60: 2-(2,2-диметилбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан



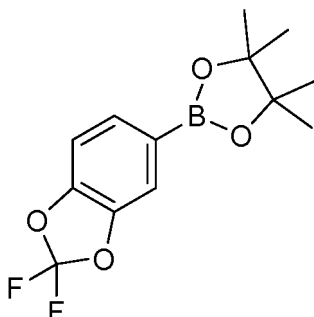
До ДМСО (10 мл) додавали ацетат калію (1,671 г, 17,03 ммоль), 4,4,4',4',5,5,5'-октаметил-2,2'-бі(1,3,2-діоксаборолан) (1,729 г, 6,81 ммоль), 5-бром-2,2-диметилбензо[d][1,3]діоксол (1,3 г, 5,68 ммоль) і PdCl<sub>2</sub>(dppf) (0,415 г, 0,568 ммоль). Реакційну суміш нагрівали при зовнішній температурі 80°C протягом 18 год. Після охолодження реакційну суміш виливали в крижану воду (50 мл). Суміш із крижаною водою переносили в ділильну лійку і здійснювали дві екстракції етилацетатом (50 мл). Органічні шари поєднували, висушували над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і фільтрували. Розчин концентрували на 5 г целіту®, використовуючи етилацетат як розчинник. Целіт, просочений продуктом, вивантажували на систему очищення Teledyne Isco і очищували хроматографією на силікагелі, використовуючи градієнт 0-30% етилацетат:гексан і одержуючи 2-(2,2-диметилбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан у вигляді червоної напівтвердої речовини (767 мг, 49%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,31 (дт, J=6,6, 3,3 Гц, 1H), 7,15 (с, 1H), 6,74 (д, J=7,7 Гц, 1H), 1,66 (с, 6H), 1,32 (с, 12H); <sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 129,21 (с), 113,78 (с), 108,15 (с), 83,59 (с), 25,86 (с), 24,82 (с); ESI MC m/z 277 ([M+H]<sup>+</sup>), 275 ([M-H]<sup>-</sup>).

Методика синтезу 61: 2-(6-фторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан



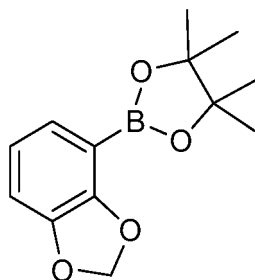
2-(6-фторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан одержували, як описано в методиці синтезу 60, з 5-бром-6-фторбензо[d][1,3]діоксолу у вигляді коричневого масла (74%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,08 (д,  $J=4,6$  Гц, 1H), 6,55 (т,  $J=6,4$  Гц, 1H), 5,97 (д,  $J=2,1$  Гц, 2H), 1,24 (с, 12H);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  131,70, 131,37, 128,34, 113,38, 101,93, 98,12, 97,80, 83,51, 24,80; ESI MS  $m/z$  267 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 265 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ ).

Методика синтезу 62: 2-(2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан



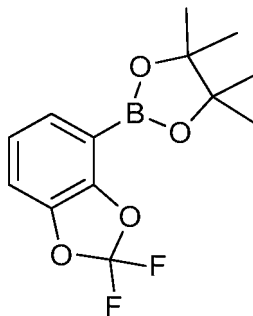
У висушену в печі тригорлу круглодонну колбу в атмосфері азоту додавали 5-бром-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол (2,516 г, 10,6 ммоль) і безводний тетрагідрофуран (26 мл). Розчин охолоджували до  $0^\circ\text{C}$ . Повільно додавали комплекс ізопропілмагній хлорид-хлорид літію (1,3М, 10 мл, 13,0 ммоль) і перемішували протягом 1 год. Додавали 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (2,2 мл, 10,62 ммоль) і перемішували реакційну суміш протягом 1 год. Реакційну суміш гасили насиченим водним розчином хлориду амонію і три рази екстрагували етилацетатом. Об'єднані органічні шари промивали насиченим розчином солі і висушували над безводним сульфатом магнію. Розчин фільтрували і концентрували, одержуючи 2-(2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан у вигляді жовтого масла (2,54 г, 84%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,56 (дд,  $J=8,0$ , 1,0 Гц, 1H), 7,47 (д,  $J=0,6$  Гц, 1H), 7,06 (дд,  $J=7,9$ , 0,4 Гц, 1H), 1,34 (с, 12H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -50,18; EIMS  $m/z$  284.

Методика синтезу 63: 2-(бензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан



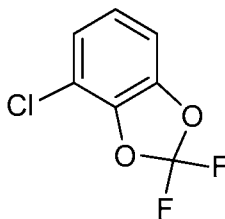
Бензо[d][1,3]діоксол (3,05 г, 25 ммоль) розчиняли в тетрагідрофурані (50 мл) і охолоджували до  $-108^\circ\text{C}$ , використовуючи баню тетрагідрофуран/рідкий азот. По краплях додавали втор-бутиллітій (1,4М в циклогексані, 19,64 мл, 27,5 ммоль), підтримуючи температуру нижче  $-100^\circ\text{C}$ . Потім реакційну суміш перемішували при температурах від  $-100^\circ\text{C}$  до  $-108^\circ\text{C}$  протягом 2 год., щоб гарантувати повне депротонування. Потім до реакційної суміші по краплях додавали 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (4,65 г, 25,00 ммоль), підтримуючи температуру нижче  $-100^\circ\text{C}$ . Потім давали реакційній суміші нагрітиса до кімнатної температури і розподіляли між діетиловим ефіром і водою. Органічну фазу екстрагували водою ще раз, водні фази поєднували і підкисляли  $\text{HCl}$  до pH 4. Продукт екстрагували діетиловим ефіром і органічною фазою висушували і концентрували у вакуумі. Продукт очищували флеш-хроматографією (сілікагель), одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді білої твердої речовини (2,14 г, 34,5%):  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,21 (дд,  $J=7,6$ , 1,4 Гц, 1H), 6,90 (дд,  $J=7,7$ , 1,5 Гц, 1H), 6,82 (т,  $J=7,6$  Гц, 1H), 6,02 (с, 2H), 1,36 (с, 12H); EI MS  $m/z$  248.

Методика синтезу 64: 2-(2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан



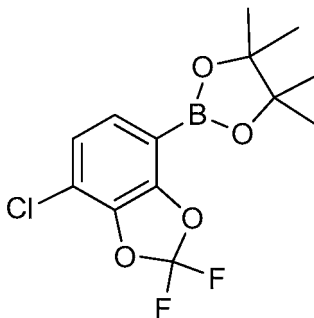
2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол (6 г, 38,0 ммоль) розчиняли в тетрагідрофурані (100 мл) і охолоджували до  $-75^{\circ}\text{C}$ . По краплях додавали втор-бутиллітій (1,4М в циклогексані, 29,8 мл, 41,7 ммоль), підтримуючи температуру нижче  $-65^{\circ}\text{C}$ . Потім реакційну суміш перемішували при  $-75^{\circ}\text{C}$  протягом 1 год., щоб домогтися повного депротонування. Потім до реакційної суміші по краплях додавали 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (7,06 г, 38,0 ммоль), підтримуючи температуру нижче  $-65^{\circ}\text{C}$ . Потім реакційній суміші давали нагрітися до кімнатної температури і залишали при кімнатній температурі на 2 год., після чого розподіляли між діетиловим ефіром і водою. Водну фазу підкисляли до pH 3 12н HCl. Продукт екстрагували діетиловим ефіром, органічну фазу висушували і концентрували у вакуумі, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді не зовсім білої речовини (7,06 г, 65,5%):  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,43 (дд,  $J=7,5$ , 1,5 Гц, 1H), 7,13 (дд,  $J=7,9$ , 1,5 Гц, 1H), 7,05 (т,  $J=7,7$  Гц, 1H), 1,37 (с, 12H); EI MC  $m/z$  284.

Методика синтезу 65: 4-хлор-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол



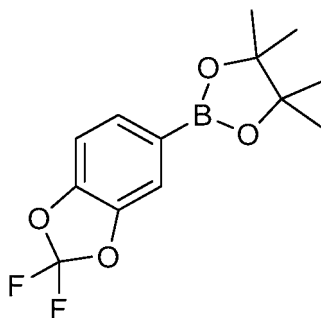
2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол (6,3 г, 39,8 ммоль) розчиняли в тетрагідрофурані (66 мл) і охолоджували до  $-78^{\circ}\text{C}$ . По краплях додавали н-бутиллітій (2,5М розчин у гексані; 16,74 мл, 41,8 ммоль), підтримуючи температуру нижче  $-70^{\circ}\text{C}$ . Потім реакційну суміш перемішували при  $-78^{\circ}\text{C}$  протягом 1 год., щоб домогтися повного депротонування. 1,2,2-трифтортрихлоретан (14,93 г, 80 ммоль) розчиняли в тетрагідрофурані (33 мл) і охолоджували до  $-65^{\circ}\text{C}$ . Похідне літію переносили по трубці в розчин 1,2,2-трифтортрихлоретану зі швидкістю, що дозволяла температурі при перемішуванні залишатися в межах від  $-60$  до  $-65^{\circ}\text{C}$ . Потім реакційній суміші давали нагрітися до кімнатної температури і розподіляли між діетиловим ефіром і водою. Органічну фазу концентрували і продукт швидко пропускали через 100 г силікагелю, використовуючи гексан як розчинник і одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді прозорого масла (5,74 г, 74,8%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,08 (дд,  $J=8,2$ , 1,4 Гц, 1H), 7,03 (т,  $J=8,0$  Гц, 1H), 6,97 (дд,  $J=7,9$ , 1,5 Гц, 1H); EIMS  $m/z$  192.

Методика синтезу 66: 2-(7-хлор-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан



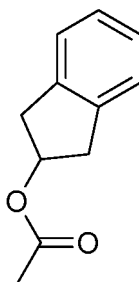
4-хлор-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол (3 г, 15,58 ммоль) розчиняли в тетрагідрофурані (50 мл) і охолоджували до -75°C. По краплях додавали н-бутиллітій (2,5М в гексані, 6,86 мл, 17,14 ммоль), підтримуючи температуру нижче -65°C. Потім реакційну суміш перемішували при -75°C протягом 1 год., щоб добитися повного депротонування. Потім до реакційної суміші по краплях додавали 2-ізопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (3,19 г, 17,14 ммоль), підтримуючи температуру нижче -65°C. Потім реакційній суміші давали нагрітися до кімнатної температури, додавали до діетилового ефіру (200 мл) і екстрагували водою (2×100 мл). Водні фази поєднували і підкисляли до pH 4 концентрованою HCl. Продукт екстрагували діетиловим ефіром, органічну фазу висушували і концентрували у вакуумі, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді не зовсім білої твердої речовини (3,82 г, 77%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,38 (д, J=8,4 Гц, 1H), 7,06 (д, J=8,4 Гц, 1H), 1,36 (с, 12H); EI MS m/z 318.

Методика синтезу 67: 2-(2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан



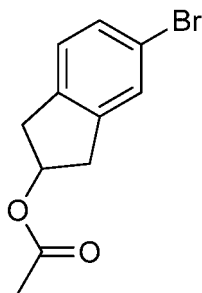
До розчину 5-бром-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксолу (1,5 г, 6,3 ммоль) в N,N-диметилформаміді (12,7 мл) додавали 4,4,4',4',5,5,5',5'-октаметил-2,2'бі(1,3,2-діоксаборолан) (1,6, 6,3 ммоль), ацетат калію (1,9 г, 19,0 ммоль) і 1,1'-біс(дифенілфосфіно)фероцендихлорпаладій (II) (0,3 г, 0,32 ммоль). Реакційну суміш нагрівали при 80°C протягом 18 год., потім реакційну суміш розбавляли Et<sub>2</sub>O і промивали водою. Органічні шари відокремлювали, висушували Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фільтрували, концентрували у вакуумі й очищували хроматографією на силікагелі, елюючи 0-100% ацетоном у гексані, і одержували коричневе масло (0,9 г, 50%): <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 7,55 (д, J=8,0 Гц, 1H), 7,53 (с, 1H), 7,43 (д, J=8,0 Гц, 1H), 1,30 (с, 12H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>) δ -49,26 (с); EI MS m/z 284.

Методика синтезу 68: 2,3-дигідро-1H-інден-2-іл ацетат



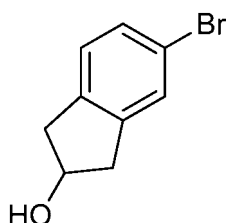
Ацетилхлорид (87,86 г, 1119,40 ммоль) по краплях додавали до 2,3-дигідро-1H-інден-2-олу (15 г, 111,94 ммоль) в атмосфері азоту при 0°C. Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 16 год. Надлишок ацетилхлориду відганяли при зниженому тиску. Залишок розбавляли етилацетатом (450 мл), промивали насиченим водним розчином NaHCO<sub>3</sub> (3x50 мл), насиченим розчином солі (30 мл), висушували над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і концентрували при зниженому тиску, одержуючи зазначену в заголовку сполуку (16,2 г, 82%), що використовували в наступній стадії без додаткового очищення.

Методика синтезу 69: 5-бром-2,3-дигідро-1H-інден-2-іл ацетат



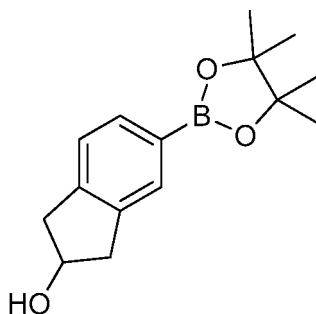
До розчину 2,3-дигідро-1H-інден-2-іл ацетату (16 г, 90,09 ммоль) у сухому ДМФА (160 мл), охолодженого до 0°C, порціями додавали N-бромсукцинімід (17,8 г, 99,09 ммоль) і суміш перемішували протягом 48 год. при кімнатній температурі. Потім реакційну суміш розбавляли етилацетатом (450 мл), промивали крижаною водою (4×50 мл) і насиченим розчином солі (100 мл), висушували над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і концентрували при зниженому тиску. Залишок очищували колонковою хроматографією, використовуючи як елюент суміш етилацетат/гексан (силікагель, 100-200 меш), і одержуючи зазначену в заголовку сполуку (9,8 г, 42%).

Методика синтезу 70: 5-бром-2,3-дигідро-1H-інден-2-ол



До розчину 5-бром-2,3-дигідро-1H-інден-2-іл ацетату (9 г, 35,43 ммоль) у ТГФ (100 мл), охолодженого до 0°C, по краплях додавали розчин NaOH (2,12 г, 53,15 ммоль) у воді (25 мл). Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 16 год. Після цього реакційну суміш концентрували, нейтралізовували 6н розчином HCl і екстрагували етилацетатом (2×50 мл). Об'єднані органічні солі промивали насиченим розчином солі (50 мл), висушували над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і концентрували при зниженому тиску. Залишок очищували колонковою хроматографією (етилацетат/гексан, силікагель 100-200 меш), одержуючи зазначену в заголовку сполуку (4,5 г, 56%).

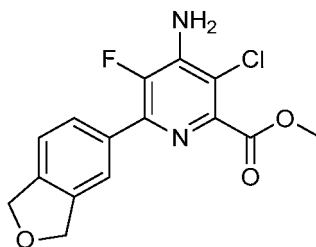
Методика синтезу 71: 5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)-2,3-дигідро-1H-інден-2-ол



До розчину 5-бром-2,3-дигідро-1H-інден-2-олу (4,5 г, 21,22 ммоль) у діоксані (54 мл) додавали біс(пінаколато)диборон (6,44 г, 25,47 ммоль) і ацетат калію (8,3 г, 84,90 ммоль). Реакційну суміш продували аргоном протягом 20 хв. і потім додавали Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (0,755 г, 1,061 ммоль). Реакційну суміш перемішували при 110°C протягом 4 год., потім давали охолонути до кімнатної температури, фільтрували через невеликий шар целіту® і промивали етилацетатом (100 мл). Фільтрат концентрували при зниженому тиску. Залишок очищували колонковою хроматографією (етилацетат/гексан, силікагель 100-200 меш), одержуючи зазначену в заголовку сполуку (3,8 г, 69%).

## Синтез сполук формули (I)

Приклад 1: метил 4-аміно-3-хлор-6-(1,3-дигідробензофуран-5-іл)-5-фторпіколінат



5

Трет-бутил нітрит (1,3 мл, 11 ммоль, 1,5 екв.) при перемішуванні додавали до розчину ангідриду пероксибензойної кислоти (36 мг, 0,15 ммоль, 0,02 екв.), диборон біс(пінаколового) ефіру (1,9 г, 7,4 ммоль, 1,0 екв.) і 1,3-дигідроізобензофуран-5-аміну (1,0 г, 7,4 ммоль, 1,0 екв.) в ацетонітрилі (25 мл) при 23°C. Отриманий гомогенний жовтогарячий/коричневий розчин

10

перемішували при 23°C протягом 3 год. Додавали активоване вугілля і чорну суміш піддавали фільтруванню під дією сили ваги і концентрували на роторному випарнику, одержуючи 1,9 г темно-коричневого масла, що за результатами спектроскопії  $^1\text{H}$  ЯМР містило 2-(1,3-дигідроізобензофуран-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан приблизно 30% чистоти. До неочищеного 2-(1,3-дигідроізобензофуран-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолану (орієнтована кількість - 570 мг, 2,3 ммоль, 1,1 екв.) додавали метил 4-аміно-3,6-дихлор-5-фторпіколінат (500 мг, 2,1 ммоль, 1,0 екв.), дихлор[біс(трифенілфосфіно)]паладій (II) (150 мг, 0,21 ммоль, 0,10 екв.) і карбонат натрію (240 мг, 2,3 ммоль, 1,1 екв.) і потім суміш 1:1 вода:ацетонітрил (7,0 мл) при 23°C. Отриману темно-жовтогарячу/коричневу суміш нагрівали до 85°C і перемішували протягом 4 год. Охолоджену реакційну суміш розбавляли водою (150 мл) і екстрагували дихлорметаном (4×70 мл). Об'єднані органічні шари висушували (сульфат магнію), фільтрували під дією сили ваги і концентрували на роторному випарнику. Залишок очищували колонковою хроматографією на оберненій фазі (градієнт 5% ацетонітрилу - 100% ацетонітрилу), одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді жовтогарячого порошку (150 мг, 22%): т.пл. 153-156°C; ІЧ (плівка чистої речовини) 3468 (середній), 3334 (сильний), 3205 (середній), 2952 (середній), 2856 (середній), 1735 (сильний), 1623 (сильний), 1579 (слабкий)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,81-7,86 (м, 2H), 7,33 (д,  $J=8$  Гц, 1H), 5,16 (уш.д,  $J=4$  Гц, 1H), 4,89 (уш.с, 2H), 3,97 (с, 3H); ESIMC  $m/z$  323  $[(M+H)^+]$ .

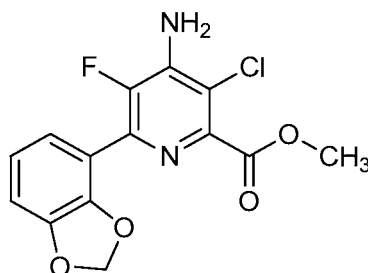
15

20

25

Приклад 2 (реакція сполучення 1): метил 4-аміно-6-(бензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-3-хлор-5-фторпіколінат

30



Метил 4-аміно-3,6-дихлор-5-фторпіколінат (1,5 г, 6,28 ммоль), 2-(бензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (2,024 г, 8,16 ммоль), фторид калію (0,875 г, 15,06 ммоль; примітка - в аналогічних прикладах використовувався фторид цезію) і хлорид біс(трифенілфосфіно)паладію (II) (0,440 г, 0,628 ммоль) змішували в ацетонітрилі (13 мл) і воді (4,5 мл). Реакційну суміш піддавали впливу мікрохвильового випромінювання при 110°C у щільно закритій посудині протягом 20 хв., стежачи за температурою в бічній частині посудини за допомогою зовнішнього ІЧ-сенсора. Охолоджену реакційну суміш розподіляли між етилацетатом і водою. Органічну фазу висушували і концентрували на 1,2 г силікагелі. Суміш наносили на верхню частину колонки із силікагелем і елюювали продукт градієнтною системою розчинників 7-60% гексан/етилацетат, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді

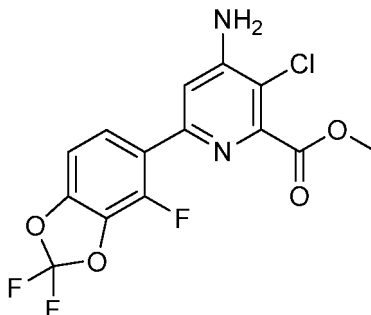
35

40

твердої білої речовини (1,4 г, 68,7%): т.пл. 146-148°C  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,16-7,09 (м, 1H), 6,98-6,85 (м, 2H), 6,01 (с, 2H), 4,91 (уш.с, 2H), 3,98 (с, 3H); ESIMC  $m/z$  325  $[(M+H)^+]$ .

Методика синтезу, використана в цьому прикладі, позначена в таблиці 2, як "реакція сполучення 1".

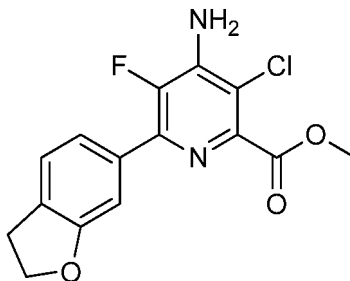
5 Приклад 3 (реакція сполучення 2): метил 4-аміно-3-хлор-6-(2,2,4-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)піколінат



10 Метил 4-ацетамідо-3,6-дихлорпіколінат (600 мг, 2,3 ммоль), фторид цезію (690 мг, 4,5 ммоль), 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,4-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан (980 мг, 3,0 ммоль) і хлорид біс(трифенілфосфін)паладію(II) (110 мг, 0,16 ммоль) змішували в комбінованому розчиннику 1:1 ацетонітрил-вода (6 мл) і нагрівали при 115°C протягом 30 хв. за допомогою мікрохвильового випромінювання (Biotage Initiator), стежачи за температурою бічної частини посудини за допомогою зовнішнього ІЧ-сенсора. Суміш струшували з водою (10 мл) і етилацетатом (25 мл). Органічну фазу промивали насиченим розчином  $\text{NaCl}$  (5 мл), висушували над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і упарювали. Залишок очищували хроматографією на оксиді кремнію, елюючи градієнтом 5-30% етилацетат-гексан і одержуючи тверду речовину, що потім очищували високоефективною рідинною хроматографією на оберненій фазі, елюючи сумішшю 70/30/0,10 об'єм/об'єм/об'єм ацетонітрил/вода/оцтова кислота, і одержуючи 250 мг аміду. Отриманий продукт розчиняли в метанолі (10 мл), обережно обробляли ацетилхлоридом (2 мл) і нагрівали до кипіння зі зворотним холодильником протягом 1 год. Після охолодження леткі компоненти видаляли у вакуумі і залишок перемішували з етилацетатом (15 мл) і насиченим розчином  $\text{NaHCO}_3$  (5 мл) протягом 15 хв. Органічну фазу промивали насиченим розчином  $\text{NaCl}$  95 мл), висушували над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і упарювали у вакуумі, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді твердої білої речовини (195 мг, 24%): т.пл. 153-155°C;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,77 (дд,  $J=8,6, 7,1$  Гц, 1H), 7,14 (д,  $J=1,9$  Гц, 1H), 6,97 (дд,  $J=8,6, 0,9$  Гц, 1H), 4,87 (с, 2H), 4,00 (с, 3H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -49,37 (с), -138,91 (с); ESI MC  $m/z$  361  $[(M+H)^+]$ , 359  $[(M-H)^-]$ .

25 Методика синтезу, використана в цьому прикладі, позначена в таблиці 2, як "реакція сполучення 2".

30 Приклад 4 (реакція сполучення 3): метил 4-аміно-3-хлор-6-(2,3-дигідробензофуран-6-іл)-5-фторпіколінат

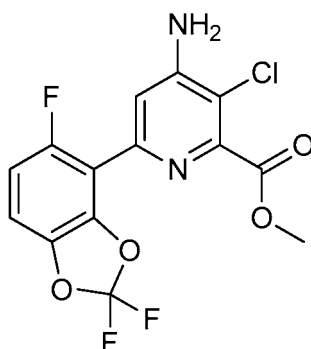


35 3,3',3"-фосфінтриілтрибензолсульфонат (0,209 г, 0,418 ммоль), фторид калію (0,365 г, 6,28 ммоль), метил 4-аміно-3-хлор-6-(2,3-дигідробензофуран-6-іл)-5-фторпіколінат, діацетоксипаладій (0,047 г, 0,209 ммоль) і 2-(2,3-дигідробензофуран-6-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан (0,541 г, 2,196 ммоль) змішували в 5-мл мікрохвильовій посудині. Змішували воду (3 частини, об'єм: 3 мл) і ацетонітрил (1 частина, об'єм: 1 мл) і додавали в мікрохвильову посудину. Реакційну посудину щільно закривали і поміщали в

мікрохвильовий реактор Biotage Initiator на 6 хв. при температурі 150°C, причому стежили за температурою бічної частини посудини за допомогою зовнішнього ІЧ-сенсора. Після охолодження продукт осаджувався у вигляді твердої речовини. Додатковий матеріал був присутній в ацетонітрильній суміші. Розчинники вимивали водою і висушували, одержуючи метил 4-аміно-3-хлор-6-(2,3-дигідробензофуран-6-іл)-5-фторпіколінат у вигляді білої твердої речовини (250 мг, 37%): т.пл. 150-154°C;  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,42 (дт,  $J=7,7, 1,6$  Гц, 1H), 7,33 (с, 1H), 7,28 (с, 1H), 4,88 (с, 2H), 4,62 (кв.,  $J=8,4$  Гц, 2H), 3,98 (д,  $J=3,0$  Гц, 3H), 3,31-3,18 (м, 2H);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (101 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164,99, 160,32, 147,23, 144,65, 140,38, 140,24, 134,32, 134,26, 128,69, 124,76, 121,43, 121,37, 114,64, 109,71, 109,65, 71,39, 52,90, 29,69; ESI MC  $m/z$  233 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 231 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ ).

Методика синтезу, використана в цьому прикладі, позначена в таблиці 2, як "реакція сполучення 3".

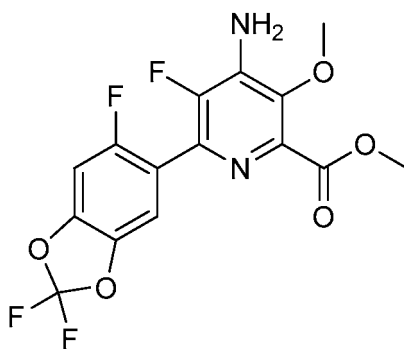
Приклад 5 (реакція сполучення 4): метил 4-аміно-3-хлор-6-(2,2,5-трифторбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)піколінат



Метил 4-ацетамідо-3-хлор-6-(триметилстаніл)піколінат (710 мг, 1,8 ммоль) і 2,2,5-трифтор-4-йодбензо[d][1,3]діоксол (500 мг, 1,7 ммоль) змішували в сухому N,N-диметилформаміді (7 мл) і витісняли повітря потоком азоту протягом 25 хв. Додавали хлорид біс(трифенілфосфін)паладію (II) (120 мг, 0,17 ммоль) і йодид міді (I) (32 мг, 0,17 ммоль) і суміш нагрівали до 80°C протягом 5 год. Отриману суміш поєднували з етилацетатом (30 мл) і водою (15 мл), відокремлювали органічну фазу і промивали її водою (10 мл), насиченим розчином NaCl (10 мл), висушували й упарювали. Залишок очищували хроматографією на оксиді кремнію градієнтом 0-50% етилацетат-гексан, одержуючи 115 мг амідного інтермедіату. Отриманий продукт розчиняли в метанолі (25 мл), обробляли ацетилхлоридом (3-4 мл) і нагрівали до 60°C протягом 2 год. Леткі речовини видаляли у вакуумі і залишок перемішували з насиченим розчином  $\text{NaHCO}_3$  (10 мл) і етилацетатом (20 мл) протягом 30 хв. Органічну фазу відокремлювали, промивали насиченим розчином NaCl (5 мл), висушували ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) і упарювали, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді твердої білої речовини (130 мг, 20%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  7,52 (дд,  $J=8,9, 4,0$  Гц, 1H), 7,22 (дд,  $J=11,0, 9,0$  Гц, 1H), 7,06 (д,  $J=1,4$  Гц, 1H), 6,99 (с, 2H), 3,88 (с, 3H);  $^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  -48,09, -121,60; ESI MC  $m/z$  361 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 359 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ ).

Методика синтезу, використана в цьому прикладі, позначена в таблиці 2, як "реакція сполучення 4".

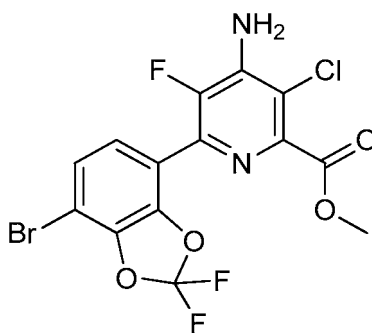
Приклад 6 (реакція сполучення 5): метил 4-аміно-5-фтор-3-метокси-6-(2,2,6-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)піколінат



До суміші метил 4-аміно-6-хлор-5-фтор-3-метоксипіколіна-  
 5 (300 мг, 1,279 ммоль) в ацетонітрилі (1 мл) і воді (3 мл) додавали фторид калію (149 мг, 2,56 ммоль), ацетат паладію (II) (28,7 мг, 0,128 ммоль) і тетрагідрат натрієвої солі тріс(3-сульфوناتофеніл)фосфіну (150 мг, 0,256 ммоль). Потім реакційну суміш нагрівали при 120°C протягом 20 хв. у мікрохвильовому реакторі. Після цього охолоджену реакційну суміш розбавляли дихлорметаном і промивали водою. Розділяли фази й органічну фазу концентрували. Залишок очищували хроматографією на оберненій фазі (100g C18), елюючи сумішшю ацетонітрил-вода 50/50 (0,1% трифтороцтової кислоти), одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді не зовсім білої твердої речовини (251 мг, 52,5%).

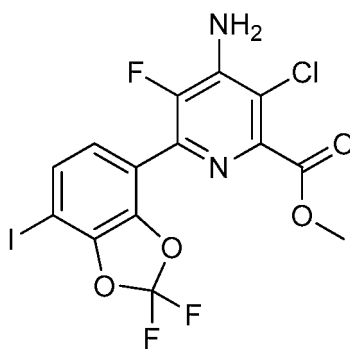
Методика синтезу, використана в цьому прикладі, позначена в таблиці 2, як "реакція сполучення 5".

Приклад 7: метил 4-аміно-6-(7-бром-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-3-хлор-5-фторпіколінат



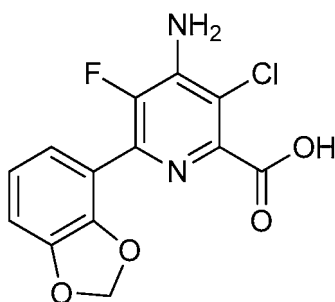
Метил 4-аміно-3-хлор-6-(2,2-дифтор-7-(триметилсиліл)бензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-5-фторпіколінат (400 мг, 0,92 ммоль) перемішували в 1,2-дихлоретані (5 мл), обробляли бромом (1,0 г, 6,5 ммоль) і перемішували при 20-25°C протягом 4 год. Розчин перемішували з 10% розчином NaHSO<sub>3</sub> (30 мл) і екстрагували етилацетатом (35 мл). Органічну фазу промивали насиченим розчином NaCl (5 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді білої твердої речовини (370 мг, 92%): т.пл. 168-170°C; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,35 (м, 1H), 5,02 (с, 1H), 3,99 (з, 3H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -49,23, -137,58; ESI MS m/z 439 ([M+H]<sup>+</sup>), 437 ([M-H]<sup>-</sup>).

Приклад 8: метил 4-аміно-3-хлор-6-(2,2-дифтор-7-йодбензо-[d][1,3]діоксол-4-іл)-5-фторпіколінат



Метил 4-аміно-3-хлор-6-(2,2-дифтор-7-(триметилсиліл)бензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-5-фторпіколінат (400 мг, 0,92 ммоль) у 1,2-дихлоретані (5 мл) обробляли монохлоридом йоду (900 мг, 5,5 ммоль) і перемішували протягом 20 год. при 20°C. Суміш поєднували з 10 мас. % розчином NaHSO<sub>3</sub> (30 мл) і етилацетатом (30 мл). Водну фазу екстрагували етилацетатом (15 мл) і об'єднані органічні фази промивали насиченим розчином NaCl (10 мл), висушували (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і упарювали, одержуючи зазначену в заголовку сполуку у вигляді білої твердої речовини (430 мг, 96%): т.пл. 156-159°C; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,50 (д, J=8,6 Гц, 1H), 7,23 (д, J=8,6 Гц, 1H), 5,02 (с, 2H), 3,99 (с, 3H); <sup>19</sup>F ЯМР (376 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ -49,22, -137,49; ESI MS m/z 487 ([M+H]<sup>+</sup>), 485 ([M-H]<sup>-</sup>).

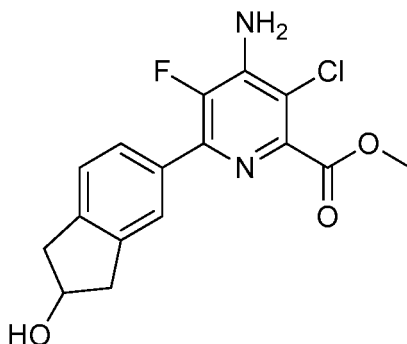
Приклад 9 (гідроліз): 4-аміно-6-(бензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-3-хлор-5-фторпіколінова кислота



5 У реакційну посудину, що містить метил 4-аміно-6-(бензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-3-хлор-5-фторпіколінат (0,150 г, 0,462 ммоль), додавали метанол (9,24 мл) і 2н гідроксид натрію (0,924 мл, 1,848 ммоль). Реакційну суміш перемішували протягом ночі при кімнатній температурі, нейтралізовували до рН 3 2н HCl і концентрували в потоці азоту. Осад, що утворився, відокремлювали фільтруванням, промивали водою і висушували, одержуючи зазначену в  
10 заголовку сполуку у вигляді білої твердої речовини (0,107 г, 74,6%): т.пл. 171-173°C; <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ 7,08-7,00 (м, 2H), 6,99-6,93 (м, 2H), 6,93 (уш.с, 2H), 6,06 (с, 2H); ESI MS m/z 311,2 ([M+H]<sup>+</sup>), 309,1 ([M-H]<sup>-</sup>).

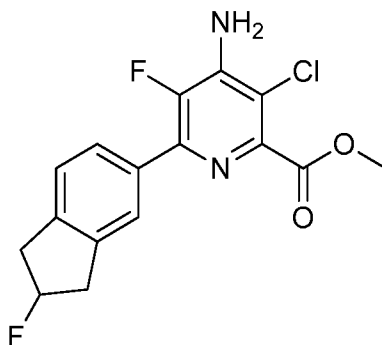
Методика синтезу, використана в цьому прикладі, позначена в таблиці 2, як "гідроліз".

15 Приклад 10: одержання метил 4-аміно-3-хлор-5-фтор-6-(2-гідрокси-2,3-дигідро-1H-інден-5-іл)піколінату



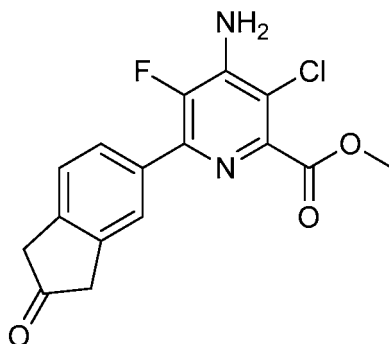
20 Суміш 5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)-2,3-дигідро-1H-інден-2-ол (3,8 г, 14,61 ммоль), вихідна сполука Head B (3,4 г, 14,61 ммоль) і фторид цезію (CsF, 4,44 г, 29,23 ммоль) у суміші розчинників ацетонітрил/вода (75 мл:25 мл) продували аргонном протягом 20 хв. і потім додавали Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,0 г, 1,46 ммоль). Реакційну суміш перемішували при 110°C протягом 2 год., потім охолоджували до кімнатної температури, фільтрували через невеликий шар целіту® і промивали етилацетатом (100 мл). Фільтрат концентрували при зниженому тиску. Залишок  
25 очищували колонковою хроматографією (етилацетат/гексан і силікагель 100-200 меш), одержуючи зазначену в заголовку сполуку (1,8 г, 36%).

Приклад 11: одержання метил 4-аміно-3-хлор-5-фтор-6-(2-фтор-2,3-дигідро-1H-інден-5-іл)піколінату



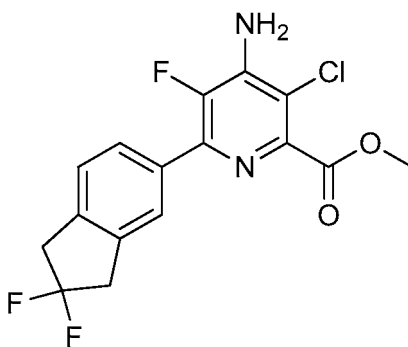
До охолодженого до  $-78^{\circ}\text{C}$  розчину метил 4-аміно-3-хлор-5-фтор-6-(2-гідрокси-2,3-дигідро-1H-інден-5-іл)піколінату (0,5 г, 1,48 ммоль) у дихлорметані (15 мл) додавали Deохо-Fluor<sup>®</sup> (1,9 г, 8,92 ммоль). Реакційній суміші давали нагрітися до кімнатної температури і перемішували протягом 16 год. Потім суміш розбавляли дихлорметаном (15 мл), промивали холодним насиченим розчином  $\text{NaHCO}_3$  ( $2 \times 10$  мл), насиченим розчином солі (10 мл), висушували над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і концентрували при зниженому тиску. Залишок очищували колонковою хроматографією (етилацетат/гексан і силікагель 230-400 меш), одержуючи зазначену в заголовку сполуку (0,145 г, 28%):  $^1\text{H}$  ЯМР (300 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ )  $\delta$  7,71 (с, 1H), 7,64 (д,  $J=8,1$  Гц, 1H), 7,41 (д,  $J=7,8$  Гц, 1H), 6,92 (с, 2H), 5,64-5,45 (м, 1H), 3,88 (с, 3 H), 3,39-3,09 (м, 4H); ESI MC  $m/z$  339 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

Приклад 12: одержання метил 4-аміно-3-хлор-5-фтор-6-(2-оксо-2,3-дигідро-1H-інден-5-іл)піколінату



До охолодженого до  $0^{\circ}\text{C}$  розчину метил 4-аміно-3-хлор-5-фтор-6-(2-гідрокси-2,3-дигідро-1H-інден-5-іл)піколінату (1,0 г, 2,97 ммоль) у дихлорметані (25 мл) додавали хлорхромат піридинію (1,27 г, 5,95 ммоль). Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 6 год., фільтрували через невеликий шар целіту<sup>®</sup> і промивали дихлорметаном (50 мл). Фільтрат висушували над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і концентрували при зниженому тиску. Залишок очищували колонковою хроматографією (етилацетат/гексан і силікагель 100-200 меш), одержуючи зазначену в заголовку сполуку (0,5 г, 56%): ESI MC  $m/z$  335 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

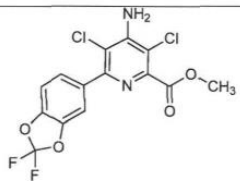
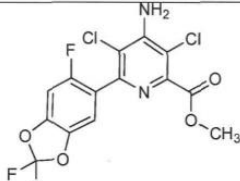
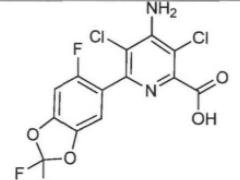
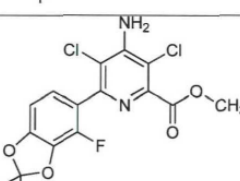
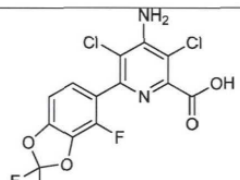

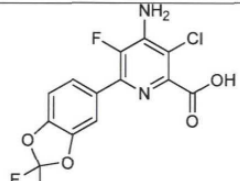
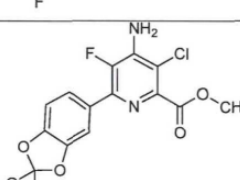
Приклад 13: одержання метил 4-аміно-3-хлор-6-(2,2-дифтор-2,3-дигідро-1H-інден-5-іл)-5-фторпіколінату

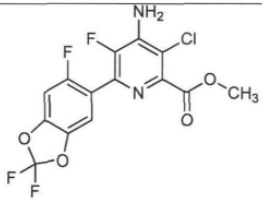
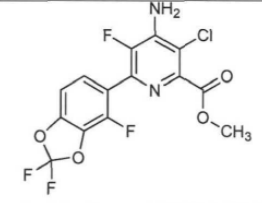
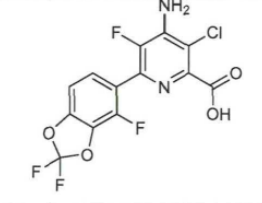
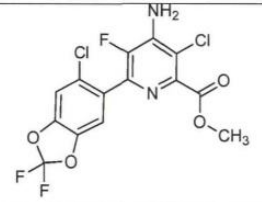
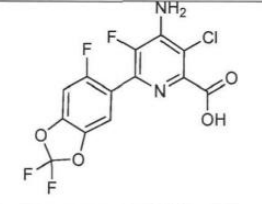
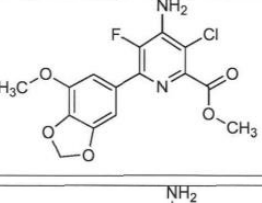
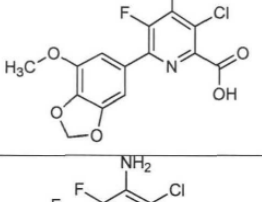
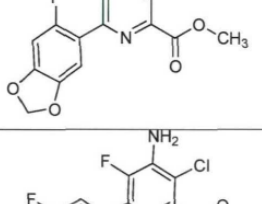
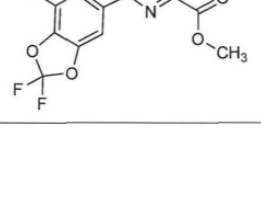


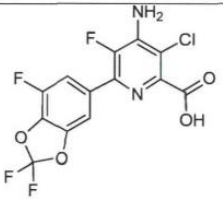
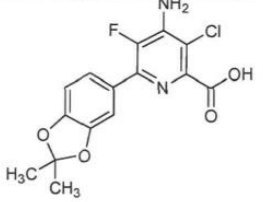
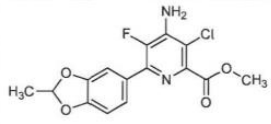
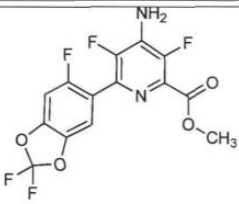
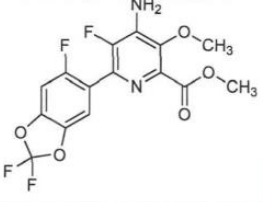
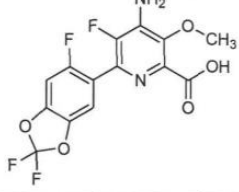
До охолодженого до  $-78^{\circ}\text{C}$  розчину метил 4-аміно-3-хлор-5-фтор-6-(2-оксо-2,3-дигідро-1H-інден-5-іл)піколінату (0,5 г, 1,497 ммоль) у дихлорметані (50 мл) додавали трифторид діетиламіносірки (DAST; 1,4 г, 8,98 ммоль). Реакційну суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 16 год. Потім суміш розбавляли дихлорметаном (50 мл), промивали крижаним насиченим розчином  $\text{NaHCO}_3$  ( $2 \times 10$  мл), насиченим розчином солі, висушували над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і концентрували при зниженому тиску. Залишок очищували колонковою хроматографією (етилацетат/гексан і силікагель 100-200 меш), одержуючи зазначену в заголовку сполуку (0,105 г, 18%):  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{DMCO-d}_6$ )  $\delta$  7,77 (д,  $J=6$  Гц, 2H), 7,31 (д,  $J=8,4$  Гц, 1H), 4,89 (с, 2H), 3,98 (с, 3H), 3,52-3,43 (м, 4H); ESI MC  $m/z$  357 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

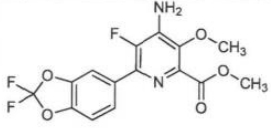
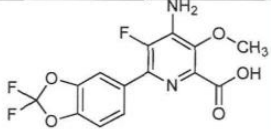
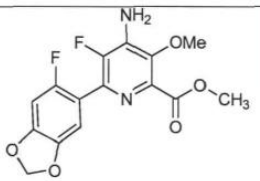
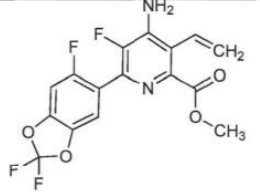
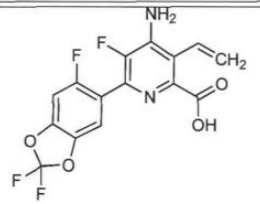

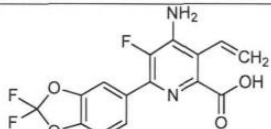
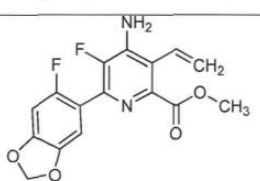
Таблиця 2

Номер, структура, методика отримання і зовнішній вигляд сполуки

| № спол. | Структура   | Зовнішн. вигляд                | Отримано згідно з прикладом | Попередник(и)   |
|---------|---|--------------------------------|-----------------------------|---|
| 1       |    | Не зовсім біла тверда речовина | Реакція сполучення 1        | Head H; 2-(2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан        |
| 2       |    | Біла тверда речовина           | Реакція сполучення 1        | Head H;<br>4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,6-трифтор-1,3-бензодіоксол-5-іл)- 1,3,2-діоксаборолан    |
| 3       |    | Смола                          | Гідроліз                    | Сполука 2   |
| 4       |   | Біла тверда речовина           | Реакція сполучення 1        | Head H;<br>4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,4-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)- 1,3,2-діоксаборолан |
| 5       |  | Біла тверда речовина           | Гідроліз                    | Сполука 4   |
| 6       |  | Біла тверда речовина           | Реакція сполучення 1        | Head B; (2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)боронова кислота                                 |
| 7       |  | Біла тверда речовина           | Гідроліз                    | Сполука 6   |
| 8       |  | Жовта напівтверда речовина     | Реакція сполучення 3        | Head B; 2-(2,2-диметилбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан       |

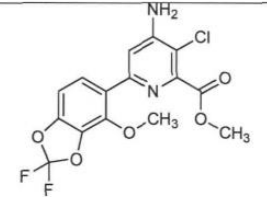
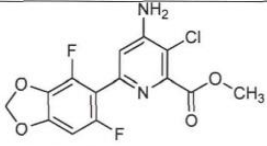
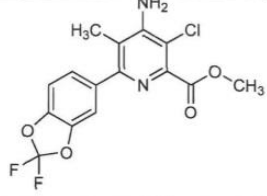
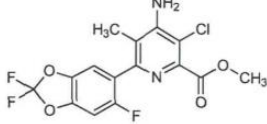
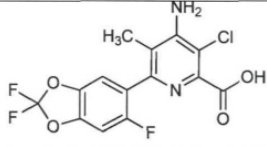
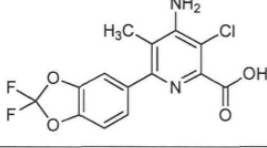
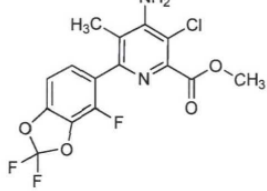
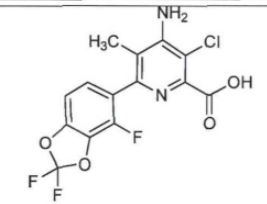
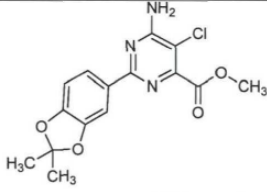
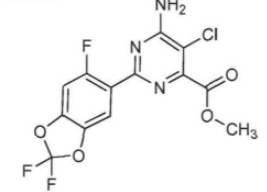
|    |   |                                 |                      |  |
|----|---|---------------------------------|----------------------|--|
| 9  |    | Біла тверда речовина            | Реакція сполучення 1 | Head B; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,6-трифторбензо[d] [1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан |
| 10 |    | Біла тверда речовина            | Реакція сполучення 1 | Head B; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,4-трифтор-1,3-бензодіоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан     |
| 11 |    | Біла тверда речовина            | Гідроліз             | Сполука 10   |
| 12 |   | Біла тверда речовина            | Реакція сполучення 1 | Head B; 2-(6-хлор-2,2-дифтор-1,3-бензодіоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан |
| 13 |  | Біла тверда речовина            | Гідроліз             | Сполука 9  |
| 14 |  | Біла тверда речовина            | Реакція сполучення 1 | Head B; 2-(7-метокси-1,3-бензодіоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан         |
| 15 |  | Біла тверда речовина            | Гідроліз             | Сполука 14   |
| 16 |  | Жовто-коричнева тверда речовина | Реакція сполучення 3 | Head B; 2-(6-фторбензо[d] [1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан        |
| 17 |  | Біла тверда речовина            | Реакція сполучення 1 | Head B; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,7-трифтор-1,3-бензодіоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан     |

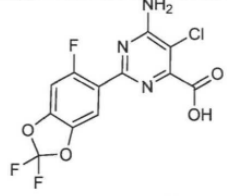
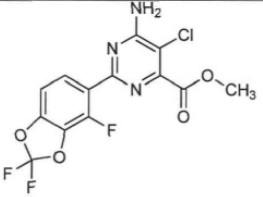
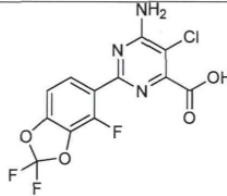
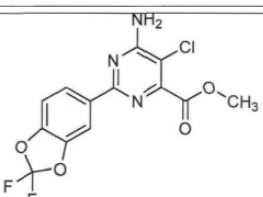
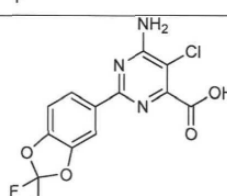
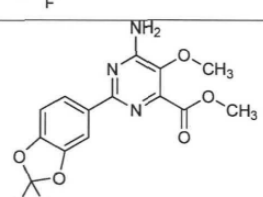
|    |   |                                 |                      |   |
|----|---|---------------------------------|----------------------|---|
| 18 |    | Біла тверда речовина            | Гідроліз             | Сполука 17  |
| 19 |    | Коричнева тверда речовина       | Гідроліз             | Сполука 8   |
| 20 |    | Біла тверда речовина            | Реакція сполучення 1 | Head B; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2-метилбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан       |
| 21 |    | Біла тверда речовина            | Реакція сполучення 1 | Head O; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,6-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан |
| 22 |   | Жовто-коричнева тверда речовина | Реакція сполучення 5 | Head F; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,6-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан |
| 23 |  | Жовто-коричнева тверда речовина | Гідроліз             | Сполука 22  |

|    |   |  |                         |   |
|----|---|--|-------------------------|---|
| 24 |    | Не зовсім біла<br>тверда речовина      | Реакція<br>сполучення 1 | Head F; 2-(2,2-дифторбензо[d] [1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан |
| 25 |    | Жовто-<br>коричнева<br>тверда речовина | Гідроліз                | Сполука 24  |
| 26 |    | Жовто-<br>коричнева<br>тверда речовина | Реакція<br>сполучення 3 | Head F; 2-(6-фторбензо[d] [1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан     |
| 27 |    | Жовто-<br>коричнева<br>тверда речовина | Реакція<br>сполучення 1 | Head G; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,6-трифтор-1,3-бензодіоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан  |
| 28 |   | Біла тверда<br>речовина                | Гідроліз                | Сполука 27  |
| 29 |  | Не зовсім біла<br>тверда речовина      | Реакція<br>сполучення 1 | Head G; 2-(2,2-дифторбензо[d] [1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан |
| 30 |  | Коричнєве масло                        | Гідроліз                | Сполука 29  |
| 31 |  | Жовто-<br>коричнева<br>тверда речовина | Реакція<br>сполучення 3 | Head G; 2-(6-фторбензо[d] [1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан     |

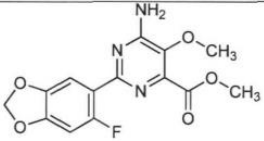
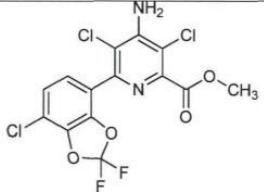
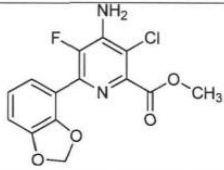
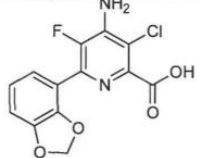
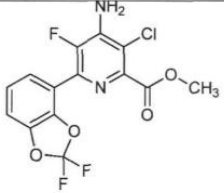

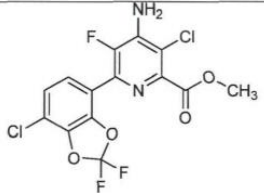
|    |  |                          |                      |   |
|----|--|--------------------------|----------------------|---|
| 32 |  | Оранжева тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head L; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,6-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан     |
| 33 |  | Біла тверда речовина     | Реакція сполучення 1 | Head M; 2-(4-хлор-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан |
| 34 |  | Біла тверда речовина     | Гідроліз             | Сполука 33  |
| 35 |  | Біла тверда речовина     | Реакція сполучення 1 | Head M; 2-(2,2-дифтор-4-метил-1,3-бензодіоксол-5-іл)5,5-диметил-1,3,2-діоксаборинан           |
| 36 |  | Біла тверда речовина     | Гідроліз             | Сполука 35  |
| 37 |  | Біла тверда речовина     | Реакція сполучення 2 | Як описано в тексті   |

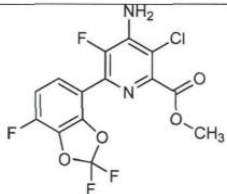
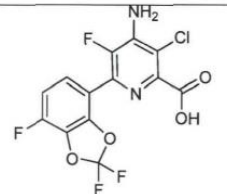
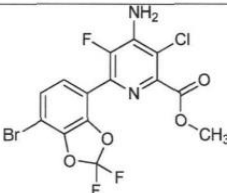
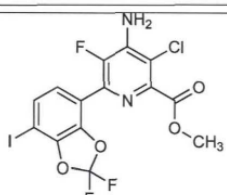
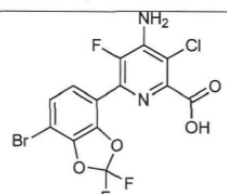
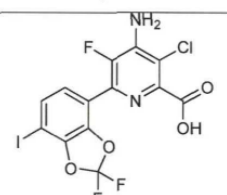
|    |  |                              |                      |   |
|----|--|------------------------------|----------------------|---|
| 38 |  | Біла тверда речовина         | Реакція сполучення 1 | Head A; 2-(2,2-дифтор-6-метокси-1,3-бензодіоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан |
| 39 |  | Біла тверда речовина         | Гідроліз             | Сполука 38  |
| 40 |  | Біла тверда речовина         | Реакція сполучення 1 | Head A; 2-(6-хлор-2,2-дифтор-1,3-бензодіоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан    |
| 41 |  | Біла тверда речовина         | Гідроліз             | Сполука 37  |
| 42 |  | Біла тверда речовина         | Гідроліз             | Сполука 32  |
| 43 |  | Біла тверда речовина         | Реакція сполучення 1 | Head A; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,7-трифтор-1,3-бензодіоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан        |
| 44 |  | Біла тверда речовина         | Гідроліз             | Сполука 43  |
| 45 |  | Світло-жовта тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head L; 2-(6-фторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан            |
| 46 |  | Піна                         | Реакція сполучення 4 | Head K; 2,2,4,6-тетрафтор-5-йодбензо[d][1,3]діоксол   |

|    |   |                                       |                      |  |
|----|---|---------------------------------------|----------------------|--|
| 47 |    | Біла тверда речовина                  | Реакція сполучення 1 | Head A; 2-(2,2-дифтор-4-метоксибензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан |
| 48 |    | Біла тверда речовина                  | Реакція сполучення 4 | Head K; 4,6-дифтор-5-йодбензо[d][1,3]діоксол   |
| 49 |    | Біла тверда речовина                  | Реакція сполучення 1 | Head D; 2-(2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан           |
| 50 |    | Біла тверда речовина                  | Реакція сполучення 1 | Head D; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,6-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан        |
| 51 |   | Біла тверда речовина                  | Гідроліз             | Сполука 50   |
| 52 |  | Не зовсім біла тверда речовина        | Гідроліз             | Сполука 1  |
| 53 |  | Біла пластівцеподібна тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head D; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,4-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан        |
| 54 |  | Біла тверда речовина                  | Гідроліз             | Сполука 53   |
| 55 |  | Темно-коричнева тверда речовина       | Реакція сполучення 3 | Head E; 2-(2,2-диметилбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан          |
| 56 |  | Біла тверда речовина                  | Реакція сполучення 1 | Head E; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,6-трифтор-1,3-бензодіоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан           |

|    |   |                      |                      |   |
|----|---|----------------------|----------------------|---|
| 57 |    | Біла тверда речовина | Гідроліз             | Сполука 56  |
| 58 |    | Біла тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head E; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,4-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан |
| 59 |    | Біла тверда речовина | Гідроліз             | Сполука 58  |
| 60 |    | Біла тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head E; 2-(2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан    |
| 61 |  | Біла тверда речовина | Гідроліз             | Сполука 60  |
| 62 |  | Біла тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head C; 2-(2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан    |

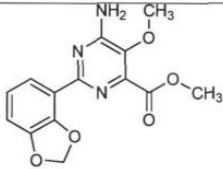
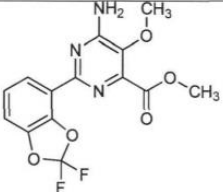
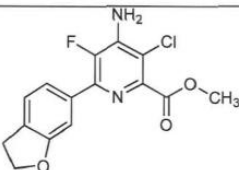
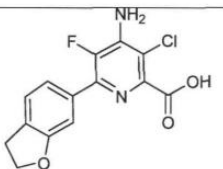
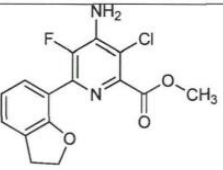
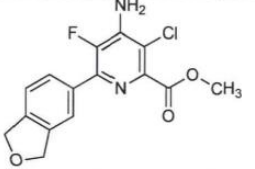

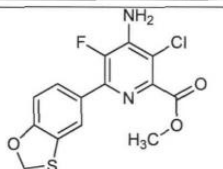
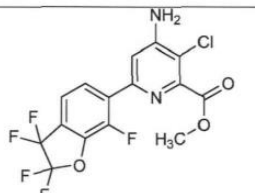
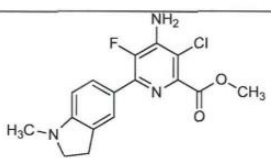
|    |  |                                 |                      |   |
|----|--|---------------------------------|----------------------|---|
| 63 |  | Біла тверда речовина            | Гідроліз             | Сполука 62  |
| 64 |  | Жовто-коричнева тверда речовина | Реакція сполучення 5 | Head C; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,6-трифторбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан |
| 65 |  | Жовто-коричнева тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head C; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,4-трифтор-1,3-бензодіоксол-5-іл)-1,3,2-діоксаборолан    |
| 66 |  | Біла тверда речовина            | Гідроліз             | Сполука 65  |
| 67 |  | Темно-коричнева тверда речовина | Реакція сполучення 3 | Head C; 2-(2,2-диметилбензо[d][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан   |
| 68 |  | Біла тверда речовина            | Гідроліз             | Сполука 64  |

|    |   |                                |                      |  |
|----|---|--------------------------------|----------------------|--|
| 69 |    | Біла тверда речовина           | Реакція сполучення 1 | Head C; 2-(2,2-диметилбензо[ <i>d</i> ][1,3]діоксол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан       |
| 70 |    | Біла тверда речовина           | Реакція сполучення 1 | Head H; 2-(7-хлор-2,2-дифторбензо[ <i>d</i> ][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан |
| 71 |    | Не зовсім біла тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Як описано в тексті  |
| 72 |    | Біла тверда речовина           | Гідроліз             | Як описано в тексті  |
| 73 |   | Біла тверда речовина           | Реакція сполучення 1 | Head B; 2-(2,2-дифторбензо[ <i>d</i> ][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан        |
| 74 |  | Біла тверда речовина           | Гідроліз             | Сполука 73   |
| 75 |  | Біла тверда речовина           | Реакція сполучення 1 | Head B; 2-(7-хлор-2,2-дифторбензо[ <i>d</i> ][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан |

|    |   |                      |                      |  |
|----|---|----------------------|----------------------|--|
| 76 |    | Біла тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head B; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,7-трифтор-1,3-бензодіоксол-4-іл)-1,3,2-діоксаборолан |
| 77 |    | Біла тверда речовина | Гідроліз             | Сполука 76   |
| 78 |    | Біла тверда речовина | 7                    | Як описано в тексті  |
| 79 |    | Біла тверда речовина | 8                    | Як описано в тексті  |
| 80 |  | Біла тверда речовина | Гідроліз             | Сполука 78   |
| 81 |  | Біла тверда речовина | Гідроліз             | Сполука 79   |

|    |  |                      |                      |   |
|----|--|----------------------|----------------------|---|
| 82 |  | Біла тверда речовина | Гідроліз             | Сполука 75  |
| 83 |  | Біла тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head B; 2-(7-фторбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан            |
| 84 |  | Біла тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head A; (2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-боронова кислота                                |
| 85 |  | Біла тверда речовина | Гідроліз             | Сполука 84  |
| 86 |  | Біла тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head A; 2-(7-хлор-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан |
| 87 |  | Біла тверда речовина | Гідроліз             | Сполука 86  |
| 88 |  | Біла тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head A; 4,4,5,5-тетраметил-2-(2,2,7-трифтор-1,3-бензодіоксол-4-іл)-1,3,2-діоксаборолан        |

|    |  |                                |                      |   |
|----|--|--------------------------------|----------------------|---|
| 89 |  | Біла тверда речовина           | Гідроліз             | Сполука 88  |
| 90 |  | Біла тверда речовина           | Реакція сполучення 4 | Head K; 2,2,5-трифтор-4-йодбензо[d][1,3]діоксол   |
| 91 |  | Біла тверда речовина           | Гідроліз             | Сполука 90  |
| 92 |  | Коричнева тверда речовина      | Реакція сполучення 1 | Head M; 2-(7-фторбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан            |
| 93 |  | Прозора скловидна речовина     | Реакція сполучення 1 | Head M; 2-(бензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан                  |
| 94 |  | Біла тверда речовина           | Реакція сполучення 1 | Head D; 2-(7-хлор-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан |
| 95 |  | Не зовсім біла тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head C; 2-(7-хлор-2,2-дифторбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан |
| 96 |  | Біла тверда речовина           | Гідроліз             | Сполука 75  |
| 97 |  | Світло-жовта тверда речовина   | Реакція сполучення 1 | Head C; 2-(7-фторбензо[d][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан            |

|     |   |                                 |                      |   |
|-----|---|---------------------------------|----------------------|---|
| 98  |    | Біла тверда речовина            | Реакція сполучення 1 | Head C; 2-(бензо[ <i>d</i> ][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан           |
| 99  |    | Біла тверда речовина            | Реакція сполучення 1 | Head C; 2-(2,2-дифторбензо[ <i>d</i> ][1,3]діоксол-4-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан |
| 100 |    | Біла тверда речовина            | Реакція сполучення 3 | Як описано в тексті   |
| 101 |    | Біла тверда речовина            | Гідроліз             | Сполука 100   |
| 102 |   | Біла тверда речовина            | Реакція сполучення 1 | Head B; 2-(2,3-дигідробензофуран-7-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан                   |
| 103 |  | Оранжевий порошок               | 1                    | Як описано в тексті   |
| 104 |  | Оранжевий порошок               | Гідроліз             | Сполука 103   |
| 105 |  | Жовто-коричнева тверда речовина | Реакція сполучення 1 | Head B; 2-(бензо[ <i>d</i> ][1,3]оксатіол-5-іл)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан          |
| 106 |  | Біла тверда речовина            | Реакція сполучення 4 | Head K; 2,2,3,3,7-пентафтор-6-йод-2,3-дигідробензофуран   |
| 107 |  | Блідо-жовтий порошок            | Реакція сполучення 1 | Head B; 1-метил-5-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)індолін                          |

|     |  |                                |          |   |
|-----|--|--------------------------------|----------|---|
| 108 |  | Жовтий порошок                 | Гідроліз | Сполука 107   |
| 110 |  | Не зовсім біла тверда речовина | 11       | метил 4-аміно-3-хлор-5-фтор-6-(2-гідрокси-2,3-дигідро-1H-інден-5-іл)піколінат |
| 111 |  | Не зовсім біла тверда речовина | 13       | метил 4-аміно-3-хлор-5-фтор-6-(2-оксо-2,3-дигідро-1H-інден-5-іл)піколінат     |

Таблиця 3

Аналітичні дані для сполук таблиці 1

| Сполука номер | Т.пл. (°C)               | <sup>1</sup> H ЯМР  |
|---------------|--------------------------|---|
| 1             | 141–144                  | <sup>1</sup> H ЯМР (CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,41 (ддд, J=5,0, 2,1, 1,1 Гц, 2H), 7,13 (дд, J=8,3, 0,4 Гц, 1H), 5,35 (с, 2H), 3,97 (с, 3H)                                    |
| 2             | 161–163                  | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,14 (д, J=5,5 Гц, 1H), 6,92 (д, J=8,2 Гц, 1H), 5,36 (с, 2H), 3,97 (с, 3H)   |
| 3             | 145–146 (з розкладанням) | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, DMSO-d <sub>6</sub> ) δ 7,68 (д, J=8,7 Гц, 1H), 7,58 (д, J=5,7 Гц, 1H), 7,08 (с, 2H)   |
| 4             |                          | <sup>1</sup> H ЯМР (DMSO-d <sub>6</sub> ) δ 3,87 (с, 3H), 7,22 (с, 2H), 7,33 (дд, J=8,4, 6,4 Гц, 1H), 7,43 (д, J=8,5 Гц, 1H)  |
| 5             |                          | <sup>1</sup> H ЯМР (DMSO-d <sub>6</sub> ) δ 7,12 (с, 2H), 7,33 (дд, J=8,4, 6,4 Гц, 1H), 7,44 (д, J=8,5 Гц, 1H), 13,81 (с, 1H)   |
| 6             | 137–139                  | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, DMSO-d <sub>6</sub> ) δ 7,78 (с, 1H), 7,68 (д, J=8,5 Гц, 1H), 7,55 (д, J=8,5 Гц, 1H), 7,05 (с, 2H), 3,88 (с, 3H)                             |
| 7             | 143–144                  | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, DMSO-d <sub>6</sub> ) δ 13,52 (с, 1H), 7,82 (с, 1H), 7,75-7,67 (м, 1H), 7,54 (д, J=8,6 Гц, 1H), 6,92 (с, 2H)                                 |
| 8             |                          | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,41 (дт, J=8,2, 1,7 Гц, 1H), 7,34 (т, J=1,5 Гц, 1H), 6,80 (д, J=8,2 Гц, 1H), 4,85 (с, 2H), 3,98 (с, 3H), 1,70 (с, 6H) |
| 9             | 151–153                  | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,31 (д, J=5,5 Гц, 1H), 6,93 (дд, J=8,3, 5,1 Гц, 1H), 4,97 (с, 2H), 3,98 (с, 3H)                                       |
| 10            | 91–93                    | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,35 (дд, J=8,4, 6,2 Гц, 1H), 7,01 (дд, J=8,4, 0,8 Гц, 1H), 4,98 (с, 2H), 3,98 (д, J=4,0 Гц, 3H)                       |
| 11            | 142–143 (з розкладанням) | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, DMSO-d <sub>6</sub> ) δ 13,70 (с, 1H), 7,49-7,40 (м, 1H), 7,05 (с, 1H)   |
| 12            | 146–148                  | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,20 (с, 1H), 7,18 (с, 1H), 4,99 (с, 2H), 3,97 (с, 3H)   |
| 13            | 161–162 (з розкладанням) | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, DMSO-d <sub>6</sub> ) δ 7,70 (д, J=9,0 Гц, 1H), 7,62 (д, J=5,7 Гц, 1H), 7,00 (с, 2H)   |
| 14            | 153–155                  | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,21-7,16 (м, 1H), 7,13 (т, J=1,6 Гц, 1H), 6,03 (с, 2H), 4,88 (с, 2H), 3,99 (с, 3H), 3,96 (с, 3H)                      |

|    |                             |  |
|----|-----------------------------|--|
| 15 | 173–174<br>(з розкладанням) | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-d}_6$ ) $\delta$ 13,51 (с, 1H), 7,14 (с, 1H), 7,05 (с, 1H), 6,86 (с, 2H), 6,08 (с, 2H), 3,88 (с, 3H)  |
| 16 |                             | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,01 (д, J=5,8 Гц, 1H), 6,67 (д, J=9,2 Гц, 1H), 6,04 (д, J=12,7 Гц, 2H), 4,92 (с, 2H), 3,98 (с, 3H)  |
| 17 | 135–137                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,62 (м, 1H), 7,57 (д, J=0,7 Гц, 1H), 4,95 (с, 2H), 4,00 (с, 3H)   |
| 18 | 157–159                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-d}_6$ ) $\delta$ 13,34 (с, 1H), 7,73 (с, 1H), 7,68 (м, 1H), 6,97 (с, 2H)  |
| 19 |                             | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-d}_6$ ) $\delta$ 7,32–7,25 (м, 1H), 7,21 (с, 1H), 6,89 (д, J=8,2 Гц, 1H), 1,67 (с, 6H)  |
| 20 | 101–103                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,44 (дт, J=8,2, 1,7 Гц, 1H), 7,38 (т, J=1,5 Гц, 1H), 6,84 (д, J=8,3 Гц, 1H), 6,32 (кв., J=4,9 Гц, 1H), 4,86 (с, 2H), 3,98 (с, 3H), 1,69 (д, 4,9 Гц, 3H)                               |
| 21 | 231–232                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-d}_6$ ) $\delta$ 7,70 (д, J=9,0 Гц, 1H), 7,60 (д, J=5,7 Гц, 1H), 6,95 (с, 2H), 3,86 (с, 3H)   |
| 22 | 147                         | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ацетон- $\text{d}_6$ ) $\delta$ 7,48 (д, J=5,6 Гц, 1H), 7,39 (д, J=8,8 Гц, 1H), 6,01 (с, 2H), 3,93 (с, 3H), 3,90 (с, 3H)  |
| 23 | 156                         | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ацетон- $\text{d}_6$ ) $\delta$ 7,62 (д, J=5,6 Гц, 1H), 7,40 (д, J=8,9 Гц, 1H), 6,18 (с, 1H), 3,97 (с, 3H)  |
| 24 | 125,5–127,0                 | $^1\text{H}$ ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,73–7,65 (м, 2H), 7,13 (дд, J=8,2, 0,6 Гц, 1H), 4,58 (с, 2H), 3,99 (с, 3H), 3,96 (с, 3H)  |
| 25 | 132–134                     | $^1\text{H}$ ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,62 (дт, J=8,4, 1,5 Гц, 1H), 7,57 (т, J=1,4 Гц, 1H), 7,19 (д, J=8,4 Гц, 1H), 4,83 (с, 2H), 4,06 (с, 3H)   |
| 26 |                             | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,01 (д, J=5,8 Гц, 1H), 6,66 (д, J=9,2 Гц, 1H), 6,01 (с, 2H), 4,57 (с, 2H), 3,96 (с, 3H), 3,97 (с, 3H)   |
| 27 | 118–120                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,33 (д, J=5,5 Гц, 1H), 6,96–6,86 (м, 2H), 5,73 (дд, J=11,6, 1,3 Гц, 1H), 5,59 (дд, J=18,1, 1,4 Гц, 1H), 4,76 (с, 2H), 3,92 (с, 3H),   |
| 28 | 162–165<br>(з розкладанням) | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-d}_6$ ) $\delta$ 13,17 (с, 1H), 7,68 (д, J=9,0 Гц, 1H), 7,61 (д, J=5,7 Гц, 1H), 6,83–6,71 (м, 1H), 6,49 (с, 2H), 5,57 (дд, J=6,2, 1,2 Гц, 1H), 5,54 (с, 1H)   |
| 29 | 112–114                     | $^1\text{H}$ ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,74 (ддд, J=6,1, 3,1, 1,3 Гц, 2H), 7,14 (дд, J=8,3, 0,4 Гц, 1H), 6,90 (дд, J=18,1, 11,6 Гц, 1H), 5,72 (дд, J=11,6, 1,4 Гц, 1H), 5,58 (дд, J=18,1, 1,4 Гц, 1H), 4,73 (с, 2H), 3,93 (с, 3H)     |
| 30 |                             | $^1\text{H}$ ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,72–7,65 (м, 1H), 7,62 (т, J=1,3 Гц, 1H), 7,29–7,22 (м, 1H), 7,20 (д, J=8,3 Гц, 1H), 5,82 (дд, J=11,7, 1,4 Гц, 1H), 5,62 (дд, J=18,4, 1,4 Гц, 1H), 5,02 (с, 2H)                               |
| 31 |                             | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,04 (д, J=5,8 Гц, 1H), 6,91 (дд, J=18,1, 11,5 Гц, 1H), 6,66 (д, J=9,2 Гц, 1H), 6,02 (с, 2H), 5,71 (дд, J=11,5, 1,4 Гц, 1H), 5,58 (дд, J=18,1, 1,4 Гц, 1H), 4,71 (с, 2H), 3,91 (с, 3H) |
| 32 | 150–151                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ацетон- $\text{d}_6$ ) $\delta$ 7,84 (д, J=6,2 Гц, 1H), 7,39 (д, J=1,7 Гц, 1H), 7,35 (д, J=10,2 Гц, 1H), 6,34 (с, 1H), 3,93 (с, 3H)   |
| 33 | 145–146                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,37 (д, J=8,3 Гц, 1H), 7,05 (д, J=8,4 Гц, 1H), 6,99 (с, 1H), 4,91 (с, 2H), 3,98 (с, 3H)   |
| 34 | 153–155                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-d}_6$ ) $\delta$ 13,57 (с, 1H), 7,51 (д, J=8,4 Гц, 1H), 7,42 (д, J=8,4 Гц, 1H), 6,98 (с, 1H), 6,81 (с, 2H)  |
| 35 | 116–118                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,10 (д, J=8,2 Гц, 1H), 6,96–6,89 (м, 1H), 6,76 (с, 1H), 4,86 (с, 2H), 3,97 (с, 3H)  |
| 36 | 172–174                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-d}_6$ ) $\delta$ 13,46 (с, 1H), 7,30 (д, J=8,2 Гц, 1H), 7,22 (д, J=8,3 Гц, 1H), 6,83 (с, 1H), 6,71 (с, 2H), 2,27 (с, 3H)  |
| 37 | 153–155                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,77 (дд, J=8,6, 7,1 Гц, 1H), 7,14 (д, J=1,9 Гц, 1H), 6,97 (дд, J=8,6, 0,9 Гц, 1H), 4,87 (с, 2H), 4,00 (с, 3H)   |
| 38 |                             | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,60 (с, 1H), 7,29 (с, 1H), 6,76 (с, 1H), 4,77 (с, 2H), 3,98 (с, 3H), 3,82 (с, 3H)   |
| 39 | 165–166                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-d}_6$ ) $\delta$ 7,66 (с, 1H), 7,39 (с, 1H), 7,27 (с, 1H), 6,70 (с, 2H), 3,85 (с, 3H)   |
| 40 | 127–129                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,33 (с, 1H), 7,16 (с, 1H), 7,03 (с, 1H), 4,91 (с, 2H), 3,98 (с, 3H)   |

|    |                             |   |
|----|-----------------------------|---|
| 41 | 173–175                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-d}_6$ ) $\delta$ 7,73 (дд, $J=8,6$ , 7,3 Гц, 1H), 7,39 (д, $J=8,6$ Гц, 1H), 7,16 (д, $J=1,9$ Гц, 1H), 6,83 (с, 2H)   |
| 42 | 173–174                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-d}_6$ ) $\delta$ 13,54 (с, 1H), 7,84 (д, $J=6,3$ Гц, 1H), 7,66 (д, $J=10,2$ Гц, 1H), 7,20 (д, $J=1,9$ Гц, 1H), 6,82 (с, 2H)                                |
| 43 | 176–77                      | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,75 (д, $J=1,8$ Гц, 1H), 7,71 (дд, $J=11,5$ , 1,5 Гц, 1H), 6,79 (с, 2H), 3,90 (с, 3H)  |
| 44 | 182–183<br>(з розкладанням) | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-d}_6$ ) $\delta$ 13,32 (с, 1H), 7,77 (м, 2H), 7,25 (с, 1H), 6,76 (с, 2H)   |
| 45 |                             | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,89 (дд, $J=8,2$ , 1,7 Гц, 1H), 7,72 (д, $J=1,7$ Гц, 1H), 6,77 (д, $J=8,2$ Гц, 1H), 5,49 (с, 2H), 4,01 (с, 3H), 1,69 (с, 6H)               |
| 46 |                             | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 6,95 (с, 1H), 6,78 (дд, $J=22,3$ , 11,8 Гц, 1H), 5,01 (с, 2H), 3,99 (с, 3H)   |
| 47 | 115–116                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,51 (д, $J=8,5$ Гц, 1H), 7,14 (с, 1H), 6,81 (д, $J=8,5$ Гц, 1H), 4,80 (с, 2H), $\delta$ 4,02 (с, 3H), 3,98 (с, 3H)                         |
| 48 | 135–140                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 6,83 (с, 1H), 6,53 (дд, $J=8,7$ , 1,3 Гц, 1H), 6,06 (д, $J=7,1$ Гц, 2H), 4,85 (с, 2H), 3,98 (с, 3H)   |
| 49 | 158–160                     | $^1\text{H}$ ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,21 (дд, $J=1,6$ , 0,4 Гц, 1H), 7,16 (дд, $J=8,2$ , 1,6 Гц, 1H), 7,10 (дд, $J=8,2$ , 0,4 Гц, 1H), 4,85 (с, 2H), 3,96 (с, 3H), 2,17 (с, 3H)         |
| 50 | 162–165                     | $^1\text{H}$ ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,17 (д, $J=5,6$ Гц, 1H), 6,90 (д, $J=8,2$ Гц, 1H), 4,86 (с, 2H), 3,96 (с, 3H), 2,09 (д, $J=2,8$ Гц, 3H)  |
| 51 | 125,5–127,0                 | $^1\text{H}$ ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,12 (д, $J=5,6$ Гц, 1H), 6,97 (д, $J=8,3$ Гц, 1H), 5,12 (с, 2H), 2,13 (д, $J=2,6$ Гц, 3H)  |
| 52 | 150–153                     | $^1\text{H}$ ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,18–7,16 (м, 3H), 5,11 (с, 2H), 2,23 (с, 3H)   |
| 53 | 153,5–155,0                 | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,17 (дд, $J=8,3$ , 6,4 Гц, 1H), 6,97 (дд, $J=8,3$ , 0,8 Гц, 1H), 4,87 (с, 2H), 3,95 (с, 3H), 2,09 (д, $J=2,3$ Гц, 3H)                      |
| 54 | 139–147                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-d}_6$ ) $\delta$ 7,39 (д, $J=8,4$ Гц, 1H), 7,25 (дд, $J=8,4$ , 6,6 Гц, 1H), 6,53 (с, 2H), 2,00 (д, $J=1,7$ Гц, 3H)   |
| 55 | 132–139                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,89 (дд, $J=8,2$ , 1,7 Гц, 1H), 7,72 (д, $J=1,7$ Гц, 1H), 6,77 (д, $J=8,2$ Гц, 1H), 5,49 (с, 2H), 4,00 (с, 3H), 1,69 (с, 6H)               |
| 56 |                             | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,73 (д, $J=6,0$ Гц, 1H), 6,92 (д, $J=9,3$ Гц, 1H), 5,65 (с, 2H), 4,01 (с, 3H)  |
| 57 | 178–179                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-d}_6$ ) $\delta$ 8,15–7,87 (м, 1H), 7,81 (д, $J=6,1$ Гц, 1H), 7,63 (д, $J=9,7$ Гц, 2H)   |
| 58 |                             | $^1\text{H}$ ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ) $\delta$ 3,92 (с, 3H), 7,40 (дд, $J=8,7$ , 0,9 Гц, 1H), 7,65 (с, 1H), 7,81 (дд, $J=8,7$ , 7,1 Гц, 1H), 8,16 (с, 1H)  |
| 59 |                             | $^1\text{H}$ ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ) $\delta$ 7,41 (д, $J=8,6$ Гц, 1H), 7,46–7,75 (м, 1H), 7,82 (дд, $J=8,7$ , 7,0 Гц, 1H), 7,89–8,41 (м, 1H), 14,13 (с, 1H)                                    |
| 60 |                             | $^1\text{H}$ ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ) $\delta$ 3,93 (с, 3H), 7,53 (д, $J=8,5$ Гц, 1H), 8,07 (д, $J=1,8$ Гц, 1H), 8,15 (дд, $J=8,5$ , 1,7 Гц, 1H)   |
| 61 |                             | $^1\text{H}$ ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6$ ) $\delta$ 7,53 (д, $J=8,5$ Гц, 1H), 7,87 (с, 1H), 8,10 (д, $J=1,6$ Гц, 1H), 8,16 (дд, $J=8,5$ , 1,7 Гц, 1H), 14,07 (с, 1H)                                  |
| 62 | 178                         | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-d}_6$ ) $\delta$ 8,11 (дд, $J=8,5$ , 1,7 Гц, 1H), 8,06–8,01 (м, 1H), 7,52–7,47 (м, 1H), 7,42 (с, 2H), 3,90 (с, 3H), 3,74 (с, 3H)                           |
| 63 | 144–145                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-d}_6$ ) $\delta$ 8,13 (дд, $J=8,5$ , 1,6 Гц, 1H), 8,08 (д, $J=1,5$ Гц, 1H), 7,47 (д, $J=8,5$ Гц, 1H), 7,15 (с, 2H), 3,76 (с, 3H)                           |
| 64 | 131–132                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,67 (д, $J=6,0$ Гц, 1H), 6,91 (д, $J=9,3$ Гц, 1H), 5,48 (с, 2H), 4,00 (с, 3H), 3,94 (с, 3H)  |
| 65 | 109–111                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,74 (дд, $J=8,5$ , 6,8 Гц, 1H), 6,93 (дд, $J=8,5$ , 0,9 Гц, 1H), 5,45 (с, 2H), 4,00 (с, 3H), 3,94 (с, 3H)                                  |
| 66 | 125–126<br>(з розкладанням) | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-d}_6$ ) $\delta$ 7,77 (дд, $J=8,6$ , 7,1 Гц, 1H), 7,37 (дд, $J=8,6$ , 0,7 Гц, 3H), 3,76 (с, 3H)  |
| 67 | 159–164                     | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,83 (дд, $J=8,2$ , 1,6 Гц, 1H), 7,70 (д, $J=1,6$ Гц, 1H), 6,76 (д, $J=8,2$ Гц, 1H), 5,28 (с, 2H), 4,00 (с, 3H), 3,90 (с, 3H), 1,69 (с, 6H) |
| 68 | 119–120<br>(з розкладанням) | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-d}_6$ ) $\delta$ 7,78 (д, $J=6,1$ Гц, 1H), 7,59 (д, $J=9,6$ Гц, 1H), 7,38 (с, 2H), 3,76 (с, 3H)  |

|    |                                  |  |
|----|----------------------------------|--|
| 69 |                                  | $^1\text{H}$ ЯМР (ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 3,74 (с, 3H), 3,88 (с, 3H), 6,12 (с, 2H), 6,98 (д, J=10,3 Гц, 1H), 7,26 (д, J=6,4 Гц, 1H), 7,37 (с, 2H)   |
| 70 | 161–164                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,21 (м, 2H), 5,39 (с, 2H), 3,98 (с, 3H)   |
| 71 | 146–148                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,16–7,09 (м, 1H), 6,98–6,85 (м, 2H), 6,01 (с, 2H), 4,91 (уш. с, 2H), 3,98 (с, 3H)   |
| 72 | 171–173                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 7,08–7,00 (м, 2H), 6,99–6,94 (м, 1H), 6,93 (уш. с, 2H), 6,06 (с, 2H),  |
| 73 | 119–121                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,43 (дд, J=7,9, 1,4 Гц, 1H), 7,19 (т, J=7,9 Гц, 1H), 7,14 (дд, J=8,0, 1,4 Гц, 1H), 5,01 (уш. с, 2H), 3,99 (с, 3H)                         |
| 74 | 153–156                          | $^1\text{H}$ ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 7,55 (дд, J=7,9, 1,3 Гц, 1H), 7,46 (дд, J=8,1, 1,2 Гц, 1H), 7,36 (т, J=8,0 Гц, 1H), 7,10 (уш. с, 2H)   |
| 75 | 160–162                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,41 (д, J=8,8 Гц, 1H), 7,20 (д, J=8,8 Гц, 1H), 5,01 (с, 2H), 3,99 (с, 3H)   |
| 76 | 157–159                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 7,50 (дд, J=9,1, 4,9 Гц, 1H), 7,40 (дд, J=17,0, 7,7 Гц, 1H), 7,19 (с, 2H), 3,88 (с, 3H)  |
| 77 | 161–162                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 13,45 (д, J=233,5 Гц, 1H), 7,52 (дд, J=9,1, 4,9 Гц, 1H), 7,40 (дд, J=17,4, 8,2 Гц, 1H), 7,12 (д, J=21,0 Гц, 2H)                                |
| 78 | 151–153                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,35 (с, 1H), 7,34 (с, 1H), 5,02 (с, 2H), 3,99 (с, 3H)   |
| 79 | 156–159                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,50 (д, J=8,6 Гц, 1H), 7,23 (д, J=8,6 Гц, 1H), 5,02 (с, 2H), 3,99 (с, 3H)   |
| 80 | 168–170                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 13,84 (с, 1H), 7,60 (д, J=8,7 Гц, 1H), 7,45 (д, J=8,7 Гц, 1H), 7,11 (с, 2H)  |
| 81 | 169–170<br>(з розклада-<br>нням) | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 13,54 (д, J=165,0 Гц, 1H), 7,70 (д, J=8,5 Гц, 1H), 7,28 (д, J=8,5 Гц, 1H), 7,09 (с, 2H)  |
| 82 | 173–175                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 13,71 (с, 1H), 7,51 (с, 1H), 7,12 (с, 1H)  |
| 83 | 159–161                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,11 (дд, J=8,9, 4,9 Гц, 1H), 6,79 (м, 1H), 6,09 (с, 2H), 4,91 (с, 2H), 3,98 (с, 3H)   |
| 84 | 129                              | $^1\text{H}$ ЯМР (300 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,93 (дд, J=8,1, 1,4 Гц, 1H), 7,34 (с, 1H), 7,15 (т, J=8,0 Гц, 1H), 7,07 (дд, J=7,9, 1,4 Гц, 1H), 4,96 (с, 2H), 4,01 (с, 3H)               |
| 85 | 170                              | $^1\text{H}$ ЯМР (300 МГц, ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 7,88 (дд, J=8,2, 1,2 Гц, 1H), 7,48 (дд, J=8,0, 1,2 Гц, 1H), 7,39 (с, 1H), 7,33 (т, J=8,1 Гц, 1H), 6,93 (с, 2H)                                 |
| 86 | 172–174                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,97 (д, J=8,9 Гц, 1H), 7,33 (с, 1H), 7,17 (д, J=8,9 Гц, 1H), 4,92 (с, 2H), 4,01 (с, 3H)   |
| 87 | 182–184                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 13,58 (с, 1H), 7,91 (д, J=9,0 Гц, 1H), 7,45 (д, J=8,9 Гц, 1H), 7,35 (с, 1H), 6,89 (с, 2H)  |
| 88 | 142–143                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,98 (дд, J=9,3, 5,0 Гц, 1H), 7,30 (с, 1H), 7,00 (дд, J=11,3, 7,1 Гц, 1H), 4,92 (с, 2H), 4,01 (с, 3H)                                      |
| 89 | 168–169                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 13,46 (д, J=154,8 Гц, 1H), 7,91 (дд, J=9,3, 5,1 Гц, 1H), 7,36 (т, J=9,5 Гц, 1H), 7,32 (с, 1H), 6,89 (с, 2H)                                    |
| 90 |                                  | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 7,52 (дд, J=8,9, 4,0 Гц, 1H), 7,22 (дд, J=11,0, 9,0 Гц, 1H), 7,06 (д, J=1,4 Гц, 1H), 6,99 (с, 2H), 3,88 (с, 3H)                                |
| 91 | 163–164                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 13,51 (с, 1H), 7,52 (дд, J=9,0, 4,0 Гц, 1H), 7,22 (дд, J=11,1, 9,0 Гц, 1H), 7,02 (д, J=1,4 Гц, 1H), 6,88 (с, 2H)                               |
| 92 | 175–178                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,71 (дд, J=9,1, 5,1 Гц, 1H), 7,40 (с, 1H), 6,77 (т, J=9,3 Гц, 1H), 6,13 (с, 2H), 4,79 (с, 2H), 4,00 (с, 3H)                               |
| 93 | 40–50                            | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,71 (дд, J=8,1, 1,3 Гц, 1H), 7,47 (с, 1H), 6,93 (т, J=7,9 Гц, 1H), 6,86 (дд, J=7,7, 1,3 Гц, 1H), 6,06 (с, 2H), 4,78 (с, 2H), 4,00 (с, 3H) |
| 94 | 181–186                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,20 (кв., J=8,6 Гц, 2H), 4,90 (с, 2H), 3,97 (с, 3H), 2,12 (с, 3H)   |
| 95 | 154–156                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,91 (д, J=8,9 Гц, 1H), 7,13 (д, J=8,9 Гц, 1H), 5,42 (с, 2H), 4,02 (с, 3H), 3,93 (с, 3H)   |
| 96 | 187–189                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ) $\delta$ 7,93 (д, J=8,9 Гц, 1H), 7,45 (д, J=9,0 Гц, 1H), 7,42 (уш. с, 2H), 3,76 (с, 3H)   |
| 97 | 206–208                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,65 (дд, J=9,2, 5,1 Гц, 1H), 6,74 (т, J=9,3 Гц, 1H), 6,19 (с, 2H), 5,40 (с, 2H), 4,01 (с, 3H), 3,92 (с, 3H)                               |
| 98 | 142–144                          | $^1\text{H}$ ЯМР (400 МГц, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 7,64 (дд, J=6,8, 2,7 Гц, 1H), 6,89 (м, 2H), 6,11 (с, 2H), 5,40 (с, 2H), 4,01 (с, 3H), 3,93 (с, 3H)   |

|     |         |   |
|-----|---------|---|
| 99  | 129–131 | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,91 (дд, J=7,4, 2,1 Гц, 1H), 7,13 (м, 2H), 5,45 (с, 2H), 4,02 (с, 3H), 3,94 (с, 3H)   |
| 100 | 150–154 | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,42 (дт, J=7,7, 1,6 Гц, 1H), 7,33 (с, 1H), 7,28 (с, 1H), 4,88 (с, 2H), 4,62 (кв., J=8,4 Гц, 2H), 3,98 (д, J=3,0 Гц, 3H), 3,31-3,18 (м, 2H)              |
| 101 | 166–168 | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, DMSO-d <sub>6</sub> ) δ 7,33 (кв., J=7,8 Гц, 2H), 7,18 (с, 1H), 6,89 (д, J=16,4 Гц, 2H), 4,58 (т, J=8,7 Гц, 2H), 3,23 (т, J=8,7 Гц, 2H)  |
| 102 | 135–138 | <sup>1</sup> H ЯМР (300 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,33 (д, J=7,6 Гц, 1H), 7,26 (дд, J=7,3, 1,2 Гц, 1H), 6,94 (т, J=7,5 Гц, 1H), 4,87 (с, 2H), 4,60 (т, J=8,7 Гц, 2H), 3,96 (с, 3H), 3,26 (т, J=8,7 Гц, 2H) |
| 103 | 153–156 | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,81-7,86 (м, 2H), 7,33 (д, J=8 Гц, 1H), 5,16 (уш. д, J=4 Гц, 1H), 4,89 (уш. с, 2H), 3,97 (с, 3H)  |
| 104 | 172–174 | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, DMSO-d <sub>6</sub> ) δ 13,61 (уш. с, 1H), 7,76-7,83 (м, 2H), 7,46 (д, J=8 Гц, 1H), 6,89 (уш. с, 2H), 5,08 (уш. с, 4H)   |
| 105 | 113–115 | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,79 (м, 1H), 7,60 (дт, J=8,4, 1,8 Гц, 1H), 6,89 (д, J=8,4 Гц, 1H), 5,74 (д, J=3,7 Гц, 2H), 4,89 (с, 2H), 3,98 (д, J=7,5 Гц, 3H)                         |
| 106 | 170–171 | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,88 (дд, J=8,1, 6,1 Гц, 1H), 7,43 (дкв., J=8,1, 1,2 Гц, 1H), 7,21 (д, J=1,7 Гц, 1H), 4,95 (с, 2H), 4,01 (с, 3H)   |
| 107 | 120–122 | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, CDCl <sub>3</sub> ) δ 7,68-7,73 (м, 2H), 6,49 (д, J=9 Гц, 1H), 4,77 (уш. с, 2H), 3,96 (с, 3H), 3,37 (т, J=8,5 Гц, 2H), 2,99 (т, J=8,5 Гц, 2H), 2,77 (с, 3H)                    |
| 108 | 161–163 | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, DMSO-d <sub>6</sub> ) δ 13,43 (уш. с, 1H), 7,56-7,62 (м, 2H), 6,69 (уш. с, 2H), 6,57 (д, J=9 Гц, 1H), 3,37 (т, J=8 Гц, 2H), 2,96 (т, J=8 Гц, 2H), 2,77 (с, 3H)                 |
| 110 | 145-149 | <sup>1</sup> H ЯМР (300 МГц, DMSO-d <sub>6</sub> ) δ 7,71 (с, 1H), 7,64 (д, J=8,1 Гц, 1H), 7,41 (д, J=7,8 Гц, 1H), 6,92 (с, 2H), 5,64-5,45 (м, 1H), 3,88 (с, 3H), 3,39-3,09 (м, 4H)                         |
| 111 | 131–134 | <sup>1</sup> H ЯМР (400 МГц, DMSO-d <sub>6</sub> ) δ 7,77 (д, J=6 Гц, 2H), 7,31 (д, J=8,4 Гц, 1H), 4,89 (с, 2H), 3,98 (с, 3H), 3,52-3,43 (м, 4H)  |

Приклади гербіцидної активності

Оцінку гербіцидної активності робили візуально за шкалою від 0 до 100, де 0 означає відсутність активності, і 100 означає загибель усіх рослин. У таблиці 4 наведені позначення, використані для представлення даних досліджень.

Таблиця 4

Відповідність між використаними позначеннями і результатами контрольних експериментів

| Позначення | % контрольних рослин |
|------------|----------------------|
| A          | 95-100               |
| B          | 85-94                |
| C          | 75-84                |
| D          | 60-74                |
| E          | 45-59                |
| F          | 30-44                |
| G          | 0-29                 |

Приклад А: оцінка післясходової гербіцидної активності

Тест І післясходової гербіцидної активності: Насіння тестованих видів одержували в комерційних постачальників і висівали в горщики діаметром 5-дюймів, у яких знаходилася суміш, яка не містить ґрунту (Metro-Mix 360<sup>®</sup>, Sun Gro Horticulture). Рослини саджали за 8-12 днів (д) до застосування препаратів і культивували в теплиці, обладнаній джерелами додаткового світла, щоб забезпечити період освітленості 16 год. при температурі 24-29°C. Полив горщиків здійснювали з поверхні.

Приблизно 10 міліграмів (мг) кожної з досліджуваних сполук розчиняли в 1,3 мл суміші ацетон-ДМСО (97:3 об'єм/об'єм) і розбавляли 4,1 мл суміші вода-ізопропанол-маслянистий концентрат (78:20:2, об'єм/об'єм/об'єм), що містить 0,02% Triton X-155. Препарати піддавали послідовному розбавленню розчинником показаного вище складу, одержуючи концентрації тестованих сполук 1,85, 0,926, 0,462 і 0,231 міліграма на мілілітр (мг/мл), причому доставку препаратів здійснювали в кількості 2,7 мл/горщик (що складало приблизно 4,0, 2,0, 1,0 і 0,5 кг/га, відповідно). Склади наносили з використанням розпилювача на стисненому повітрі DeVilbiss<sup>®</sup>

при тиску 2-4 фунти на квадратний дюйм (psi). Після обробки горщики повертали в теплицю на термін експерименту, що залишився. Здійснювали підґрунтове зрошення всіх горщиків, необхідне для забезпечення оптимальних умов росту. Один раз на тиждень здійснювали підгодівлю всіх горщиків шляхом підґрунтового зрошення добривом Peters Peat-Lite Special® (20-10-20).

Дані з фітотоксичності реєстрували через 10 днів після здійснення післясходової обробки. Оцінку у всіх випадках робили візуально за шкалою від 0 до 100, де оцінка 0 означала відсутність активності, а оцінка 100 відповідала повній загибелі рослин, причому відповідність між числовими значеннями і позначеннями показана в таблиці 4.

Деякі з протестованих сполук, застосованих кількостей сполук, досліджених видів рослин і результатів показані в таблиці 5.

Таблиця 5

Тест I на післясходову гербіцидну активність на прикладі основних широколистих і трав'янистих бур'янів, а також культурних видів

| Спол. номер | Нанесена кількість (кг діючої речовини/га) | Візуальне пригнічення росту (%) через 10 днів після нанесення |       |       |       |       |
|-------------|--|---|-------|-------|-------|-------|
|             |  | AVEFA   | ECHCG | HELAN | IPOHE | SETFA |
| 3           | 4  | C   | C     | C     | C     | C     |
| 5           | 4  | G   | G     | A     | A     | C     |
| 51          | 4  | G   | G     | D     | G     | G     |
| 54          | 4  | G   | G     | D     | G     | G     |
| 71          | 4  | G   | G     | A     | C     | G     |
| 72          | 4  | G   | G     | A     | G     | G     |
| 73          | 3,96                                       | G   | G     | A     | C     | G     |
| 74          | 3,96                                       | G   | n/t   | A     | D     | G     |

AVEFA: овес пустий або вівсюг (*Avena fatua*);

ECHCG: плоскуха звичайна, півняче просо (*Echinochloa crus-galli*);

HELAN: соняшник однорічний (*Helianthus annuus*);

IPOHE: іпомея плющовидна (*Ipomoea hederacea*);

SETFA: мишій Фабера (*Setaria faberi*);

kg ai/ha: кілограми діючої речовини на гектар;

n/t: не тестувалося.

Приклад В: оцінка передсходової гербіцидної активності

Тест I передсходової гербіцидної активності: Насіння тестованих видів висівали в круглі пластмасові горщики (діаметром 5 дюймів), що містять супіщаний ґрунт. Після висівання здійснювали підґрунтовий полив усіх горщиків за 16 год. до застосування сполук.

Сполуки розчиняли в суміші ацетону і ДМСО 97:3 об'єм/об'єм і розбавляли до необхідної концентрації розчином для нанесення, що містить воду, ацетон, ізопропанол, ДМСО і Agri-dex (маслянистий концентрат) у співвідношенні 59:23:15:1,0:1,5 об'єм/об'єм, і 0,02% w/v (маса/об'єм) Triton X-155, одержуючи розчин для обприскування, що містить найбільшу концентрацію діючої речовини. Отриманий розчин з найбільшою концентрацією послідовно розбавляли описаним вище розчином, що дозволило забезпечити доставку сполук у концентраціях 1/2X, 1/4X і 1/8X від найбільшої концентрації (що еквівалентно приблизно 4,0, 2,0, 1,0 і 0,5 кг/га, відповідно).

Склади сполук (2,7 мл) рівномірно наносили піпеткою на поверхню ґрунту і потім поливали водою (15 мл). Після обробки горщики повертали в теплицю на весь термін експерименту, що залишився. Теплиця була запрограмована на період освітлення приблизно 15 год. при температурі приблизно 23-29°C вдень і приблизно 22-28°C уночі. Поживні речовини і воду регулярно подавали шляхом підґрунтового зрошення, і додаткове освітлення за необхідності забезпечувалося стельовими метало-галогеновими лампами потужністю 1000 Ват.

Дані з гербіцидного ефекту реєстрували через 14 днів після здійснення обробки. Оцінку у всіх випадках робили відносно відповідних контрольних рослин за шкалою від 0 до 100, де оцінка 0 означала відсутність гербіцидного ефекту, а оцінка 100 відповідала загибелі рослин або відсутності сходів на ґрунті, причому відповідність між числовими значеннями і позначеннями показана в таблиці 4.

Деякі з протестованих сполук, застосованих кількостей сполук, досліджених видів рослин і результатів показані в таблиці 6.

Таблиця 6

Тест I на передсходову гербіцидну активність  
на прикладі основних широколистих і трав'янистих бур'янів, а також культурних видів

| Спол. номер | Нанесена кількість (кг діючої речовини/га) | Візуальне пригнічення росту (%) через 14 днів після нанесення |       |       |       |       |
|-------------|--|---|-------|-------|-------|-------|
|             |  | AVEFA   | ECHCG | HELAN | IPOHE | SETFA |
| 71          | 4  | F   | F     | A     | E     | G     |
| 72          | 4  | D   | C     | A     | G     | G     |
| 73          | 3,96                                       | G   | G     | A     | C     | G     |
| 74          | 3,96                                       | D   | A     | A     | D     | E     |

AVEFA: овес пустий або вівсюг (*Avena fatua*);

ECHCG: плоскуха звичайна, півняче просо (*Echinochloa crus-galli*);

HELAN: соняшник однорічний (*Helianthus annuus*);

IPOHE: іпомея плющовидна (*Ipomoea hederacea*);

SETFA: мишій Фабера (*Setaria faberi*);

kg ai/ha: кілограми діючої речовини на гектар.

#### 5 Приклад С: оцінка післясходової гербіцидної активності

Тест II післясходової гербіцидної активності: насіння або горішки бажаних тестованих видів рослин висаджували в посадкову суміш Sun Gro Metro-Mix® 360, що звичайно має рН від 6,0 до 6,8 і вміст органічної речовини приблизно 30 відсотків, у пластмасові горщики з площею поверхні 64 квадратні сантиметри (см<sup>2</sup>). Якщо це необхідно для гарантії хорошого проростання й одержання здорових рослин, застосовували обробку фунгіцидами і/або іншими хімічними або фізичними засобами. Рослини вирощували протягом 7-21 дня в теплиці з тривалістю світлового дня 15 годин, у якій підтримувалася температура приблизно 23-29°C протягом світлового дня і 22-28°C протягом ночі. Регулярно давали поживні речовини і воду, і додаткове освітлення за необхідності забезпечувалося стельовими метало-галогеновими лампами потужністю 1000 Ват. Рослини використовувалися для тестування, якщо вони досягали стадії першого або другого справжнього листка.

Зважену кількість кожної тестованої сполуки, що визначали по найбільшій концентрації, яку передбачалося протестувати, поміщали в 25 мл скляну посудину і розчиняли в 4 мл 97:3 об'єм/об'єм суміші ацетону і ДМСО, одержуючи концентровані розчини. Якщо тестована сполука важко піддавалася розчиненню, суміш нагрівали і/або впливали ультразвуком. Приготовлені концентровані розчини розбавляли 20 мл водної суміші, що містить ацетон, воду, ізопропіловий спирт, ДМСО, маслянистий концентрат Atplus 411F і ПАР Triton® X-155 у співвідношенні 48,5:39:10:1,5:1,0:0,02 об'єм/об'єм, одержуючи розчини для обприскування, що містять найвищу застосовувану концентрацію. Інші концентрації одержували послідовними розбавленнями 12 мл розчину максимальної концентрації розчином, що містить 2 мл 97:3 об'єм/об'єм суміші ацетону і ДМСО, і 10 мл водної суміші, що містить ацетон, воду, ізопропіловий спирт, ДМСО, маслянистий концентрат Atplus 411F і ПАР Triton® X-155 у співвідношенні 48,5:39:10:1,5:1,0:0,02 об'єм/об'єм, одержуючи концентрації 1/2X, 1/4X, 1/8X і 1/16X від максимальної. Необхідні кількості сполук вибирали на основі того, що застосовуваний об'єм 12 мл відповідав нормі витрати 187 літрів на гектар (л/га). Склади сполук наносили на рослинний матеріал за допомогою розпилювача Mandel з верхньою головкою, оснащеною насадкою 8002E, каліброваною для доставки 187 л/га на площі нанесення 0,503 кв. метра при висоті розпилення 18 дюймів (43 см) над середньою висотою верхівок рослин. Контрольні рослини аналогічним чином обприскували розчинником, що не містить діючої речовини.

Оброблені препаратами і контрольні рослини поміщали в теплицю, як описано вище, і здійснювали підґрунтове зрошення рослин, щоб запобігти вимиванню тестованих сполук. Через 14 днів візуально визначали стан тестових рослин порівняно з необробленими рослинами й оцінювали за шкалою від 0 до 100 відсотків, де значення 0 відповідало відсутності ушкоджень, і значення 100 відповідало повному знищенню рослин, причому відповідність між визначеними значеннями і символами, використаними для представлення даних, показана в таблиці 4.

Деякі з протестованих сполук, застосованих кількостей сполук, досліджених видів рослин і результатів показані в таблиці 7.

Таблиця 7

Тест II на післясходову гербіцидну активність на прикладі основних широколистих бур'янів, а також культурних видів

| Спол. номер | Нанесена кількість (г діючої речовини/га) | Візуальне пригнічення росту (%) через 14 днів після нанесення |       |      |       |       |       |
|-------------|---|---|-------|------|-------|-------|-------|
|             |   | ABUTH   | AMARE | BRNN | CHEAL | EPHHL | HELAN |
| 1           | 35  | G   | G     | G    | G     | G     | B     |
|             | 70  | G   | G     | G    | G     | G     | B     |
|             | 140                                       | G   | G     | G    | G     | G     | B     |
| 3           | 35  | G   | G     | G    | G     | G     | G     |
|             | 70  | G   | A     | G    | G     | G     | G     |
|             | 140                                       | G   | A     | G    | E     | G     | B     |
| 4           | 35  | G   | G     | G    | G     | G     | G     |
|             | 70  | G   | G     | G    | G     | G     | E     |
|             | 140                                       | G   | G     | G    | G     | G     | D     |
| 5           | 35  | G   | G     | E    | G     | G     | F     |
|             | 70  | G   | G     | D    | G     | G     | F     |
|             | 140                                       | G   | G     | D    | G     | G     | E     |
| 6           | 35  | A   | C     | C    | A     | B     | B     |
|             | 70  | A   | C     | B    | A     | B     | B     |
|             | 140                                       | A   | A     | B    | A     | A     | A     |
| 7           | 35  | B   | C     | B    | A     | A     | A     |
|             | 70  | B   | A     | B    | A     | A     | A     |
|             | 140                                       | A   | A     | A    | A     | A     | A     |
| 8           | 35  | A   | G     | D    | E     | A     | G     |
|             | 70  | A   | E     | D    | C     | A     | E     |
|             | 140                                       | A   | D     | C    | B     | A     | B     |
| 9           | 35  | C   | G     | C    | B     | C     | B     |
|             | 70  | B   | G     | B    | B     | B     | B     |
|             | 140                                       | A   | G     | A    | B     | B     | A     |

|    |     |   |     |   |   |   |   |
|----|-----|---|-----|---|---|---|---|
| 10 | 35  | B | B   | C | B | A | B |
|    | 70  | A | A   | B | B | A | B |
|    | 140 | A | A   | B | A | A | B |
| 11 | 35  | B | n/t | B | A | A | A |
|    | 70  | B | n/t | B | A | A | A |
|    | 140 | A | n/t | B | A | A | A |
| 12 | 35  | G | G   | G | G | G | G |
|    | 70  | G | G   | G | G | G | G |
|    | 140 | D | G   | G | G | G | G |
| 13 | 35  | D | G   | G | D | E | B |
|    | 70  | C | G   | F | B | C | B |
|    | 140 | C | G   | E | B | A | B |
| 14 | 140 | G | G   | G | C | G | B |
| 15 | 35  | G | G   | G | G | G | G |
|    | 70  | G | G   | G | E | G | G |
|    | 140 | G | E   | G | C | G | G |
| 16 | 35  | D | B   | F | E | A | B |
|    | 70  | D | B   | D | D | A | A |
|    | 140 | C | A   | B | D | A | A |
| 17 | 35  | G | G   | G | G | G | G |
|    | 70  | G | G   | G | G | G | G |
|    | 140 | G | G   | G | G | G | G |
| 18 | 35  | G | G   | G | G | G | G |
|    | 70  | G | G   | G | G | G | G |
|    | 140 | G | G   | G | G | G | E |
| 19 | 35  | G | B   | G | G | A | G |
|    | 70  | D | B   | E | G | A | G |
|    | 140 | D | B   | D | G | A | F |
| 20 | 35  | F | D   | G | G | E | D |
|    | 70  | D | A   | G | F | B | C |
|    | 140 | A | A   | F | C | B | B |

|    |     |   |   |   |   |   |   |
|----|-----|---|---|---|---|---|---|
| 21 | 35  | G | G | G | G | G | E |
|    | 70  | G | G | G | G | G | E |
|    | 140 | G | G | G | G | G | D |
| 22 | 35  | G | G | G | G | F | B |
|    | 70  | G | G | G | G | E | B |
|    | 140 | G | G | G | G | E | B |
| 23 | 35  | G | G | G | G | A | C |
|    | 70  | G | G | C | G | A | B |
|    | 140 | G | G | B | G | A | B |
| 24 | 35  | G | G | G | G | C | G |
|    | 70  | G | G | G | G | A | G |
|    | 140 | G | G | G | G | A | G |
| 25 | 35  | E | G | C | G | A | G |
|    | 70  | D | G | A | G | A | G |
|    | 140 | C | G | A | E | A | G |
| 26 | 35  | G | G | E | G | A | B |
|    | 70  | G | G | D | G | A | A |
|    | 140 | G | B | C | G | A | A |
| 27 | 35  | G | G | G | G | G | F |
|    | 70  | G | G | G | G | G | C |
|    | 140 | G | G | G | G | G | B |
| 28 | 35  | G | G | G | G | A | B |
|    | 70  | G | G | G | G | A | B |
|    | 140 | D | G | D | G | A | A |
| 30 | 35  | E | G | E | G | D | G |
|    | 70  | C | G | D | G | C | G |
|    | 140 | C | G | C | G | B | B |
| 31 | 35  | G | B | G | G | A | E |
|    | 70  | G | B | G | G | A | B |
|    | 140 | E | A | E | G | A | B |
| 32 | 35  | B | G | D | A | G | C |

|    |     |   |   |   |   |   |   |
|----|-----|---|---|---|---|---|---|
|    | 70  | B | E | D | A | D | C |
|    | 140 | B | C | C | A | D | C |
| 33 | 35  | D | D | D | C | G | C |
|    | 70  | C | C | D | C | D | B |
|    | 140 | C | A | D | C | D | B |
| 34 | 35  | E | B | C | C | E | C |
|    | 70  | D | A | C | C | D | B |
|    | 140 | C | A | B | C | D | B |
| 35 | 35  | G | B | F | G | G | D |
|    | 70  | C | A | E | D | G | B |
|    | 140 | C | A | D | B | G | A |
| 36 | 35  | G | A | G | G | G | C |
|    | 70  | G | A | F | E | G | C |
|    | 140 | G | A | E | E | G | B |
| 37 | 35  | A | B | B | A | A | G |
|    | 70  | A | A | A | A | A | F |
|    | 140 | A | A | A | A | A | C |
| 38 | 35  | G | G | G | G | G | G |
|    | 70  | G | D | G | G | G | G |
|    | 140 | G | D | G | G | G | D |
| 40 | 35  | G | G | G | G | G | G |
|    | 70  | G | A | G | G | G | G |
|    | 140 | G | A | G | G | G | G |
| 41 | 35  | D | A | D | B | A | G |
|    | 70  | C | A | C | B | A | D |
|    | 140 | C | A | C | B | A | D |
| 42 | 35  | B | A | A | B | A | E |
|    | 70  | B | A | A | B | A | D |
|    | 140 | B | A | A | B | A | C |
| 44 | 35  | G | G | G | G | G | G |
|    | 70  | G | G | G | G | G | G |

|    |     |   |   |   |   |   |   |
|----|-----|---|---|---|---|---|---|
|    | 140 | G | G | G | G | G | G |
| 45 | 35  | A | A | C | B | C | D |
|    | 70  | A | A | A | A | B | D |
|    | 140 | A | A | A | A | A | C |
| 46 | 35  | B | A | A | A | F | G |
|    | 70  | A | A | A | A | D | F |
|    | 140 | A | A | A | A | B | D |
| 47 | 35  | G | G | D | F | G | F |
|    | 70  | F | C | D | F | G | F |
|    | 140 | D | B | D | E | G | E |
| 48 | 35  | B | B | A | A | A | G |
|    | 70  | A | A | A | A | A | E |
|    | 140 | A | A | A | A | A | D |
| 49 | 35  | G | G | G | G | G | B |
|    | 70  | G | G | G | F | G | B |
|    | 140 | F | G | G | B | G | A |
| 52 | 35  | G | G | G | G | G | B |
|    | 70  | G | G | G | G | G | A |
|    | 140 | G | G | G | G | G | A |
| 55 | 35  | C | E | G | E | A | E |
|    | 70  | C | B | G | D | A | D |
|    | 140 | C | A | G | C | A | C |
| 56 | 35  | G | G | G | G | D | B |
|    | 70  | G | G | G | G | A | B |
|    | 140 | G | G | G | G | A | B |
| 57 | 35  | G | G | G | G | G | E |
|    | 70  | G | G | G | G | D | B |
|    | 140 | G | B | G | G | A | A |
| 58 | 35  | G | G | G | A | A | C |
|    | 70  | G | E | G | A | A | C |
|    | 140 | C | A | D | A | A | C |

|    |     |   |   |   |   |   |   |
|----|-----|---|---|---|---|---|---|
| 59 | 35  | G | E | D | C | A | D |
|    | 70  | G | B | B | B | A | C |
|    | 140 | D | A | B | B | A | C |
| 60 | 35  | F | G | E | D | C | C |
|    | 70  | D | F | D | C | C | C |
|    | 140 | C | E | D | B | B | C |
| 61 | 35  | E | G | D | D | B | D |
|    | 70  | D | F | B | D | A | D |
|    | 140 | D | F | C | C | A | C |
| 62 | 35  | E | G | E | G | A | B |
|    | 70  | B | G | E | G | A | C |
|    | 140 | B | G | D | G | A | A |
| 63 | 35  | B | G | D | G | A | B |
|    | 70  | D | F | C | G | A | B |
|    | 140 | B | D | C | G | A | B |
| 64 | 35  | G | G | G | G | C | G |
|    | 70  | G | G | G | G | B | D |
|    | 140 | G | G | G | G | A | C |
| 66 | 35  | C | A | D | E | A | C |
|    | 70  | C | A | C | B | A | B |
|    | 140 | B | A | B | A | A | A |
| 67 | 35  | G | G | G | G | D | G |
|    | 70  | G | G | G | G | A | G |
|    | 140 | G | G | G | G | A | G |
| 68 | 35  | G | G | G | G | C | F |
|    | 70  | G | G | G | G | A | E |
|    | 140 | G | G | G | G | A | D |
| 69 | 35  | G | G | C | G | G | G |
|    | 70  | G | G | C | G | D | E |
|    | 140 | G | G | A | G | C | D |
| 70 | 35  | E | A | D | C | G | B |

|    |     |   |   |   |   |   |   |
|----|-----|---|---|---|---|---|---|
|    | 70  | C | A | D | B | G | A |
|    | 140 | C | A | C | A | G | A |
| 71 | 35  | D | D | F | A | G | B |
|    | 70  | C | A | B | A | G | A |
|    | 140 | A | A | B | A | G | A |
|    | 280 | A | A | A | A | G | A |
| 72 | 35  | C | A | C | A | G | A |
|    | 70  | A | A | A | A | G | A |
|    | 140 | A | A | A | A | G | A |
|    | 280 | A | A | A | A | G | A |
| 73 | 35  | C | A | B | A | G | C |
|    | 70  | C | A | A | A | G | B |
|    | 140 | B | A | A | A | G | A |
| 74 | 35  | G | A | C | B | G | C |
|    | 70  | F | A | B | A | G | C |
|    | 140 | E | A | A | A | G | B |
| 75 | 35  | B | A | C | A | G | A |
|    | 70  | A | A | B | A | G | A |
|    | 140 | A | A | A | A | G | A |
| 76 | 35  | D | A | D | B | G | B |
|    | 70  | C | A | C | B | G | B |
|    | 140 | B | A | B | A | G | B |
| 77 | 35  | F | A | C | B | G | B |
|    | 70  | D | A | B | A | G | A |
|    | 140 | C | A | A | A | G | A |
| 78 | 35  | B | A | D | A | G | A |
|    | 70  | B | A | C | A | G | A |
|    | 140 | B | A | C | A | G | A |
| 79 | 35  | D | A | D | B | G | B |
|    | 70  | C | A | D | B | G | B |
|    | 140 | C | A | D | B | G | B |

|    |     |   |   |   |   |   |   |
|----|-----|---|---|---|---|---|---|
| 80 | 35  | D | A | B | A | G | B |
|    | 70  | C | A | B | A | G | B |
|    | 140 | B | A | B | A | G | B |
| 81 | 35  | G | A | C | B | G | B |
|    | 70  | D | A | B | B | G | B |
|    | 140 | C | A | A | B | G | B |
| 82 | 35  | F | A | A | A | G | B |
|    | 70  | D | A | A | A | G | B |
|    | 140 | C | A | A | A | G | A |
| 83 | 35  | B | A | F | A | G | B |
|    | 70  | B | A | A | A | G | A |
|    | 140 | A | A | A | A | G | A |
| 84 | 35  | E | A | D | B | G | G |
|    | 70  | D | A | C | B | G | F |
|    | 140 | C | A | B | A | G | F |
| 86 | 35  | C | A | C | A | G | C |
|    | 70  | B | A | C | A | G | B |
|    | 140 | B | A | B | A | G | B |
| 87 | 35  | C | A | D | A | G | C |
|    | 70  | B | A | C | A | G | C |
|    | 140 | B | A | B | A | G | C |
| 88 | 35  | D | A | D | B | G | F |
|    | 70  | B | A | D | B | G | D |
|    | 140 | B | A | C | A | G | D |
| 89 | 35  | G | A | B | A | G | D |
|    | 70  | C | A | B | A | G | D |
|    | 140 | C | A | A | A | G | C |
| 90 | 35  | D | A | G | B | G | G |
|    | 70  | C | A | G | A | G | G |
|    | 140 | B | A | D | A | G | G |
| 91 | 35  | D | A | G | A | G | G |

|     |     |   |   |   |   |   |   |
|-----|-----|---|---|---|---|---|---|
|     | 70  | C | A | E | A | G | G |
|     | 140 | C | A | D | A | G | G |
| 92  | 35  | D | A | F | A | G | D |
|     | 70  | B | A | D | B | G | D |
|     | 140 | B | A | C | A | G | C |
| 93  | 35  | G | G | G | D | G | E |
|     | 70  | G | G | F | C | G | D |
|     | 140 | E | D | D | A | G | C |
| 94  | 35  | F | A | G | C | G | D |
|     | 70  | E | A | G | B | G | B |
|     | 140 | E | A | G | B | G | A |
| 95  | 35  | E | A | E | A | G | A |
|     | 70  | C | A | E | A | G | A |
|     | 140 | C | A | D | A | G | A |
| 96  | 35  | C | A | G | A | G | A |
|     | 70  | D | A | C | A | G | A |
|     | 140 | B | A | B | A | G | A |
| 97  | 35  | G | G | G | D | G | D |
|     | 70  | G | G | G | B | G | C |
|     | 140 | G | G | G | D | G | B |
| 98  | 35  | G | G | G | E | G | G |
|     | 70  | G | G | G | D | G | F |
|     | 140 | G | F | G | D | G | D |
| 99  | 35  | G | G | G | D | G | C |
|     | 70  | G | G | G | C | G | B |
|     | 140 | G | G | G | B | G | B |
| 100 | 35  | E | C | G | A | A | D |
|     | 70  | B | A | G | A | A | D |
|     | 140 | A | A | G | A | A | C |
| 101 | 35  | C | A | G | A | G | B |
|     | 70  | B | A | B | A | G | B |

|     |     |   |     |   |   |   |   |
|-----|-----|---|-----|---|---|---|---|
|     | 140 | A | A   | A | A | F | B |
| 102 | 35  | G | n/t | G | A | G | C |
|     | 70  | G | n/t | G | A | G | B |
|     | 140 | E | n/t | G | A | G | B |
| 103 | 35  | G | G   | G | E | G | C |
|     | 70  | G | G   | G | B | G | C |
|     | 140 | G | G   | G | A | G | C |
| 104 | 35  | G | G   | G | E | G | E |
|     | 70  | G | G   | G | B | G | C |
|     | 140 | G | G   | G | B | G | C |
| 105 | 35  | G | G   | G | F | D | B |
|     | 70  | G | G   | F | F | C | B |
|     | 140 | G | E   | D | D | B | A |
| 106 | 35  | E | F   | G | G | E | G |
|     | 70  | C | F   | G | G | D | G |
|     | 140 | C | D   | G | E | C | G |
|     | 280 | B | C   | G | C | C | F |
| 107 | 140 | D | G   | G | B | A | G |
| 108 | 140 | G | G   | G | D | G | D |
| 110 | 140 | C | A   | G | C | D | B |

ABUTH: канатник Теофраста (*Abutilon theophrasti*);

AMARE: амарант колосистий (*Amaranthus retroflexus*);

BRSNN: олійний рапс, канола (*Brassica napus*);

CHEAL: лобода біла (*Chenopodium album*);

EPHHL: молочай різнолистий (*Euphorbia heterophylla*);

HELAN: соняшник однорічний (*Helianthus annuus*);

g ai/ha: грами діючої речовини на гектар;

n/t: не тестувалося.

Таблиця 8

Тест II на післясходову гербіцидну активність на прикладі  
основних трав'янистих і осокових бур'янів, а також культурних видів

| Спол.<br>номер | Нанесена<br>кількість (г<br>діючої<br>речови-<br>ни/га) | Візуальне пригнічення росту (%) через 14 днів після нанесення |       |       |       |       |       |
|----------------|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|
|                |   | CYPES   | ECHCG | SETFA | ORYSA | TRZAS | ZEAMX |
| 1              | 35  | G   | E     | G     | G     | G     | D     |
|                | 70  | G   | D     | E     | G     | G     | D     |
|                | 140   | G   | D     | E     | G     | G     | D     |
| 3              | 35  | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
|                | 70  | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
|                | 140   | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
| 4              | 35  | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
|                | 70  | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
|                | 140   | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
| 5              | 35  | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
|                | 70  | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
|                | 140   | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
| 6              | 35  | A   | A     | D     | F     | E     | B     |
|                | 70  | A   | A     | C     | E     | D     | B     |
|                | 140   | A   | A     | B     | E     | D     | B     |
| 7              | 35  | A   | A     | A     | F     | E     | A     |
|                | 70  | A   | A     | A     | F     | D     | A     |
|                | 140   | A   | A     | A     | D     | D     | A     |
| 8              | 35  | A   | A     | B     | G     | G     | A     |
|                | 70  | A   | A     | A     | G     | F     | A     |
|                | 140   | A   | A     | A     | F     | F     | A     |
| 9              | 35  | A   | B     | E     | G     | F     | D     |
|                | 70  | A   | B     | D     | G     | E     | D     |
|                | 140   | A   | A     | C     | G     | D     | C     |
| 10             | 35  | A   | A     | C     | G     | E     | D     |
|                | 70  | A   | A     | A     | G     | D     | C     |
|                | 140   | A   | A     | A     | G     | D     | C     |
| 11             | 35  | G   | B     | C     | G     | D     | D     |
|                | 70  | A   | A     | B     | G     | D     | D     |
|                | 140   | A   | A     | A     | F     | C     | C     |
| 12             | 35  | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
|                | 70  | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
|                | 140   | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
| 13             | 35  | E   | C     | C     | G     | E     | D     |
|                | 70  | C   | A     | C     | G     | D     | D     |
|                | 140   | A   | B     | B     | G     | D     | C     |
| 14             | 140   | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
| 15             | 35  | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
|                | 70  | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
|                | 140   | G   | G     | G     | G     | G     | G     |
| 16             | 35  | G   | D     | D     | G     | G     | F     |
|                | 70  | E   | D     | D     | G     | F     | E     |
|                | 140   | E   | C     | D     | G     | E     | C     |
| 17             | 35  | G   | n/t   | n/t   | G     | G     | G     |
|                | 70  | G   | n/t   | n/t   | G     | G     | G     |
|                | 140   | G   | n/t   | n/t   | G     | G     | D     |
| 18             | 35  | G   | E     | E     | G     | G     | G     |
|                | 70  | G   | D     | E     | G     | E     | F     |
|                | 140   | G   | D     | D     | G     | E     | D     |
| 19             | 35  | A   | B     | G     | G     | G     | D     |
|                | 70  | A   | B     | G     | G     | G     | D     |
|                | 140   | A   | A     | G     | G     | G     | D     |

|    |     |     |     |     |   |   |   |
|----|-----|-----|-----|-----|---|---|---|
| 20 | 35  | E   | D   | E   | G | G | F |
|    | 70  | C   | C   | C   | F | G | E |
|    | 140 | B   | B   | B   | F | G | D |
| 21 | 35  | G   | G   | G   | G | G | G |
|    | 70  | G   | G   | G   | G | G | G |
|    | 140 | G   | G   | D   | G | G | E |
| 22 | 35  | A   | G   | n/t | G | G | G |
|    | 70  | A   | G   | n/t | G | E | D |
|    | 140 | A   | E   | n/t | G | D | C |
| 23 | 35  | G   | C   | D   | G | E | D |
|    | 70  | E   | A   | C   | G | E | D |
|    | 140 | E   | A   | C   | G | D | D |
| 24 | 35  | A   | D   | G   | G | G | D |
|    | 70  | A   | B   | G   | G | G | C |
|    | 140 | A   | A   | G   | G | F | C |
| 25 | 35  | A   | B   | E   | G | E | D |
|    | 70  | A   | B   | D   | F | E | C |
|    | 140 | A   | A   | D   | D | D | C |
| 26 | 35  | G   | E   | G   | G | G | E |
|    | 70  | G   | D   | G   | G | G | E |
|    | 140 | G   | C   | G   | G | G | D |
| 27 | 35  | G   | G   | G   | G | G | G |
|    | 70  | G   | G   | G   | G | G | G |
|    | 140 | G   | G   | G   | G | G | F |
| 28 | 35  | A   | D   | G   | G | G | D |
|    | 70  | A   | C   | E   | G | G | D |
|    | 140 | A   | C   | D   | G | F | C |
| 30 | 35  | G   | C   | G   | G | G | E |
|    | 70  | A   | C   | G   | G | G | D |
|    | 140 | A   | C   | G   | G | G | C |
| 31 | 35  | G   | G   | G   | G | G | G |
|    | 70  | G   | D   | G   | G | G | F |
|    | 140 | G   | C   | G   | G | G | E |
| 32 | 35  | A   | D   | n/t | G | E | D |
|    | 70  | A   | C   | n/t | G | D | D |
|    | 140 | A   | C   | n/t | G | D | C |
| 33 | 35  | A   | n/t | G   | G | G | D |
|    | 70  | n/t | n/t | G   | G | G | D |
|    | 140 | A   | n/t | E   | G | G | C |
| 34 | 35  | G   | n/t | C   | G | E | D |
|    | 70  | G   | n/t | C   | G | D | D |
|    | 140 | G   | n/t | C   | G | D | D |
| 35 | 35  | G   | G   | G   | G | G | G |
|    | 70  | F   | G   | G   | G | G | G |
|    | 140 | A   | G   | G   | G | G | F |
| 36 | 35  | G   | n/t | G   | G | G | G |
|    | 70  | G   | n/t | F   | G | G | G |
|    | 140 | G   | n/t | E   | G | G | G |
| 37 | 35  | A   | A   | D   | G | G | D |
|    | 70  | A   | A   | A   | G | G | C |
|    | 140 | A   | A   | A   | G | G | B |
| 38 | 35  | G   | G   | G   | G | G | G |
|    | 70  | G   | G   | G   | G | G | G |
|    | 140 | G   | G   | G   | G | G | G |
| 40 | 35  | G   | G   | n/t | G | G | G |
|    | 70  | G   | G   | n/t | G | G | G |
|    | 140 | G   | G   | n/t | G | G | E |
| 41 | 35  | G   | C   | C   | G | F | D |
|    | 70  | G   | B   | B   | G | F | C |
|    | 140 | G   | A   | B   | G | E | C |
| 42 | 35  | A   | A   | D   | F | D | D |
|    | 70  | A   | A   | C   | F | D | C |
|    | 140 | A   | A   | C   | F | D | C |

|    |     |   |     |   |   |   |     |
|----|-----|---|-----|---|---|---|-----|
| 44 | 35  | G | D   | G | G | G | G   |
|    | 70  | G | D   | G | G | G | G   |
|    | 140 | G | C   | G | G | G | G   |
| 45 | 35  | F | C   | D | E | F | E   |
|    | 70  | F | C   | D | D | E | D   |
|    | 140 | D | B   | B | D | D | C   |
| 46 | 35  | A | E   | G | G | G | G   |
|    | 70  | A | D   | G | G | F | E   |
|    | 140 | A | B   | G | G | E | C   |
| 47 | 35  | G | G   | G | G | G | G   |
|    | 70  | G | G   | G | G | G | G   |
|    | 140 | G | G   | G | G | G | G   |
| 48 | 35  | G | C   | G | F | G | F   |
|    | 70  | G | C   | D | E | F | D   |
|    | 140 | F | B   | C | D | D | C   |
| 49 | 35  | G | G   | G | G | G | F   |
|    | 70  | G | G   | G | G | F | D   |
|    | 140 | G | G   | G | G | F | D   |
| 52 | 35  | G | E   | G | G | G | D   |
|    | 70  | G | D   | G | G | F | D   |
|    | 140 | G | C   | E | G | F | D   |
| 55 | 35  | G | C   | C | G | G | D   |
|    | 70  | G | C   | B | G | G | D   |
|    | 140 | G | C   | B | G | G | D   |
| 56 | 35  | G | C   | D | G | G | E   |
|    | 70  | E | C   | C | G | F | D   |
|    | 140 | E | A   | C | G | F | C   |
| 57 | 35  | G | B   | E | G | G | G   |
|    | 70  | G | A   | G | G | G | F   |
|    | 140 | G | A   | E | G | F | E   |
| 58 | 35  | D | C   | F | G | G | E   |
|    | 70  | D | B   | E | G | G | D   |
|    | 140 | D | A   | E | G | G | C   |
| 59 | 35  | G | C   | E | G | G | D   |
|    | 70  | G | C   | D | G | G | D   |
|    | 140 | B | n/t | D | G | G | D   |
| 60 | 35  | C | D   | F | G | E | D   |
|    | 70  | B | C   | D | G | D | C   |
|    | 140 | B | B   | C | G | D | B   |
| 61 | 35  | G | B   | D | G | D | n/t |
|    | 70  | G | B   | C | E | C | n/t |
|    | 140 | E | B   | B | D | C | n/t |
| 62 | 35  | A | B   | G | G | G | A   |
|    | 70  | A | B   | F | G | G | A   |
|    | 140 | A | A   | D | G | G | A   |
| 63 | 35  | A | n/t | C | G | E | A   |
|    | 70  | A | A   | A | G | E | A   |
|    | 140 | A | A   | A | G | E | A   |
| 64 | 35  | F | G   | G | G | G | F   |
|    | 70  | D | E   | E | G | F | E   |
|    | 140 | B | C   | C | G | F | C   |
| 66 | 35  | G | A   | C | F | E | D   |
|    | 70  | A | A   | C | F | D | D   |
|    | 140 | A | A   | B | F | D | C   |
| 67 | 35  | G | G   | G | G | G | G   |
|    | 70  | G | E   | E | G | G | D   |
|    | 140 | E | C   | D | G | G | D   |
| 68 | 35  | G | D   | D | G | G | E   |
|    | 70  | G | D   | D | G | E | D   |
|    | 140 | G | C   | D | G | E | C   |
| 69 | 35  | G | G   | G | G | G | G   |
|    | 70  | G | G   | G | G | G | G   |
|    | 140 | G | G   | G | G | G | G   |

|    |     |   |   |   |   |   |     |
|----|-----|---|---|---|---|---|-----|
| 70 | 35  | G | G | G | G | G | n/t |
|    | 70  | G | G | G | G | G | n/t |
|    | 140 | G | G | G | G | G | n/t |
| 71 | 35  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 70  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 140 | F | G | G | G | G | G   |
|    | 280 | E | G | G | G | G | G   |
| 72 | 35  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 70  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 140 | G | G | G | G | G | G   |
|    | 280 | G | G | G | G | G | G   |
| 73 | 35  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 70  | E | G | G | G | G | G   |
|    | 140 | E | G | G | G | G | G   |
| 74 | 35  | G | G | G | G | G | n/t |
|    | 70  | G | G | G | G | G | n/t |
|    | 140 | G | G | G | G | G | n/t |
| 75 | 35  | G | G | G | G | G | A   |
|    | 70  | G | G | G | G | G | A   |
|    | 140 | E | G | G | G | G | A   |
| 76 | 35  | G | G | G | G | F | G   |
|    | 70  | F | G | G | G | E | G   |
|    | 140 | F | G | G | G | D | G   |
| 77 | 35  | G | G | G | G | E | G   |
|    | 70  | G | G | G | G | D | G   |
|    | 140 | G | G | G | G | D | G   |
| 78 | 35  | G | G | G | G | G | D   |
|    | 70  | G | G | G | G | G | D   |
|    | 140 | G | G | G | G | G | D   |
| 79 | 35  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 70  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 140 | G | G | G | G | G | G   |
| 80 | 35  | G | G | G | G | G | E   |
|    | 70  | G | G | G | G | G | D   |
|    | 140 | G | G | G | G | G | D   |
| 81 | 35  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 70  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 140 | G | G | G | G | G | G   |
| 82 | 35  | G | G | G | G | D | E   |
|    | 70  | F | G | G | F | D | D   |
|    | 140 | E | G | G | F | C | D   |
| 83 | 35  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 70  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 140 | G | G | G | G | G | G   |
| 84 | 35  | G | G | G | G | G | n/t |
|    | 70  | G | G | G | G | G | n/t |
|    | 140 | G | G | G | G | G | n/t |
| 86 | 35  | D | G | G | G | G | B   |
|    | 70  | D | G | G | G | G | B   |
|    | 140 | D | G | G | G | G | A   |
| 87 | 35  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 70  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 140 | G | G | G | G | G | G   |
| 88 | 35  | F | G | G | G | G | G   |
|    | 70  | D | G | G | G | E | G   |
|    | 140 | C | G | G | G | D | G   |
| 89 | 35  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 70  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 140 | G | G | G | G | G | G   |
| 90 | 35  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 70  | G | G | G | G | G | G   |
|    | 140 | G | G | G | G | G | G   |

|     |     |   |   |     |   |   |     |
|-----|-----|---|---|-----|---|---|-----|
| 91  | 35  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 70  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 140 | G | G | G   | G | G | G   |
| 92  | 35  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 70  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 140 | G | G | G   | G | G | G   |
| 93  | 35  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 70  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 140 | G | G | G   | G | G | G   |
| 94  | 35  | G | G | G   | G | G | n/t |
|     | 70  | G | G | G   | G | G | n/t |
|     | 140 | G | G | G   | G | G | n/t |
| 95  | 35  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 70  | E | G | G   | G | G | G   |
|     | 140 | E | G | G   | G | G | G   |
| 96  | 35  | G | G | G   | G | G | F   |
|     | 70  | G | G | G   | G | F | D   |
|     | 140 | G | G | G   | G | E | D   |
| 97  | 35  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 70  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 140 | G | G | G   | G | G | G   |
| 98  | 35  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 70  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 140 | G | G | G   | G | G | G   |
| 99  | 35  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 70  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 140 | G | G | G   | G | G | G   |
| 100 | 35  | G | E | G   | G | G | G   |
|     | 70  | G | C | G   | G | G | A   |
|     | 140 | G | B | G   | G | G | A   |
| 101 | 35  | G | D | n/t | G | G | G   |
|     | 70  | G | D | n/t | G | G | G   |
|     | 140 | G | C | n/t | G | G | G   |
| 102 | 35  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 70  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 140 | G | G | G   | G | G | G   |
| 103 | 35  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 70  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 140 | G | G | G   | G | G | G   |
| 104 | 35  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 70  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 140 | G | G | G   | G | G | G   |
| 105 | 35  | G | E | G   | G | G | G   |
|     | 70  | G | D | G   | G | G | G   |
|     | 140 | G | C | F   | G | G | G   |
| 106 | 35  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 70  | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 140 | G | G | G   | G | G | G   |
|     | 280 | G | G | G   | G | G | G   |
| 107 | 140 | G | G | G   | G | G | G   |
| 108 | 140 | G | C | G   | G | G | G   |
| 110 | 140 | E | G | G   | G | G | G   |

ЕHCG: плоскуха звичайна, півняче просо (*Echinochloa crus-galli*);

СYPES: смикавець їстівний (*Cyperus esculentus*);

ORYSA: рис (*Oryza sativa*);

SETFA: мишій Фабера (*Setaria faberi*);

TRZAS: пшениця, ярова (*Triticum aestivum*);

ZEAMX: маїс, кукуруза (*Zea mays*);

g ai/ha: грами діючої речовини на гектар;

n/t: не тестувалося.

Приклад D: оцінка післясходової гербіцидної активності в посадках пшениці і ячменю

Тест III післясходової гербіцидної активності: насіння бажаних тестованих видів рослин висаджували в посадкову суміш Sun Gro Metro-Mix® 360, що звичайно має pH від 6,0 до 6,8 і вміст органічної речовини приблизно 30 відсотків, у пластмасові горщики з площею поверхні 103,2 квадратних сантиметри (см<sup>2</sup>). Якщо це необхідно для гарантії гарного проростання й одержання здорових рослин, застосовували обробку фунгіцидами і/або іншими хімічними або фізичними засобами. Рослини вирощували протягом 7-36 днів (д) у теплиці з тривалістю світлового дня приблизно 14 годин (год.), у якій підтримувалася температура приблизно 18°C протягом світлового дня і 17°C протягом ночі. Регулярно подавали поживні речовини і воду, і додаткове освітлення за необхідності забезпечувалося стельовими метало-галогеновими лампами потужністю 1000 Ват. Рослини використовувалися для тестування, коли вони досягали стадії стадії другого або третього справжнього листка.

Зважену кількість кожної тестованої сполуки, що визначали по найбільшій концентрації, яку передбачалося протестувати, поміщали в 25 мл скляну посудину і розчиняли в 4 мл 97:3 об'єм/об'єм суміші ацетону і ДМСО, одержуючи концентровані розчини. Якщо тестована сполука важко піддавалася розчиненню, суміш нагрівали і/або впливали ультразвуком. Приготовлені концентровані розчини розбавляли 20 мл водної суміші, що містить ацетон, воду, ізопропіловий спирт, ДМСО, маслянистий концентрат Agri-Dex і ПАР X-77 у співвідношенні 48:39:10:1,5:1,5:0,02 об'єм/об'єм, одержуючи розчини для обприскування, що містять найвищу застосовувану концентрацію. Інші концентрації одержували послідовними розбавленнями 12 мл розчину максимальної концентрації розчином, що містить 2 мл 97:3 об'єм/об'єм суміші ацетону і ДМСО, і 10 мл водної суміші, що містить ацетон, воду, ізопропіловий спирт, ДМСО, маслянистий концентрат Agri-Dex і ПАР X-77 у співвідношенні 48:39:10:1,5:1,5:0,02 об'єм/об'єм, одержуючи концентрації 1/2X, 1/4X, 1/8X і 1/16X від максимальної. Необхідні кількості сполук вибирали на основі того, що застосовуваний об'єм 12 мл відповідав нормі витрати 187 літрів на гектар (л/га). Склади сполук наносили на рослинний матеріал за допомогою розпилювача Mandel з верхньою головкою, оснащеною насадкою 8002E, каліброваною для доставки 187 л/га на площі нанесення 0,503 кв.метра при висоті розпилення 18 дюймів (43 см) над середньою висотою верхівок рослин. Контрольні рослини аналогічним чином обприскували розчинником, що не містить діючої речовини.

Оброблені препаратами і контрольні рослини поміщали в теплицю, як описано вище, і здійснювали підґрунтове зрошення рослин, щоб запобігти вимиванню тестованих сполук. Через 21 день візуально визначали стан тестових рослин порівняно з необробленими рослинами й оцінювали за шкалою від 0 до 100 відсотків, де значення 0 відповідало відсутності ушкоджень, і значення 100 відповідало повному знищенню рослин, причому відповідність між визначеними значеннями і символами, використаними для представлення даних, показана в таблиці 4.

Застосовуючи добре відомий пробіт-аналіз, що описаний J.Berkson у Journal of the American Statistical Society, 48, 565 (1953) і D.Finney у "Probit Analysis" Cambridge University Press (1952), можна використовувати дані про ушкодження рослин конкретно сполукою в різних концентраціях для обчислення значень GR<sub>20</sub>, GR<sub>50</sub>, GR<sub>80</sub> і GR<sub>90</sub>, що визначаються, як фактори пригнічення росту, що відповідають ефективній дозі гербіциду, необхідній для пригнічення росту рослин (GR) на 20 відсотків, 50 відсотків, 80 відсотків і 90 відсотків, відповідно. Пробіт-аналіз застосовували до даних, зафіксованих для декількох дозувань індивідуальних сполук, з використанням методик, пояснених у наступних прикладах. Дані для деяких з дозувань і аналіз для всіх дозувань поміщені в наступних таблицях.

Деякі з протестованих сполук, застосованих кількостей сполук, досліджених видів рослин і результатів показані в таблицях 9-13.

Таблиця 9

Активність гербіцидних сполук у посадках пшениці і ячменю

| Спол. № | На-не-сена кількість (г/га) | Візуальне пригнічення росту (%) через 21 день після нанесення |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|---------|-----------------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|         |                             | ALOMY   | APES V | BROT E | LOLS S | PHAM I | SETV I | HORV S | TRZA S | BRSN W | GALA P | LAMP U | SINA R |
| 7       | 17,5                        | E   | E      | E      | F      | C      | D      | C      | C      | D      | E      | C      | C      |
|         | 35                          | B   | D      | D      | E      | B      | C      | B      | B      | C      | D      | B      | B      |
|         | 70                          | A   | C      | A      | D      | A      | B      | B      | B      | A      | A      | A      | A      |
|         | GR <sub>10</sub>            | --  | --     | --     | --     | --     | --     | 1      | 2      | 0,5    | --     | --     | --     |
|         | GR <sub>20</sub>            | --  | --     | --     | --     | --     | --     | 2      | 3      | 1      | --     | --     | --     |
|         | GR <sub>50</sub>            | 16  | 30     | 15     | >140   | 10     | 6      | --     | --     | 5      | 12     | 3      | 3      |
|         | GR <sub>80</sub>            | 25  | 114    | 37     | >140   | 24     | 13     | --     | --     | 24     | 31     | 12     | 15     |
|         | GR <sub>90</sub>            | 34  | >140   | 59     | >140   | 39     | 21     | --     | --     | 53     | 52     | 27     | 36     |

Таблиця 10

Активність гербіцидних сполук в посадках пшениці і ячменю

| Спол. № | На-не-сена кількість (г/га) | Візуальне пригнічення росту (%) через 21 день після нанесення |       |       |        |        |        |        |        |       |       |        |        |
|---------|-----------------------------|---|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|
|         |                             | HORV S  | TRZAS | CIRAR | GALA P | KCHS C | LAMP U | MATC H | PAPR H | SASKR | SINAR | VERP E | VIOT R |
| 78      | 17,5                        | F   | G     | B     | D      | B      | D      | G      | F      | B     | A     | G      | F      |
|         | 35                          | E   | F     | B     | D      | A      | C      | F      | D      | n/a   | A     | D      | F      |
|         | 70                          | D   | E     | B     | D      | A      | B      | E      | C      | n/a   | A     | C      | D      |
|         | GR <sub>20</sub>            | 13  | 20    | --    | --     | --     | --     | --     | --     | --    | --    | --     | --     |
|         | GR <sub>50</sub>            | --  | --    | 2     | 1      | 2      | 2      | 63     | 44     | 0,4   | 1     | 33     | 47     |
|         | GR <sub>80</sub>            | --  | --    | 7     | >140   | 9      | 46     | >140   | >140   | 9     | 3     | 77     | >140   |
|         | GR <sub>90</sub>            | --  | --    | 12    | >140   | 19     | >140   | >140   | >140   | 42    | 8     | 119    | >140   |
|         | 17,5                        | F   | G     | B     | D      | B      | D      | G      | F      | B     | A     | G      | F      |
| 82      | 17,5                        | F   | D     | B     | D      | D      | G      | C      | G      | B     | A     | G      | E      |
|         | 35                          | D   | D     | B     | B      | C      | G      | C      | G      | B     | A     | G      | D      |
|         | 70                          | C   | C     | B     | B      | C      | F      | B      | F      | B     | A     | G      | D      |
|         | GR <sub>20</sub>            | 7   | 4     | --    | --     | --     | --     | --     | --     | --    | --    | --     | --     |
|         | GR <sub>50</sub>            | --  | --    | 1     | 10     | 2      | 89     | 18     | 113    | 1     | 0,02  | >140   | 31     |
|         | GR <sub>80</sub>            | --  | --    | 10    | 33     | 83     | 131    | 35     | >140   | 10    | 0,5   | >140   | 62     |
|         | GR <sub>90</sub>            | --  | --    | 34    | 64     | >140   | >140   | 49     | >140   | 32    | 2     | >140   | 90     |
|         | 17,5                        | F   | G     | B     | D      | B      | D      | G      | F      | B     | A     | G      | F      |

Таблиця 11

Активність гербіцидних сполук в посадках пшениці і ячменю

| Спол. № | Нанесена кількість (г/га) | Візуальне пригнічення росту (%) через 21 день після нанесення |       |       |       |       |       |       |
|---------|---------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         |                           | ALOMY   | APESV | LOLSS | SETVI | KCHSC | HORVS | TRZAS |
| 8       | 17,5                      | G   | G     | G     | D     | E     | F     | F     |
|         | 35                        | F   | B     | G     | C     | D     | D     | D     |
|         | 70                        | E   | B     | F     | C     | D     | D     | D     |
|         | GR <sub>20</sub>          | --  | --    | --    | --    | --    | 7     | 6     |
|         | GR <sub>50</sub>          | >70   | 22    | >70   | 11    | 21    | --    | --    |
|         | GR <sub>80</sub>          | >70   | 36    | >70   | 72    | >70   | --    | --    |
|         | GR <sub>90</sub>          | >70   | 46    | >70   | >70   | >70   | --    | --    |
| 9       | 17,5                      | C   | G     | G     | E     | G     | D     | D     |
|         | 35                        | B   | D     | G     | C     | G     | B     | C     |
|         | 70                        | B   | C     | E     | B     | G     | B     | C     |
|         | GR <sub>20</sub>          | --  | --    | --    | --    | --    | 3     | 4     |
|         | GR <sub>50</sub>          | 13  | 30    | 70    | 21    | >70   | --    | --    |
|         | GR <sub>80</sub>          | 26  | 61    | >70   | 46    | >70   | --    | --    |
|         | GR <sub>90</sub>          | 38  | 89    | >70   | 71    | >70   | --    | --    |
| 10      | 35                        | F   | G     | G     | D     | G     | D     | D     |
|         | 70                        | E   | E     | F     | C     | D     | C     | B     |
|         | 140                       | B   | B     | D     | A     | C     | B     | B     |
|         | GR <sub>20</sub>          | --  | --    | --    | --    | --    | 11    | 4     |
|         | GR <sub>50</sub>          | 52  | 65    | 93    | 36    | 78    | --    | --    |
|         | GR <sub>80</sub>          | 109   | 106   | >140  | 63    | 117   | --    | --    |
|         | GR <sub>90</sub>          | >140  | 138   | >140  | 85    | >140  | --    | --    |
| 42      | 35                        | B   | D     | E     | C     | E     | C     | 42    |
|         | 70                        | A   | C     | D     | B     | E     | B     |       |
|         | 140                       | A   | B     | D     | A     | D     | B     |       |
|         | GR <sub>20</sub>          | --  | --    | --    | --    | --    | 0,50  |       |
|         | GR <sub>50</sub>          | 11  | 22    | 44    | 10    | 54    | --    |       |
|         | GR <sub>80</sub>          | 25  | 81    | >140  | 46    | >140  | --    |       |
|         | GR <sub>90</sub>          | 40  | >140  | >140  | >140  | >140  | --    |       |
| 46      | 35                        | D   | G     | G     | G     | B     | E     | 46    |
|         | 70                        | A   | E     | E     | F     | A     | D     |       |
|         | 140                       | A   | D     | D     | D     | A     | B     |       |
|         | GR <sub>20</sub>          | --  | --    | --    | --    | --    | 8     |       |
|         | GR <sub>50</sub>          | 18  | 88    | 91    | 106   | 1     | --    |       |
|         | GR <sub>80</sub>          | 35  | >140  | >140  | >140  | 7     | --    |       |
|         | GR <sub>90</sub>          | 49  | >140  | >140  | >140  | 17    | --    |       |

Таблиця 12

Активність гербіцидних сполук у посадках пшениці і ячменю

| Спол. № | Нанесена кількість (г/га) | Візуальне пригнічення росту (%) через 21 день після нанесення |       |       |       |       |       |       |       |
|---------|---------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         |                           | ALOMY   | APESV | LOLSS | SETVI | MATCH | VERPE | HORVS | TRZAS |
| 11      | 17,5                      | F   | F     | E     | E     | G     | E     | D     | C     |
|         | 35                        | E   | D     | D     | C     | F     | D     | D     | B     |
|         | 70                        | D   | B     | C     | B     | E     | B     | B     | B     |
|         | GR <sub>20</sub>          | --  | --    | --    | --    | --    | --    | 3     | 0,12  |
|         | GR <sub>50</sub>          | 41  | 25    | 31    | 18    | 65    | 17    | --    | --    |
|         | GR <sub>80</sub>          | >70   | 52    | 62    | 37    | >70   | 41    | --    | --    |
|         | GR <sub>90</sub>          | >70   | >70   | >70   | 53    | >70   | 65    | --    | --    |
| 13      | 17,5                      | E   | G     | G     | D     | G     | C     | D     | D     |
|         | 35                        | D   | E     | G     | C     | F     | B     | C     | C     |
|         | 70                        | A   | D     | G     | A     | D     | A     | B     | C     |
|         | GR <sub>20</sub>          | --  | --    | --    | --    | --    | --    | 2     | 2     |
|         | GR <sub>50</sub>          | 20  | >70   | >70   | 4     | 58    | 3     | --    | --    |
|         | GR <sub>80</sub>          | 40  | >70   | >70   | 20    | >70   | 16    | --    | --    |
|         | GR <sub>90</sub>          | 57  | >70   | >70   | 45    | >70   | 37    | --    | --    |

Таблиця 13

## Активність гербіцидних сполук у посадках пшениці і ячменю

| Спол. № | Нанесена кількість (г/га) | Візуальне пригнічення росту (%) через 21 день після нанесення |       |       |       |       |       |
|---------|---------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
|         |                           | ALOMY   | AVEFA | LOLSS | PHAMI | HORVS | TRZAS |
| 32      | 17,5                      | B   | E     | G     | G     | E     | D     |
|         | 35                        | A   | D     | F     | F     | D     | D     |
|         | 70                        | A   | D     | D     | E     | D     | C     |
|         | GR <sub>20</sub>          | --  | --    | --    | --    | 3     | 1     |
|         | GR <sub>50</sub>          | 5   | 31    | 54    | 65    | --    | --    |
|         | GR <sub>80</sub>          | 12  | >70   | >70   | >70   | --    | --    |
|         | GR <sub>90</sub>          | 18  | >70   | >70   | >70   | --    | --    |
|         | 17,5                      | B   | E     | G     | G     | E     | D     |

ALOMY: лисохвіст мишохвостиковидний (*Alopecurus myosuroides*);

APESV: метлюг звичайний (*Apera spica-venti*);

BROTE: стоколос покрівельний (*Bromus tectorum*);

HORVS: ячмінь, яровий (*Hordeum vulgare*);

TRZAS: пшениця, ярова (*Triticum aestivum*);

LOLSS: пажитниці, зокрема пажитниця багатоквіткова (*Lolium multiflorum*), пажитниця жорстка (*Lolium rigidum*), пажитниця однорічна (*Lolium multiflorum* підвид *Gaudini*);

PHAMI: канаркова трава мала (*Phalaris minor*);

SETVI: мишій зелений (*Setaria viridis*);

KCHSC: кохія віникова (*Kochia scoparia*);

LAMPU: глуха кропива пурпурова (*Lamium purpureum*);

GALAP: підмаренник чіпкий (*Galium aparine*);

SINAR: дика (польова) гірчиця (*Sinapis arvensis*);

VERPE: вероніка персидська (*Veronica persica*);

BRSNW: олійний рапс, озимий; канола, озима (*Brassica napus*);

PAPRH: мак-самосійка (*Papaver rhoeas*);

SASKR: курай бур'яновий (*Salsola iberica*);

CIRAR: осот польовий (*Cirsium arvense*);

VIOTR: фіалка триколірна (*Viola tricolor*);

AVEFA: овес пустий або вівсюг (*Avena fatua*);

MATCH: ромашка аптечна (*Matricaria recutita*);

g ai/ha: грами діючої речовини на гектар;

n/t: не тестувалося;

GR<sub>20</sub>: пригнічення росту рослин на 20%;

GR<sub>50</sub>: пригнічення росту рослин на 50%;

GR<sub>80</sub>: пригнічення росту рослин на 80%;

GR<sub>90</sub>: пригнічення росту рослин на 90%.

Приклад Е: оцінка післясходової гербіцидної активності в посадках рису, посіяного насінням

- 5 Насіння або горішки бажаних тестованих видів рослин висаджували в ґрунтову основу, приготовлену змішуванням суглинистого ґрунту (43 відсотки пилової фракції, 19 відсотків глини і 38 відсотків піску з рН приблизно 8,1 і вмістом органічної речовини приблизно 1,5 відсотка) і річкового піску в співвідношенні 80 до 20. Отриману ґрунтову основу поміщали в пластмасові горщики з площею поверхні 139,7 см<sup>2</sup>. Якщо це необхідно для гарантії хорошого проростання й
- 10 одержання здорових рослин, застосовували обробку фунгіцидами і/або іншими хімічними або фізичними засобами. Рослини вирощували протягом 10-17 днів (д) у теплиці з тривалістю світлового дня приблизно 14 год., у якій підтримувалася температура приблизно 29°C протягом світлового дня і 26°C протягом ночі. Регулярно вносили поживні речовини і воду, і додаткове освітлення за необхідності забезпечувалося стельовими метало-галогеновими лампами
- 15 потужністю 1000 Ват. Рослини використовувалися для тестування, якщо вони досягали стадії стадії другого або третього справжнього листка.

Зважену кількість кожної тестованої сполуки, що визначали по найбільшій концентрації, яку передбачалося протестувати, поміщали в 25 мл скляну посудину і розчиняли в необхідному об'ємі 97:3 об'єм/об'єм суміші ацетону і ДМСО, одержуючи 12X концентровані розчини. Якщо тестована сполука важко піддавалася розчиненню, суміш нагрівали і/або піддавали впливу  
 5 ультразвуку. Приготовлені концентровані розчини додавали до розчинів для обприскування, так щоб кінцеві концентрації ацетону і ДМСО складали 16,2% і 0,5% відповідно. Розчини для обприскування розбавляли до необхідних кінцевих концентрацій додаванням водної суміші, що містить 1,5% (об'єм/об'єм) маслянистого концентрату Adri-dex. Остаточна сполука розчину для обприскування містила 1,25% (об'єм/об'єм) маслянистого концентрату Adri-dex. Необхідні  
 10 кількості сполук вибирали на основі того, що застосовуваний об'єм 12 мл відповідав нормі витрати 187 літрів на гектар (л/га). Склади сполук наносили на рослинний матеріал за допомогою розпилювача Mandel з верхньою головкою, оснащеною насадкою 8002E, каліброваною для доставки 187 л/га на площі нанесення 0,503 кв.метра при висоті розпилення 18 дюймів (43 см) над середньою висотою верхівок рослин. Контрольні рослини аналогічним  
 15 чином обприскували розчинником, що не містить діючої речовини.

Оброблені препаратами і контрольні рослини поміщали в теплицю, як описано вище, і здійснювали підґрунтове зрошення рослин, щоб запобігти вимиванню тестованих сполук. Через 20-22 дні візуально визначали стан тестових рослин порівняно з необробленими рослинами й оцінювали за шкалою від 0 до 100 відсотків, де значення 0 відповідало відсутності ушкоджень, і  
 20 значення 100 відповідало повному знищенню рослин, причому відповідність між визначеними значеннями і символами, використаними для представлення даних, показана в таблиці 4.

Застосовуючи добре відомий пробіт-аналіз, що описаний J.Berkson у Journal of the American Statistical Society, 48, 565 (1953) і D.Finney у "Probit Analysis" Cambridge University Press (1952), можна використовувати дані про ушкодження рослин конкретною сполукою в різних  
 25 концентраціях для обчислення значень  $GR_{20}$ ,  $GR_{50}$ ,  $GR_{80}$  і  $GR_{90}$ , що визначаються, як фактори пригнічення росту, що відповідають ефективній дозі гербіциду, необхідній для пригнічення росту рослин (GR) на 20 відсотків, 50 відсотків, 80 відсотків і 90 відсотків, відповідно. Пробіт-аналіз застосовували до даних, зафіксованих для декількох дозувань індивідуальних сполук, з використанням методик, пояснених у наступних прикладах. Дані для деяких з дозувань і аналіз  
 30 для всіх дозувань поміщені в поміщених нижче таблицях.

Деякі з протестованих сполук, застосованих кількостей сполук, досліджених видів рослин і результатів показані в таблиці 14.

Таблиця 14

Активність гербіцидних сполук у посадках рису, посіяного насінням

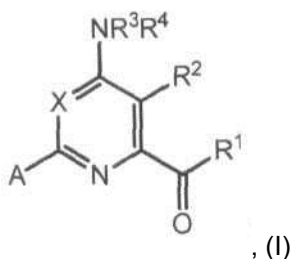
| Спол.<br>№ | Нанесена<br>кількість<br>(г/га) | Візуальне пригнічення росту (%) через 21 день після нанесення |       |        |       |       |       |       |       |       |       |        |       |
|------------|---------------------------------|---|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
|            |                                 | BRAPP   | CYPDI | CYPES  | CYPIR | DIGSA | ECHCG | ECHCO | LEFCH | ORYSJ | ORYSK | SCPJU  | SEBEX |
| 10         | 17,5                            | B   | A     | A      | A     | A     | A     | B     | D     | G     | G     | A      | A     |
|            | 35                              | A   | A     | A      | A     | B     | A     | A     | A     | D     | E     | A      | A     |
|            | 70                              | A   | A     | A      | A     | A     | A     | A     | A     | C     | C     | A      | A     |
|            | GR <sub>20</sub>                | --  | --    | --     | --    | --    | --    | --    | --    | 14    | 20    | --     | --    |
|            | GR <sub>50</sub>                | 7   | 4     | <18    | 6     | 1     | 10    | 6     | 12    | --    | --    | 0,0002 | 3     |
|            | GR <sub>80</sub>                | 16  | 8     | <18    | 10    | 8     | 14    | 14    | 20    | --    | --    | 0,0207 | 8     |
|            | GR <sub>90</sub>                | 24  | 10    | <18    | 13    | 21    | 16    | 21    | 27    | --    | --    | 0,268  | 13    |
| 11         | 17,5                            | B   | A     | B      | A     | A     | A     | A     | G     | F     | E     | A      | A     |
|            | 35                              | A   | A     | A      | A     | A     | B     | A     | A     | C     | D     | A      | A     |
|            | 70                              | A   | A     | A      | A     | A     | A     | A     | A     | B     | C     | A      | A     |
|            | GR <sub>20</sub>                | --  | --    | --     | --    | --    | --    | --    | --    | 8     | 7     | --     | --    |
|            | GR <sub>50</sub>                | 7   | 3     | <18    | 5     | 1     | 7     | 4     | 23    | --    | --    | 0,04   | 3     |
|            | GR <sub>80</sub>                | 16  | 7     | <18    | 7     | 4     | 15    | 9     | 34    | --    | --    | 1      | 7     |
|            | GR <sub>90</sub>                | 25  | 10    | <18    | 7     | 9     | 23    | 14    | 41    | --    | --    | 2      | 10    |
| 37         | 17,5                            | D   | A     | C      | B     | B     | B     | B     | G     | G     | G     | A      | C     |
|            | 35                              | B   | A     | B      | E     | A     | B     | A     | G     | G     | G     | A      | B     |
|            | 70                              | A   | A     | A      | A     | A     | A     | A     | E     | F     | G     | A      | A     |
|            | GR <sub>20</sub>                | --  | --    | --     | --    | --    | --    | --    | --    | 56    | 70    | --     | --    |
|            | GR <sub>50</sub>                | 3   | 0,04  | <18    | 6     | 0,07  | 0,33  | 0,001 | 116   | --    | --    | 0,0001 | 2     |
|            | GR <sub>80</sub>                | 15  | 1     | <18    | 23    | 2     | 4     | 0,2   | 288   | --    | --    | 0,0001 | 15    |
|            | GR <sub>90</sub>                | 39  | 2     | <18    | 46    | 8     | 17    | 3     | 464   | --    | --    | 0,0001 | 47    |
| 66         | 17,5                            | B   | A     | A      | A     | C     | A     | A     | G     | D     | F     | A      | D     |
|            | 35                              | A   | A     | A      | A     | B     | A     | A     | G     | B     | D     | A      | A     |
|            | 70                              | A   | A     | A      | A     | B     | A     | A     | F     | B     | B     | A      | A     |
|            | GR <sub>20</sub>                | --  | --    | --     | --    | --    | --    | --    | --    | 2     | 11    | --     | --    |
|            | GR <sub>50</sub>                | 2   | 0,42  | 0,0001 | 9     | 2     | 3     | 2     | 105   | --    | --    | 0,0001 | 8     |
|            | GR <sub>80</sub>                | 7   | 3     | 0,0001 | 15    | 21    | 7     | 6     | 227   | --    | --    | 0,0001 | 19    |
|            | GR <sub>90</sub>                | 16  | 6     | 0,0001 | 19    | 77    | 12    | 11    | 339   | --    | --    | 0,0001 | 28    |
| 25         | 17,5                            | A   | A     | A      | B     | F     | A     | A     | G     | B     | B     | A      | G     |
|            | 35                              | A   | A     | A      | A     | D     | A     | A     | G     | A     | B     | A      | A     |
|            | 70                              | A   | A     | A      | A     | D     | A     | A     | G     | A     | A     | A      | A     |
|            | GR <sub>20</sub>                | --  | --    | --     | --    | --    | --    | --    | --    | 1     | 3     | --     | --    |
|            | GR <sub>50</sub>                | 4   | 0,04  | 0,04   | 2     | 27    | 0,025 | 2     | 175   | --    | --    | 0,0001 | 19    |
|            | GR <sub>80</sub>                | 9   | 1     | 1      | 5     | 2530  | 1     | 4     | 463   | --    | --    | 0,0001 | 26    |
|            | GR <sub>90</sub>                | 13  | 2     | 1      | 9     | 27000 | 3     | 6     | 770   | --    | --    | 0,0001 | 30    |
| 13         | 17,5                            | A   | A     | A      | A     | A     | A     | A     | D     | E     | G     | A      | 95    |
|            | 35                              | A   | A     | A      | A     | A     | B     | A     | A     | B     | E     | A      | 100   |
|            | 70                              | A   | A     | A      | A     | A     | A     | A     | A     | A     | D     | A      | 100   |
|            | GR <sub>20</sub>                | --  | --    | --     | --    | --    | --    | --    | --    | 6     | 15    | --     | --    |
|            | GR <sub>50</sub>                | 3   | 0,04  | 0,04   | 0,04  | 0,05  | 0,01  | 1     | 14    | --    | --    | 0,0001 | 11    |
|            | GR <sub>80</sub>                | 5   | 1     | 0      | 0     | 1     | 1     | 3     | 25    | --    | --    | 0,0001 | 16    |
|            | GR <sub>90</sub>                | 7   | 2     | 0      | 0     | 6     | 10    | 6     | 33    | --    | --    | 0,0001 | 20    |

|    |                  |       |       |        |        |       |        |         |    |    |    |        |    |
|----|------------------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|---------|----|----|----|--------|----|
| 41 | 17,5             | A     | A     | A      | A      | A     | B      | A       | B  | B  | D  | A      | A  |
|    | 35               | A     | A     | A      | A      | A     | A      | A       | A  | A  | C  | A      | A  |
|    | 70               | A     | A     | A      | A      | A     | A      | A       | A  | A  | B  | A      | A  |
|    | GR <sub>20</sub> | --    | --    | --     | --     | --    | --     | --      | -- | 1  | 2  | --     | -- |
|    | GR <sub>50</sub> | 0,3   | 4     | 0,0001 | 0,0001 | 0,001 | 0,0018 | 0,0003  | 6  | -- | -- | 0,0001 | 4  |
|    | GR <sub>80</sub> | 2     | 6     | 0,0001 | 0,0001 | 0,131 | 0,0018 | 0,0415  | 13 | -- | -- | 0,0001 | 9  |
|    | GR <sub>90</sub> | 6     | 7     | 0,0001 | 0,0001 | 2     | 0,0018 | 1       | 20 | -- | -- | 0,0001 | 13 |
| 42 | 17,5             | A     | A     | A      | A      | A     | A      | A       | A  | B  | D  | A      | A  |
|    | 35               | A     | A     | A      | A      | A     | A      | A       | A  | A  | C  | A      | A  |
|    | 70               | A     | A     | A      | A      | A     | A      | A       | A  | A  | C  | A      | A  |
|    | GR <sub>20</sub> | --    | --    | --     | --     | --    | --     | --      | -- | 1  | 1  | --     | -- |
|    | GR <sub>50</sub> | 0,004 | 0,004 | 0,4    | 3      | 0,004 | 0,0001 | 0,00015 | 4  | -- | -- | 0,0001 | 2  |
|    | GR <sub>80</sub> | 0,2   | 0,2   | 2      | 5      | 0,158 | 0,0001 | 0,02070 | 8  | -- | -- | 0,0001 | 5  |
|    | GR <sub>90</sub> | 1     | 1     | 5      | 6      | 1     | 0,0001 | 0,268   | 13 | -- | -- | 0,0001 | 9  |

BRAPP: брахіарія плосколиста (*Brachiaria Platyphylla*);  
 CYPDI: смикавець різнорідний (*Cyperus difformis*);  
 CYPES: смикавець їстівний (*Cyperus esculentus*);  
 CYPRI: смикавець ірія (*Cyperus iria*);  
 DIGSA: куряча лапка криваво-червона (*Digitaria sanguinalis*);  
 ECHCG: плоскуха звичайна, півняче просо (*Echinochloa crus-galli*);  
 ECHCO: плоскуха селянська (*Echinochloa colonum*);  
 LEFCH: лептохлора китайська (*Leptochloa Chinesis*);  
 SCPJU: японський очерет (*Schoenoplectus junicoides*);  
 SEBEX: сесбанія росла (*Sesbania exaltata*);  
 ORYSK: рис (*Oryza sativa*);  
 ORYSJ: рис (*Oryza sativa*);  
 g ai/ha: грами діючої речовини на гектар.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

##### 5 1. Сполука формули (I)



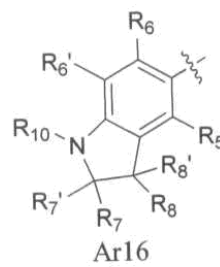
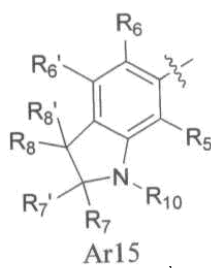
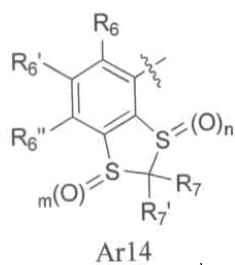
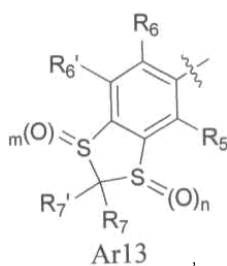
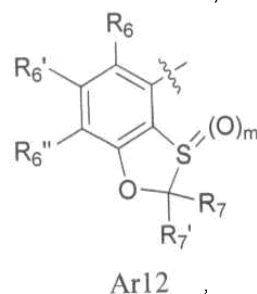
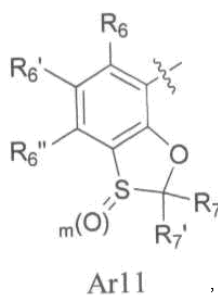
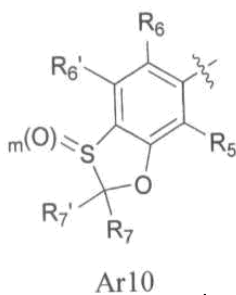
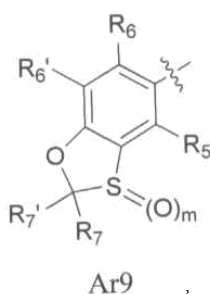
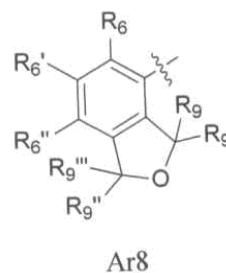
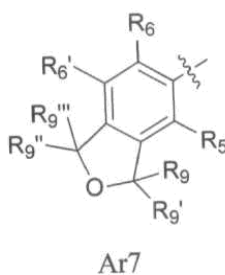
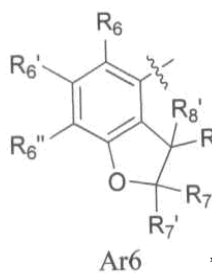
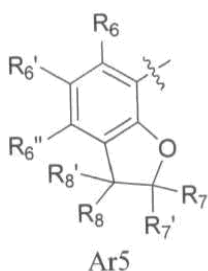
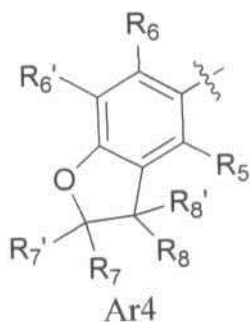
де

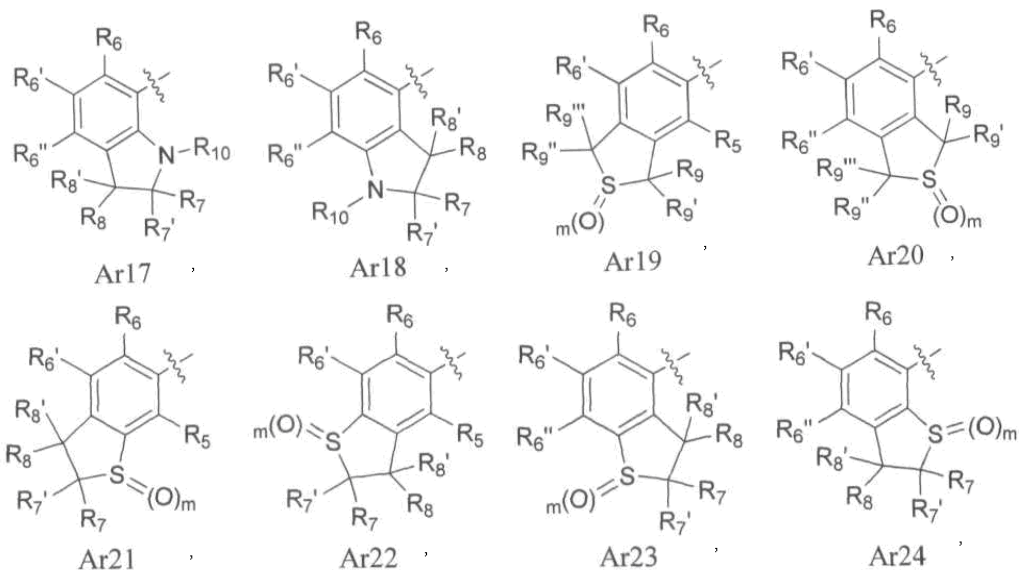
- 10 X означає N або CY, де Y являє собою водень, галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>галогеналкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>галогеналкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>алкілтіо або C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>галогеналкілтіо;  
 R<sup>1</sup> являє собою OR<sup>1'</sup> або NR<sup>1''</sup>R<sup>1'''</sup>, де R<sup>1'</sup> являє собою водень, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>алкіл або C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>арилалкіл, і R<sup>1''</sup> і R<sup>1'''</sup>, незалежно являють собою водень, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>алкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>алкеніл або C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>алкініл;  
 R<sup>2</sup> означає галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкіл, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>алкеніл, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкеніл, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>алкініл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкілтіо, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкілтіо, аміно, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіламіно, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкіламіно, форміл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>алкілкарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>галогеналкілкарбоніл, ціано або групу формули -CR<sup>17</sup>=CR<sup>18</sup>-SiR<sup>19</sup>R<sup>20</sup>R<sup>21</sup>, де R<sup>17</sup> означає водень, F або Cl; R<sup>18</sup> означає
- 15

водень, F, Cl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>галогеналкіл, і R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> і R<sup>21</sup> незалежно являють собою C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>циклоалкіл, феніл, заміщений феніл, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>алкокси або OH;

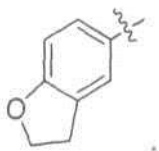
- 5 R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> незалежно являють собою водень, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>галогеналкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>алкеніл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>галогеналкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>алкініл, форміл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>алкілкарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>галогеналкілкарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкоксикарбоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкілкарбаміл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкілсульфоніл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>триалкілсиліл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>діалкілфосфоніл, або R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> разом з атомом N утворюють 5- або 6-членний насичений або ненасичений цикл, або ж R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> разом являють собою =CR<sup>3'</sup>(R<sup>4'</sup>), де R<sup>3'</sup> і R<sup>4'</sup> незалежно являють собою водень, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>алкеніл, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>алкініл, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкокси або C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіламіно, або R<sup>3</sup> і R<sup>4</sup> разом з =C являють собою 5- або 6-членний насичений цикл;

- 10 А являє собою одну з груп Ar4-Ar24:





- 5  $R^5$  являє собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$ алкіл,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл,  $C_1$ - $C_3$ алкокси,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкокси,  $C_1$ - $C_3$ алкілтіо,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкілтіо, аміно,  $C_1$ - $C_4$ алкіламіно або  $C_2$ - $C_4$ галогеналкіламіно;
- $R^6$  являє собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$ алкіл,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл,  $C_1$ - $C_3$ алкокси,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкокси,  $C_1$ - $C_3$ алкілтіо,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкілтіо, аміно,  $C_1$ - $C_4$ алкіламіно або  $C_2$ - $C_4$ галогеналкіламіно;
- 10  $R^{6'}$  означає водень або галоген;
- $R^{6''}$  являє собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$ алкіл,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл, циклопропіл, галогенциклопропіл,  $C_2$ - $C_4$ алкеніл,  $C_2$ - $C_4$ галогеналкеніл,  $C_2$ - $C_4$ алкініл,  $C_1$ - $C_3$ алкокси,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкокси,  $C_1$ - $C_3$ алкілтіо,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкілтіо, аміно,  $C_1$ - $C_4$ алкіламіно,  $C_2$ - $C_4$ галогеналкіламіно, CN або  $NO_2$ ;
- 15  $R^7$  і  $R^7'$  незалежно являють собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$ алкіл,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл або  $C_1$ - $C_3$ алкокси;
- $R^8$  і  $R^8'$  незалежно являють собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$ алкіл,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл або  $C_1$ - $C_3$ алкокси;
- $R^9$ ,  $R^9'$ ,  $R^{9''}$  і  $R^{9'''}$  незалежно являють собою водень, галоген,  $C_1$ - $C_4$ алкіл,  $C_1$ - $C_4$ галогеналкіл або  $C_1$ - $C_3$ алкокси;
- 20  $R^{10}$  являє собою водень,  $C_1$ - $C_6$ алкіл,  $C_1$ - $C_6$ галогеналкіл,  $C_3$ - $C_6$ алкеніл,  $C_3$ - $C_6$ галогеналкіл,  $C_3$ - $C_6$ алкініл, форміл,  $C_1$ - $C_3$ алкілкарбоніл,  $C_1$ - $C_3$ галогеналкілкарбоніл або  $C_1$ - $C_6$ триалкілсиліл;
- коefficient  $m$ , якщо він присутній в формулі, означає 0, 1 або 2; і
- коefficient  $n$ , якщо він присутній в формулі, означає 0, 1 або 2;
- 25 або N-оксид або прийнятна для сільськогосподарського застосування сіль вказаної сполуки; за умови, що A не є



2. Сполука за п. 1, де Ar являє собою Ar4, Ar5, Ar6, Ar7, Ar8, Ar15, Ar16, Ar17 або Ar18.
- 30 3. Сполука за будь-яким з пп. 1-2, де coefficient  $m$  у випадку його присутності у формулі, означає 0 або 1, і coefficient  $n$ , у випадку його присутності у формулі, означає 0 або 1.
4. Сполука за будь-яким з пп. 1-3, де  $R^1$  означає  $OR^{1'}$ .
5. Сполука за будь-яким з пп. 1-4, де  $R^2$  означає галоген,  $C_2$ - $C_4$ алкеніл,  $C_2$ - $C_4$ галогеналкеніл або  $C_1$ - $C_4$ алкокси.
- 35 6. Сполука за будь-яким з пп. 1-5, де  $R^2$  означає Cl, метокси, вініл або 1-пропеніл.
7. Сполука за будь-яким з пп. 1-6, де обидва замісники  $R^3$  і  $R^4$  являють собою атоми водню.
8. Сполука за будь-яким з пп. 1-7, де X означає N, CH або CF.
9. Сполука за будь-яким з пп. 1-8, де  $R^5$  являє собою водень або галоген.
10. Сполука за п. 9, де  $R^5$  являє собою водень або F.

11. Сполука за будь-яким з пп. 1-10, де  $R^6$  являє собою водень або F.
12. Сполука за будь-яким з пп. 1-11, де  $R^6$  являє собою водень.
13. Сполука за будь-яким з пп. 1-12, де:  
 $R^2$  означає галоген,  $C_2$ - $C_4$ алкеніл або  $C_1$ - $C_4$ алкокси;  
5 обидва замісники  $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню; і  
X означає N, CH або CF;  
Ar являє собою Ar7, Ar9, Ar10, Ar13, Ar15, Ar16, Ar19, Ar21 або Ar22;  
 $R^5$  означає водень або F;  
 $R^6$  означає водень або F;
- 10  $R^6$  означає водень;  
 $R^7$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^9$ ,  $R^9$  і  $R^{9''}$ , якщо ці замісники наявні у відповідній групі Ar, незалежно являють собою водень або фтор.
14. Сполука за будь-яким з пп. 1-13, де:  
 $R^2$  означає хлор;
- 15  $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню; і  
X означає N, CH або CF.
15. Сполука за будь-яким з пп. 1-13, де:  
 $R^2$  означає метокси;  
 $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню; і
- 20 X означає N, CH або CF.
16. Сполука за будь-яким з пп. 1-13, де:  
 $R^2$  означає вініл або 1-пропеніл;  
 $R^3$  і  $R^4$  є атомами водню; і  
X означає N, CH або CF.
- 25 17. Гербіцидна композиція, яка включає сполуку за будь-яким з пп. 1-16 і прийнятний для сільськогосподарського застосування ад'ювант або носій.
18. Композиція за п. 17, яка додатково включає щонайменше одну додаткову гербіцидну сполуку.
19. Композиція за п. 17 або 18, яка додатково включає засіб, який захищає корисні рослини.
- 30 20. Спосіб боротьби з небажаною рослинністю, який включає нанесення гербіцидно ефективною кількості сполуки за будь-яким з пп. 1-16 або композиції за будь-яким з пп. 17-19.

---

Комп'ютерна верстка С. Чулій

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601