



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123214** (13) **C2**  
(51) МПК (2021.01)  
**C07D 209/54** (2006.01)  
**A01N 43/38** (2006.01)  
A01P 13/00

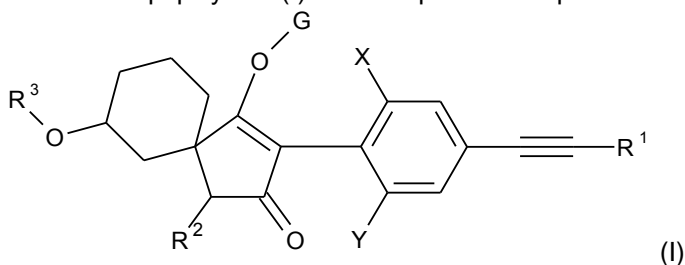
НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2018 04990</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Ангерманн Альфред (DE), Лер Стефан (DE), Фішер Райнер (DE), Бояк Гуйдо (DE), Хельмке Хендрік (DE), Шмутцлер Дірк (DE), Дітріх Хансйорг (DE), Гатцвайлер Ельмар (DE), Розінгер Крістофер Хью (DE)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>04.10.2016</b>	<b>(73)</b> Володілець (володільці): <b>БАЄР КРОПСАЄНС АКЦІЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim am Rhein, Germany (DE)</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>04.03.2021</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Пахаренко Олександр Володимирович, реєстр. №136</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції: <b>15188613.2</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO0174770, A1, 11.10.2001 WO2015040114, A1, 26.03.2015
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції: <b>06.10.2015</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Парижської конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>EP</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>25.07.2018, Бюл.№ 14</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>03.03.2021, Бюл.№ 9</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>PCT/EP2016/073590, 04.10.2016</b>	

**(54) НОВІ АЛКІНІЛЗАМІЩЕНІ 3-ФЕНІЛПІРОЛІДИН-2,4-ДІОНИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ ЯК ГЕРБИЦИДІВ****(57) Реферат:**

Винахід стосується нових ефективних алкінілзаміщених N-фенілпіролідін-2,4-діонів згідно із загальною формулою (I) або їх агрохімічно прийнятних солей



причому

X означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-галоалкіл або C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкіл, Y означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл або C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкіл, R<sup>1</sup> означає водень, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкіл, або C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкіл, R<sup>2</sup> означає водень або метил, R<sup>3</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкіл, G означає водень, відщеплювану групу L або катіон E.

**UA 123214 C2**

Винахід стосується також гербіцидної композиції, що містить сполуку загальної формули (I), а також застосування відповідної винаходів сполуки для боротьби з бур'яновими рослинами і травами у культурах корисних рослин.

Винахід стосується нових гербіцидно активних алкініл-заміщених 3-фенілпіролідин-2,4-діонів згідно з загальною формулою (I) або їх агрохімічно прийнятних солей, а також їх застосування для боротьби з бур'яновими рослинами і травами у культурах корисних рослин.

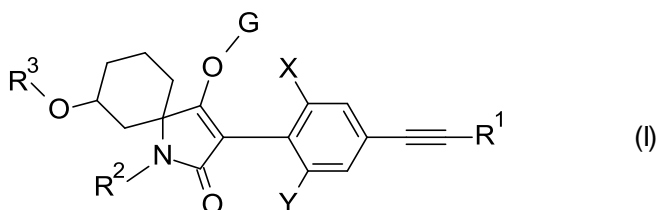
Клас сполук 3-арилпіролідин-2,4-діони, а також їх одержання і застосування як гербіцидів добре відомі з рівня техніки. Крім цього, описані також похідні біциклічних 3-арил-піролідин-2,4-діонів (EP-A-355 599, EP-A-415 211 і JP-A-12-053 670 та ін.), а також заміщені моноциклічні похідні 3-арил-піролідин-2,4-діонів (EP-A-377 893 і EP-A-442 077 тощо) із гербіцидною, інсектицидною або фунгіцидною дією.

Алкініл-заміщені-3-фенілпіролідин-2,4-діони із гербіцидною дією відомі також із публікацій WO 96/82395, WO 98/05638, WO 01/74770, WO 14/032702 або WO15/040114.

Ефективність дії цих гербіцидів проти бур'янових рослин залежить від численних параметрів, наприклад від застосовуваної кількості, препаративної форми (композиції), конкретного виду чи спектру бур'янових рослин, які підлягають знищенню, кліматичних умов і характеристик ґрунту, а також тривалості дії та швидкості розпаду гербіциду. Для розгортання достатньої гербіцидної дії численних гербіцидів необхідно застосовувати їх у великій кількості і/або проти вузького спектра бур'янових рослин, унаслідок чого їх застосування виявляється неекономічним. Тому існує потреба в альтернативних економічних і водночас ефективних гербіцидах із поліпшеними параметрами.

Таким чином, задачею винаходу є розроблення нових сполук, позбавлених вищевказаних недоліків.

Тому винахід стосується нових алкініл-заміщених-N-фенілпіролідин-2,4-діонів загальної формули (I)



або їх агрохімічно прийнятної солі, причому

X означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-галоалкіл або C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкіл,

Y означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл або C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкіл,

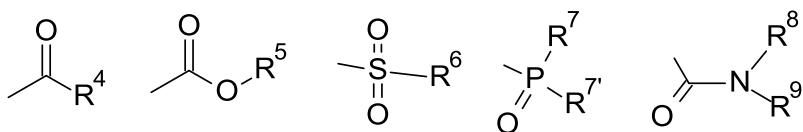
R<sup>1</sup> означає водень, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкіл, або C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкіл,

R<sup>2</sup> означає водень або метил,

R<sup>3</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкіл,

G означає водень, відщеплювана група L або катіон E; причому

L означає один із наведених далі залишків



в яких

R<sup>4</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл,

R<sup>5</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл,

R<sup>6</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл, незаміщений феніл або феніл, одно- або багаторазово заміщений галогеном, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілом, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-галоалкілом, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-галоалкокси, нітро або ціано,

R<sup>7</sup>, R<sup>7'</sup> означають незалежно один від одного метокси або етокси,

R<sup>8</sup> і R<sup>9</sup> означають у кожному випадку незалежно один від одного метил, етил, феніл або разом утворюють насичене 5-, 6- або 7-членне кільце, або разом утворюють насичений 5-, 6-, або 7-членний гетероцикл, що містить атом кисню або сірки,

E означає іон лужного металу, еквівалент іону лужноземельного металу, еквівалент іону алюмінію, еквівалент іону перехідного металу, магній-галоген-катіон, або

іон амонію, у якого необов'язково один, два, три або всі чотири атоми водню можуть бути заміщені однаковими або різними залишками, вибраними з груп, що включають водень, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-алкіл, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-алкокси або C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-циклоалкіл, які в кожному випадку можуть бути одно- або багаторазово заміщені фтором, хлором, бромом, ціано, гідрокси або розірвані одним або кількома атомами кисню або сірки, або

циклічний вторинний або третинний аліфатичний або гетероаліфатичний іон амонію, наприклад морфоліній, тіоморфоліній, піперидиній, піролідиній, або в кожному випадку протонований 1,4-діазабіцикло[1.1.2]октан (DABCO) або 1,5-діазабіцикло[4.3.0]ундец-7-ен (DBU), або

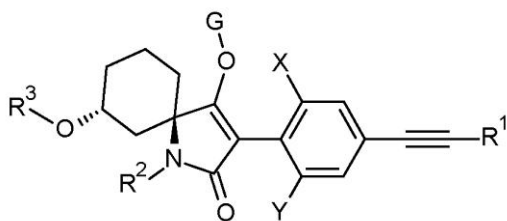
гетероциклічний катіон амонію, наприклад у кожному випадку протонований піридин, 2-метилпіридин, 3-метилпіридин, 4-метилпіридин, 2,4-диметилпіридин, 2,5-ди-метилпіридин, 2,6-диметилпіридин, 5-етил-2-метилпіридин, пірол, імідазол, хінолін, хіноксалін, 1,2-диметилімідазол, 1,3-диметилімідазол-метилсульфат, або також означає іон сульфону.

Відповідні винаходові сполуки взагалі визначені формулою (I). Переважні замісники і діапазони значень залишків у наведених вище і нижче формулах пояснюються далі:

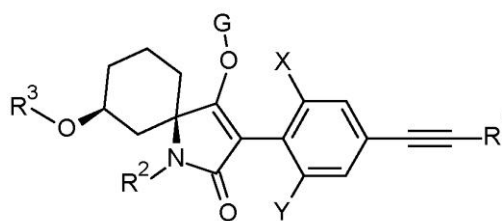
У формулі (I) і всіх наступних формулах алкільні залишки, що містять понад два атоми вуглецю, можуть бути нерозгалуженими або розгалуженими. Алкільні залишки означають, наприклад, метил, етил, n- або i-пропіл, n-, i-, t- або 2-бутил, пентили, такі як n-пентил, 2,2-диметилпропіл і 3-метилбутил. Циклоалкіл означає карбоциклічну насичену кільцеву систему що містить 3-6 атомів вуглецю, наприклад циклопропіл, циклобутил, циклопентил або циклогексил.

Галоген означає фтор, хлор, бром або йод.

Сполуки формули (I) залежно від виду замісників можуть перебувати в формі геометричних і/або оптичних ізомерів або сумішей ізомерів різного складу, наприклад також у формі цис- або транс-ізомерів, які визначені таким чином:



транс-форма



цис-форма

Необов'язково утворювані в процесі синтезу суміші ізомерів можна розділяти традиційними технічними методами.

Як чисті ізомери, так і суміші таутомерів і ізомерів, їх одержання та застосування, а також засоби, які їх містять, є предметом даного винаходу. Проте, далі для спрощення завжди вказані сполуки формули (I), хоча йдеться як про чисті сполуки, так і необов'язково про суміші із різним вмістом ізомерних і таутомерних сполук.

Переважаючими є сполуки, в яких

X означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл або C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкіл,

Y означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл або C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкіл,

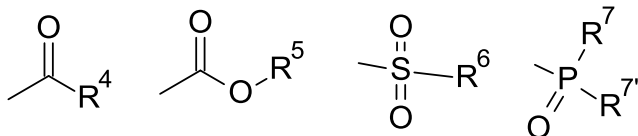
R<sup>1</sup> означає водень, метил, етил, ізопропіл або циклопропіл,

R<sup>2</sup> означає водень або метил,

R<sup>3</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл,

G означає водень, відщеплювану групу L або катіон E, причому

L означає один із наведених далі залишків



в яких

R<sup>4</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл,

R<sup>5</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл,

R<sup>6</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл, незаміщений феніл або феніл, заміщений галогеном, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкілом або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси,

R<sup>7</sup>, R<sup>7'</sup> означають незалежно один від одного метокси або етокси,

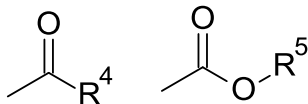
E означає іон лужного металу, еквівалент іону лужноземельного металу, еквівалент іону алюмінію або еквівалент іону перехідного металу, або

іон амонію, у якого необов'язково один, два, три або всі чотири атоми водню можуть бути заміщені однаковими або різними залишками, вибраними з груп, що включають водень або C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-алкіл, або третинний аліфатичний або гетероаліфатичний іон амонію, або гетероциклічний

катіон амонію, наприклад у кожному випадку протонований піридин, хінолін, хіноксалін, 1,2-диметилімідазол, 1,3-диметилімідазол-метилсульфат, або також означає іон сульфонію.

Особливо переважними є сполуки загальної формули (I), в яких

- 5 X означає метил, етил або циклопропіл,  
 Y означає метил або етил,  
 R<sup>1</sup> означає водень, метил, етил, ізопропіл або циклопропіл,  
 R<sup>2</sup> означає водень,  
 R<sup>3</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкокси-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл,  
 10 G означає водень, відщеплювану групу L або катіон E, причому  
 L означає один із наведених далі залишків



в яких

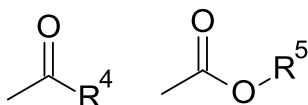
R<sup>4</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл,

R<sup>5</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл,

- 15 E означає іон лужного металу, еквівалент іону лужноземельного металу, еквівалент іону алюмінію, еквівалент іону перехідного металу або означає магній-галоген-катіон, катіон тетра-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-алкіламонію або гетероциклічний катіон амонію, наприклад у кожному випадку протонований піридин або хінолін.

Цілоком переважними є сполуки формули (I), в яких

- 20 X означає метил або етил  
 Y означає метил або етил,  
 R<sup>1</sup> означає водень, метил, етил або циклопропіл,  
 R<sup>2</sup> означає водень,  
 R<sup>3</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкокси-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл,  
 25 G означає водень, відщеплювану групу L або катіон E, причому  
 L означає один із наведених далі залишків



в яких

R<sup>4</sup> означає метил, етил або ізопропіл,

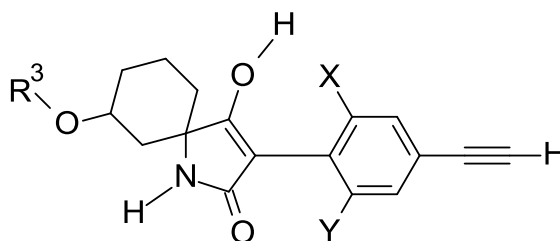
- 30 R<sup>5</sup> означає метил, етил або ізопропіл,

E означає катіон натрію, калію, триметиламонію, піридинію, хінолінію або триметилсульфонію або еквівалент іону кальцію або магнію.

Зокрема для пояснення слід вказати такі відповідні винаходів сполуки:

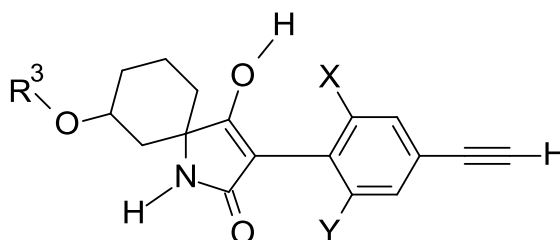
Таблица 1:

Приклади за номерами 1.01-1.42, в яких R<sup>1</sup> означає H



Приклад №	R <sup>3</sup>	X	Y
1.01	Me	H	Me
1.02	Me	H	Et
1.03	Me	Me	Me
1.04	Me	Me	Et
1.05	Me	Et	Et
1.06	Me	циклопропіл	Me

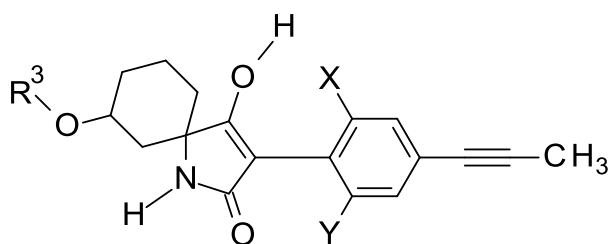
Таблиця 1:

Приклади за номерами 1.01-1.42, в яких R<sup>1</sup> означає Н

Приклад №	R <sup>3</sup>	X	Y
1.07	Me	циклопропіл	Et
1.08	Et	H	Me
1.09	Et	H	Et
1.10	Et	Me	Me
1.11	Et	Me	Et
1.12	Et	Et	Et
1.13	Et	циклопропіл	Me
1.14	Et	циклопропіл	Et
1.15	н-пропіл	H	Me
1.16	н-пропіл	H	Et
1.17	н-пропіл	Me	Me
1.18	н-пропіл	Me	Et
1.19	н-пропіл	Et	Et
1.20	н-пропіл	циклопропіл	Me
1.21	н-пропіл	циклопропіл	Et
1.22	і-пропіл	H	Me
1.23	і-пропіл	H	Et
1.24	і-пропіл	Me	Me
1.25	і-пропіл	Me	Et
1.26	і-пропіл	Et	Et
1.27	і-пропіл	циклопропіл	Me
1.28	і-пропіл	циклопропіл	Et
1.29	н-бутил	H	Me
1.30	н-бутил	H	Et
1.31	н-бутил	Me	Me
1.32	н-бутил	Me	Et
1.33	н-бутил	Et	Et
1.34	н-бутил	циклопропіл	Me
1.35	н-бутил	циклопропіл	Et
1.36	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	H	Me
1.37	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	H	Et
1.38	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	Me	Me
1.39	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	Me	Et
1.40	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	Et	Et
1.41	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	циклопропіл	Me
1.42	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-	циклопропіл	Et

Таблиця 2:

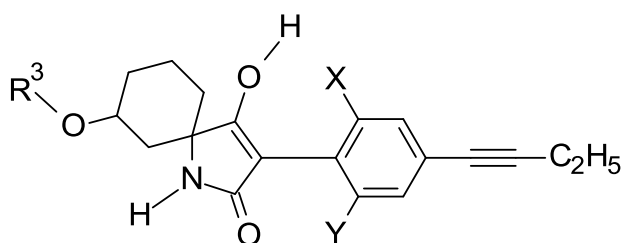
Приклади за номерами 2.01-2.42, в яких  $R^1$  означає  $CH_3$



Приклади за номерами 2.01 – 2.42, причому  $R^3$ , X і Y ідентичні наведеним у Таблиці 1.

Таблиця 3:

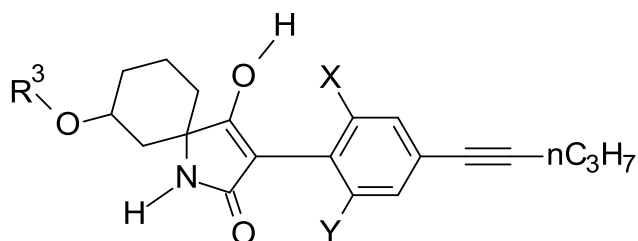
Приклади за номерами 3.01-3.42, в яких  $R^1$  означає  $C_2H_5$



Приклади за номерами 3.01 – 3.42, причому  $R^3$ , X і Y ідентичні наведеним у Таблиці 1.

Таблиця 4:

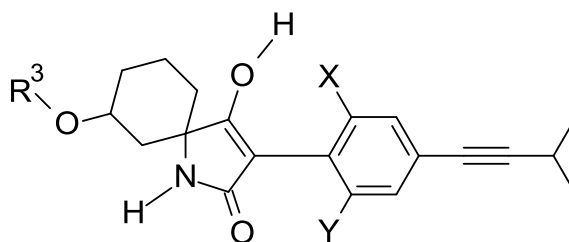
Приклади за номерами 4.01-4.42, в яких  $R^1$  означає  $nC_3H_7$



Приклади за номерами 4.01 – 4.42, причому  $R^3$ , X і Y ідентичні наведеним у Таблиці 1.

Таблиця 5:

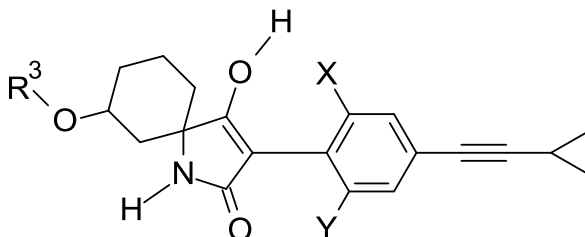
Приклади за номерами 5.01-5.42, в яких  $R^1$  означає ізопропіл



Приклади за номерами 5.01-5.42, причому  $R^3$ , X і Y ідентичні наведеним у Таблиці 1.

Таблиця 6:

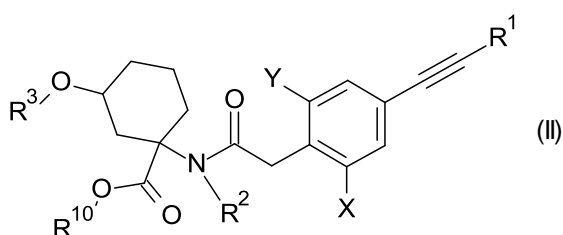
Приклади за номерами 6.01-6.42, в яких R<sup>1</sup> означає циклопропіл



Приклади за номерами 6.01-6.42, причому R<sup>3</sup>, X і Y ідентичні наведеним у Таблиці 1.

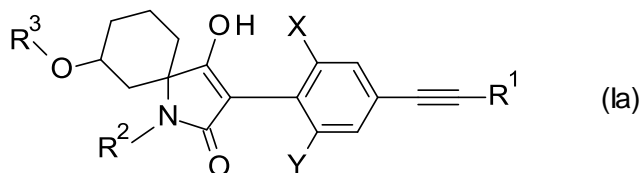
Одержання відповідних винаходів сполук загальної формули (I) може бути здійснене згідно з описаними в літературі методами, наприклад причому

а) сполуку загальної формули (II)



в якій X, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> і R<sup>3</sup> мають наведені вище значення, а R<sup>10</sup> означає алкіл, переважно означає метил або етил, необов'язково в присутності відповідного розчинника або розріджувача, піддають циклізації із застосуванням відповідної основи із формальним відщепленням групи R<sup>10</sup>OH, або

б) сполуку загальної формули (Ia),

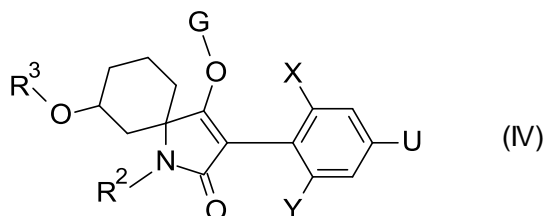


в якій X, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> і R<sup>3</sup> мають наведені вище значення, вводять у реакцію зі сполукою загальної формули (III),

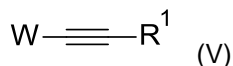
Hal-L (III)

в якій L має наведене вище значення, а Hal може означати галоген, переважно хлор або бром, або сульфогрупу, необов'язково в присутності відповідного розчинника або розріджувача, а також відповідної основи,

(с) сполуку загальної формули (IV),



в яких X, Y, R<sup>2</sup> і R<sup>3</sup> і G мають наведені вище значення, а U означає відповідну відщеплювану групу, таку як, наприклад, йод, бром, трифлат або нонафлат, що містить відповідний алкільний реагент загальної формули (V),



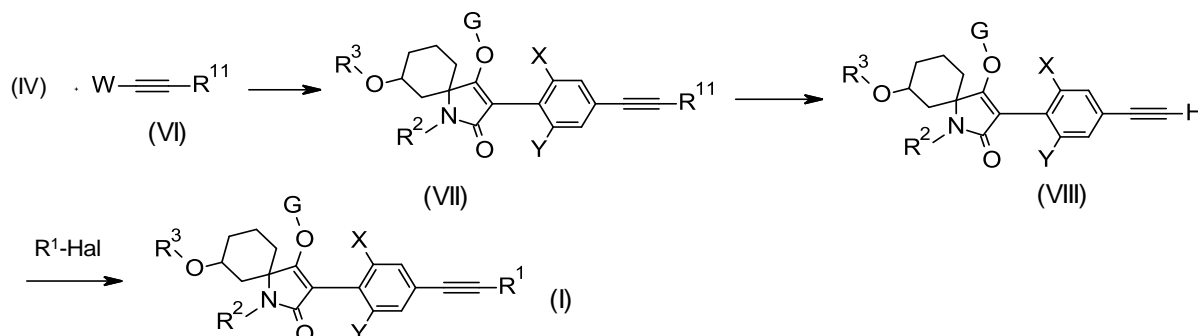
в якій R<sup>1</sup> має наведене вище значення, а W означає водень або відповідну відщеплювану групу, піддають перетворенню, необов'язково в присутності відповідних каталізаторів і відповідної основи. Відщеплюваними групами W можуть бути, наприклад, атоми галогенів, такі



як, наприклад, хлор, бром або йод, алкілсульфонестерні групи, такі як, наприклад, трифлат, мезилат або нонафлат, хлорид магнію, хлорид цинку, триалкілолов'яний залишок, карбоксил, а також залишки борної кислоти, такі як  $-B(OH)_2$  або  $-B(O-алкіл)_2$ . Дуже добре придатними до застосування каталізаторами є зокрема комплекси  $Pd^0$ , причому в багатьох випадках дуже

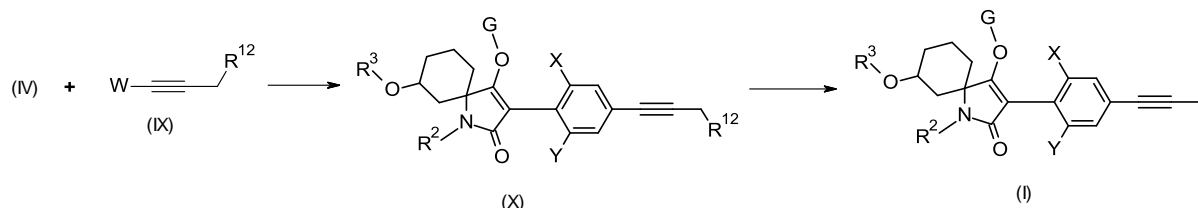
Описана методика відповідає рівню техніки і в іншому відома із відповідної спеціальної літератури як "каталізована паладієм перехресна конденсація", "реакція конденсації Соногашіра (Sonogashira), Негіші (Negishi), Сузуки (Suzuki), Штілле (Stille) або Кумади (Kumada)".

Альтернативно сполуку загальної формули (IV) можна піддавати перетворенню із застосуванням алкінільного реагента загальної формули (VI) аналогічно описаній вище методиці конденсації, після чого розщеплювати на етинільні сполуки загальної формули (VIII), які, насамкінець, перетворювати із застосуванням відповідного реагента алкілювання на відповідну винаходові сполуку (I), причому в кожному випадку X, Y,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , G, U і W мають описані вище значення, а відщеплювана група  $R^{11}$  може означати, наприклад, групу  $(C_1-C_4-алкіл)_2C-OH$  або також триметилсиліл.



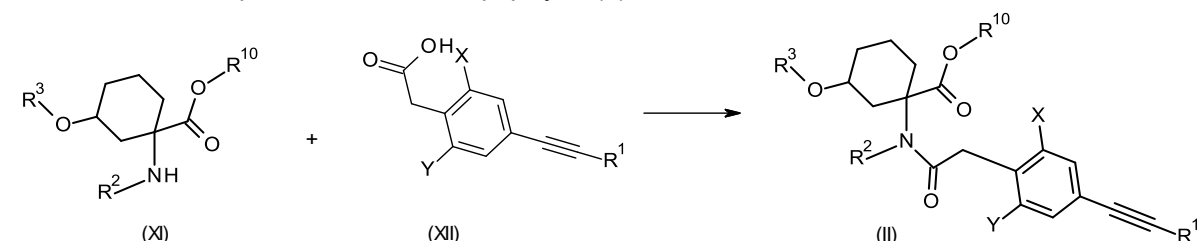
Ця також відома з літератури методика докладніше описана, наприклад, у публікаціях у виданнях Beilstein Journal of Organic Chemistry 2011, 7(55), 426-431 і Catalysis Communications 2015, 60, 82-87.

У тому випадку, коли залишок  $R^1$  у загальній формулі (Ia) означає метил, а X, Y,  $R^2$ ,  $R^3$ , а також G, U і W мають описані вище значення, існує ще один альтернативний варіант, який полягає в перетворенні сполуки загальної формули (IV) із застосуванням алкінільного реагента загальної формули (IX), в якій  $R^{12}$  означає, наприклад,  $C_1-C_4$ - триалкілсилільний залишок, а W має наведене вище значення, аналогічно вищеописаній методиці конденсації на сполуку загальної формули (X). Після цього групу  $R^{12}$  можна відщеплювати у відповідних умовах; одержують відповідні винаходові сполуки формули (I), в якій  $R^3$  означає Me.



Ця відома з літератури методика описана, наприклад, у публікації у виданні Medicinal Chemistry 2007, 50 (7), 1627-1634.

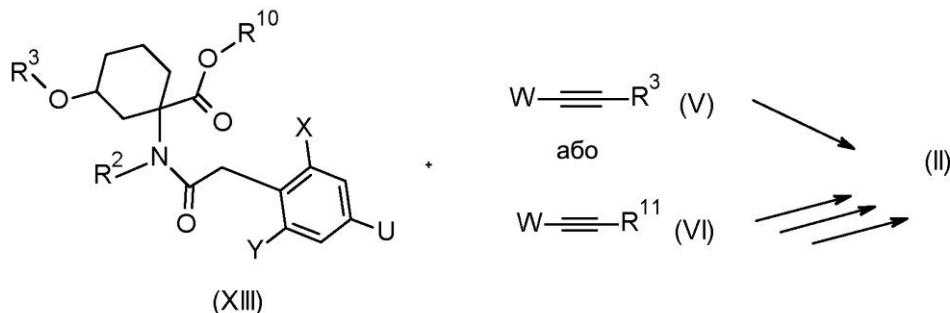
Необхідні попередники загальної формули (II)



можуть бути одержані аналогічно відомим методам, наприклад шляхом перетворення естеру амінокислоти загальної формули (XI) із фенолоцтовою кислотою загальної формули (XII), в якій X, Y,  $R^1$ ,  $R^2$  і  $R^3$  і  $R^{10}$  мають описані вище значення, необов'язково з додаванням зневоднювального засобу і необов'язково в присутності відповідного розчинника чи розріджувача.

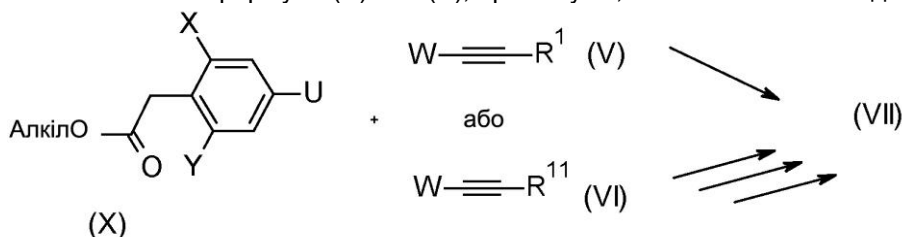
Іншим варіантом одержання попередників загальної формули (II) є зокрема також

перетворення сполуки загальної формули (XIII), в якій X, Y, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>10</sup> і U мають наведені вище значення, згідно з вищеописаною методикою перехресної конденсації зі сполукою загальної формули (V) або (VI), в якій W, R<sup>3</sup> і R<sup>11</sup> мають наведені вище значення:



5 Фенілоцтові кислоти загальної формули (VII) – а саме 2,6-диметил-4-пропаргілфеніл-оцтова кислота – у принципі згадуються в публікації WO 2015/040114, однак шлях одержання цих сполук не описаний.

Проте, вони можуть бути одержані аналогічно відомим із літератури способам, наприклад шляхом перетворення сполуки загальної формули (X), в якій X, Y, U мають наведені вище значення, а R означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл, також згідно з описаною вище методикою із застосуванням реагентів загальної формули (V) або (VI), причому W, R<sup>1</sup> і R<sup>11</sup> мають наведені вище значення.



Відповідні винаходіві сполуки формули (I) і/або їх солі, далі називані разом "відповідними винаходіві сполуками", проявляють надзвичайно високу гербіцидну ефективність проти широкого спектра економічно важливих однорічних одно- та дводольних бур'янових рослин. Високою є також ефективність активних речовин проти багатолітніх бур'янів, які важко піддаються знищенню, що виростають з ризом, кореневищ або інших зимуючих органів.

Тому предметом винаходу є також спосіб боротьби з небажаними рослинами або регулювання росту рослин, переважно в таких культурах рослин, в якому одну або кілька відповідних винаходіві сполук наносять на рослини (наприклад бур'янові рослини, такі як одно- чи дводольні бур'яни, або небажані культурні рослини), посівний матеріал (наприклад зерна, насіння або органи вегетативного розмноження, такі як бульби або ділянки пагонів із бруньками), або на ділянку, на якій ростуть рослини (наприклад посівну ділянку). При цьому відповідні винаходіві сполуки можуть бути нанесені, наприклад, у процесі передпосівної (при необхідності також шляхом внесення в ґрунт), перед- або післясходової обробки. Зокрема, можна назвати деякі приклади представників одно- та дводольних бур'янових рослин, які можна контролювати за допомогою відповідних винаходу сполук, причому наведений перелік не є підставою для обмеження їх застосування певними видами рослин.

Однорольні бур'янові рослини, які належать до родів: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

Дводольні бур'янові рослини, які належать до родів: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Artemisia, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

У разі нанесення відповідних винаходу сполук на поверхню ґрунту перед проростанням зерен повністю унеможливується проростання зародків бур'янових рослин або бур'янові рослини виростають до стадії утворення зародкових листків, але потім їх ріст припиняється, і

врешті-решт вони зовсім гинуть через три-чотири тижні.

Після нанесення активних речовин на зелені частини рослин у процесі післясходової обробки ріст бур'янових рослин припиняється і вони застигають у стадії, в якій перебували на момент нанесення активних речовин, або повністю гинуть через певний період часу, отже, в

такий спосіб завчасно і на тривалий період усувається шкідлива для культурних рослин конкуренція бур'янів.

Хоча відповідні винаходів сполуки відрізняються надзвичайною гербіцидною активністю проти одно- та дводольних бур'янів, вони ушкоджують лише незначно або взагалі не ушкоджують культурні рослини, що належать до економічно важливих культур, наприклад дводольних культур із таких родів, як *Arachis*, *Beta*, *Brassica*, *Cucumis*, *Cucurbita*, *Helianthus*, *Daucus*, *Glycine*, *Gossypium*, *Ipomoea*, *Lactuca*, *Linum*, *Lycopersicon*, *Nicotiana*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Vicia*, або однодольних культур із родів *Allium*, *Ananas*, *Asparagus*, *Avena*, *Hordeum*, *Oryza*, *Panicum*, *Saccharum*, *Secale*, *Sorghum*, *Triticale*, *Triticum*, *Zea*, зокрема *Zea* і *Triticum*, залежно від структури конкретних відповідних винаходів сполук та норми їх витрати. З цих причин описані гербіцидні засоби дуже добре придатні для селективної боротьби проти небажаного росту рослин у рослинних культурах на ділянках, засаджених сільськогосподарськими корисними рослинами або декоративними рослинами.

Окрім цього, відповідні винаходів сполуки (залежно від структури конкретних відповідних винаходів сполук та норми їх витрати) мають надзвичайно ефективну здатність до регулювання росту культурних рослин. Вони втручаються в обмін речовин рослин, регулюючи його, і тому можуть бути застосовані для цілеспрямованого впливу на речовини, що входять до складу рослин, і полегшення процесу збирання врожаю, наприклад за рахунок десикації та скорочення міжвузль. Вони можуть бути також застосовані для загального регулювання і гальмування небажаної вегетації без девіталізації рослин. Гальмування вегетації має велике значення для багатьох одно- та дводольних культур, оскільки дозволяє зменшити або взагалі уникнути полягання рослин.

Завдяки гербіцидним властивостям і здатності до регулювання росту рослин активні речовини можуть бути застосовані також для боротьби з бур'яновими рослинами в культурах рослин, створених методами генної інженерії або традиційного мутагенезу. Трансгенні рослини зазвичай відрізняються особливо переважними властивостями, наприклад стійкістю до певних пестицидів, насамперед певних гербіцидів, стійкістю до хвороб рослин або таких збудників хвороб рослин, як певні комахи чи мікроорганізми, наприклад гриби, бактерії або віруси. Іншими особливими властивостями є, наприклад, кількість, якість та придатність зібраного врожаю до тривалого зберігання, його склад і особливі компоненти. Наприклад, відомі трансгенні рослини з підвищеним вмістом або зміненою якістю крохмалю, або з іншим складом жирних кислот у зібраному врожаї.

Переважним стосовно трансгенних культур є застосування відповідних винаходів сполук в економічно важливих трансгенних культурах корисних і декоративних рослин, наприклад у злакових культурах, таких як пшениця, ячмінь, жито, овес, просо, рис, маніок і кукурудза, або в культурах цукрового буряка, бавовника, сої, рапсу, картоплі, томатів, гороху та інших видів овочів. Переважно відповідні винаходів сполуки можуть бути застосовані як гербіциди в культурах корисних рослин, які є або за допомогою технологій генної інженерії були зроблені резистентними до фітотоксичної дії гербіцидів.

Класичними способами створення нових рослин із модифікованими порівняно з існуючими рослинами властивостями є, наприклад, класичні способи розведення, а також створення мутантів. Альтернативно нові рослини зі зміненими властивостями можуть бути створені за допомогою технологій генної інженерії (див. наприклад, публікації EP-A-0221044, EP-A-0131624). Наприклад, у багатьох випадках описані

- генноінженерні зміни культурних рослин із метою модифікації синтезованих у рослинах крохмалів (наприклад публікації WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),

- трансгенні культурні рослини, які є стійкими до дії певних гербіцидів типу глюфосинатів (див. наприклад, публікації EP-A-0242236, EP-A-242246) або гліфосатів (WO 92/00377), або сульфонілкарбамідів (EP-A-0257993, US-A-5013659),

- трансгенні культурні рослини, наприклад бавовник, здатні продукувати токсини *Bacillus thuringiensis* (Bt-токсини), які надають цим рослинам резистентність до певних шкідників (EP-A-0142924, EP-A-0193259).

- трансгенні культурні рослини з модифікованим складом жирних кислот (WO 91/13972).

- культурні рослини, змінені методами генної інженерії, з новими складовими або вторинними речовинами, наприклад новими фітоалексинами, які сприяють підвищенню стійкості до захворювань (EP-A 309862, EP-A0464461),

- культурні рослини, змінені методами генної інженерії, зі зниженою фотореспірацією, вищою врожайністю та підвищеною стресостійкістю (ЕРА 0305398),  
 - трансгенні культурні рослини, які продукують фармацевтично або діагностично важливі білки ("молекулярний фармінг", англ. molecular pharming),

5 - трансгенні культурні рослини, які відрізняються вищою врожайністю або кращою якістю,  
 - трансгенні культурні рослини, які відрізняються комбінацією, наприклад, наведених вище нових властивостей ("стекинг генів", англ. gene stacking)

Численні молекулярно-біологічні технології, за допомогою яких можуть бути створені нові трансгенні рослини зі зміненими властивостями, в принципі відомі; див. наприклад публікацію I. Potrykus, G. Spangenberg (ред.) *Gene Transfer to Plants*, Springer Lab Manual (1995), видавництво Springer Verlag Berlin, Гейдельберг, або Christou, "Trends in Plant Science", 1 (1996) 423-431).

Для подібних маніпуляцій методами генної інженерії в плазміді можна вводити молекули нуклеїнової кислоти, які уможливають мутагенез або послідовні зміни шляхом рекомбінації послідовностей ДНК. За допомогою вищевказаного стандартного методу можна здійснювати, наприклад, катіонний обмін, видаляти часткові послідовності або додавати природні чи синтетичні послідовності. Для з'єднання фрагментів ДНК між собою можна застосовувати до фрагментів адаптери або лінкери, дивіться, наприклад, публікації B. Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 1-е видання, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Колд Спринг Харбор, Нью-Йорк; або Winnacker "Gene und Klone", видавництво VCH, Вайнхайм, 1-е видання 1996.

Створювати рослинні клітини зі зменшеною активністю генопродукту можна, наприклад, шляхом експресії принаймні однієї відповідної антисмислової РНК, смислової РНК для досягнення ефекту косупресії, або експресії принаймні однієї рибосоми відповідної структури, яка здійснює специфічне розщеплення транскриптів вищевказаного генопродукту. Для цього можна застосовувати, по-перше, молекули ДНК, які охоплюють всю кодуєчу послідовність генопродукту, включаючи можливі фланкуючі послідовності, а також молекули ДНК, які охоплюють лише ділянки кодуєчої послідовності, причому ці ділянки мають бути достатньо довгими, щоб викликати антисмисловий ефект у клітинах. Можливим є також застосування ДНК-послідовностей, які характеризуються високим ступенем гомології з кодуєчими послідовностями генопродукту, але не є повністю ідентичними.

При експресії молекул нуклеїнової кислоти в рослинах синтезований протеїн може бути локалізований у будь-якому компартменті рослинної клітини. Проте, для забезпечення локалізації в певному компартменті можна, наприклад, зв'язати кодуєчу ділянку з ДНК-послідовностями, які забезпечують локалізацію в певному компартменті. Такі послідовності відомі спеціалістам (див. наприклад публікації Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106). Експресія молекул нуклеїнової кислоти може відбуватися також в органеллах клітин рослини.

Трансгенні рослинні клітини можна регенерувати за допомогою відомих технологій для отримання цілих рослин. Трансгенними рослинами можуть бути в принципі рослини будь-якого виду, тобто як однодольні, так і дводольні.

Так, трансгенні рослини зі зміненими властивостями можуть бути одержані шляхом надекспресії, супресії або інгібування гомологічних (тобто природних) генів чи генних послідовностей, або експресії гетерологічних (тобто чужих) генів чи генних послідовностей.

Переважно відповідні винаходів сполуки можуть бути застосовані у трансгенних культурах, які є резистентними до ростових речовин, таких як, наприклад, дикамба, або до гербіцидів, які пригнічують незамінні рослинні ферменти, наприклад ацетолактатсинтази (АЛС), ЕПШФ синтази, глутамінсинтази (ГС) або гідроксифенілпіруват діоксигенази (ГФПД), та до гербіцидів, які належать до групи, що включає сульфонкарбаміди, гліфосати, глүфосинати або бензоїлізоксазоли та аналогічні активні речовини.

При застосуванні відповідних винаходу активних речовин у трансгенних культурах, окрім їх дії на бур'янові рослини, яку можна спостерігати в інших культурах, часто виникають ефекти, які є специфічними для застосування у відповідній трансгенній культурі, наприклад змінений або спеціально розширений спектр бур'янів, які можна знищити, змінені норми витрати препаратів, переважно добра сумісність з гербіцидами, резистентною до яких є трансгенна культура, а також вплив на ріст і врожайність трансгенних культурних рослин.

Тому предметом винаходу є також застосування відповідних винаходу сполук як гербіцидів для боротьби з бур'яновими рослинами в трансгенних культурних рослинах.

У переважній формі виконання даного винаходу сполуки загальної формули (I) можуть бути застосовані також для боротьби з бур'яновими рослинами, наприклад із групи, що включає *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiararia*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*,

Eriochloa, Leptochloa, Lolium, Ottochloa, Panicum, Pennisetum, Phalaris, Poa, Rottboellia, Setaria і/або бур'янові трави в соргових культурах; зокрема Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Digitaria, Echinochloa, Eriochloa, Lolium, Panicum, Phalaris, Poa, Setaria і/або бур'янові трави в соргових культурах,

5 - які є резистентними до одного або кількох гербіцидів, які інгібують фермент ацетил-КоА-карбоксилазу (ACCase). Інгібуючими фермент ACCase гербіцидами є зокрема піноксаден, клодінафоп-пропаргил, феноксапроп-Р-етил, диклофоп-метил, флуазипоп-Р-бутил, галоксифоп-Р-метил, квізалопфоп-Р-етил, пропаквізафоп, цигалофоп-бутил, клетодим, сетоксидим, циклоксидим, тралкоксидим або бутроксидим;

10 - і/або є резистентними до гліфосату,

- і/або є резистентними до одного або кількох інгібуючих ацетолактатсинтазу (ALS) гербіцидів, таких як, наприклад, один або кілька сульфонілкарбамідних гербіцидів (наприклад йодосульфурон-метил, мезосульфурон-метил, трибенурон-метил, триасульфурон, просульфурон, сульфосульфурон, піразосульфурон-етил, бенсульфурон-метил, нікосульфурон, флзасульфурон, йофенсульфурон, метсульфурон-метил, або будь-якого іншого сульфонілкарбаміду, описаного у публікації "The Pesticide Manual", 15-е видання (2009) або 16-е видання (2012), C.D.S. Tomlin, British Crop Protection Council, і/або одного або кількох триазолопіримідинових гербіцидів (наприклад, флорасулам, піроксулам або пеносулам), і/або одного або кількох піримідиніл-(тіо або окси)-бензоатних гербіцидів (наприклад, біспірибак-натрію або пірифталіду) і/або одного або кількох сульфоніламіно-карбонілтриазолінонових гербіцидів (наприклад, тіенкарбазон-метилу, пропоксикарбазон-натрію або флукарбазон-натрію), і/або імідазолінонових гербіцидів (наприклад, імазамоксу).

Особливими прикладами таких резистентних до ACCase- і/або ALS-інгібіторів, і/або до гліфосату бур'янових трав є зокрема Alopecurus myosuroides, Apera spica-venti, Avena fatua, 25 Avena sterilis, Brachiaria decumbens, Brachiaria plantaginea, Digitaria horizontalis, Digitaria insularis, Digitaria sanguinalis, Echinochloa colona, Echinochloa crus-galli, Eleusine indica, Lolium multiflorum, Lolium rigidum, Lolium perenne, Phalaris minor, Phalaris paradoxa, Setaria viridis, Setaria faberi або Setaria glauca.

В особливо переважній формі виконання даного винаходу відповідні винаходові сполуки загальної формули (I) можуть бути застосовані для боротьби з бур'яновими рослинами, які є резистентними до

- одного або кількох інгібуючих ACCase гербіцидів (наприклад, вибраних із вищенаведеного переліку), і саме принаймні частково внаслідок мутацій (наприклад, заміщення) однієї або кількох амінокислот в сайті-мішені ACCase бур'янової рослини (див., наприклад, публікацію S.B. 35 Powles, Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, стор. 317-347); і/або

- гліфосату, а саме принаймні частково внаслідок мутації (наприклад, заміщення) однієї або кількох амінокислот в сайті-мішені енолпірувілшкімат-3-фосфатсинтази (EPSPS) відповідної бур'янової рослини, для боротьби з якими цілеспрямовано застосовують гліфосат; і/або

40 - одного або кількох інгібуючих ALS гербіцидів (наприклад, вибраних із вищенаведеного переліку інгібуючих ALS гербіцидів), а саме принаймні частково внаслідок мутацій (наприклад, заміщення) однієї або кількох амінокислот в сайті-мішені ALS відповідної бур'янової рослини (дивіться, наприклад, публікацію S.B. Powles, Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, стор. 317-347); і/або

45 - одного або кількох інгібуючих ACCase гербіцидів (наприклад, вибраних із вищенаведеного переліку) і/або гліфосату, і/або одного або кількох інгібуючих ALS гербіцидів (наприклад, вибраних із вищенаведеного переліку), а саме принаймні частково внаслідок зумовленої метаболізмом резистентності до гербіцидів, наприклад, принаймні частково внаслідок впливу на метаболізм ферментів системи цитохром P450 (дивіться, наприклад, публікацію S.B. Powles, 50 Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", Annu. Rev. Plant Biol., 2010, 61, стор. 317-347).

Параметри відповідних винаходів сполук є кращими порівняно зі сполуками з рівня техніки, наприклад сполукою 41.03 у публікації WO 2015/040114 (дивіться також порівняльні параметри у Таблицях 9 і 10).

55 Відповідні винаходу сполуки можуть бути застосовані в формі змочуваних порошків, здатних до емульгування концентратів, розчинів для розбризкування, дустів або гранулятів у стандартних композиціях. Тому предметом винаходу є також гербіцидні та регулюючі ріст рослин засоби, які містять відповідні винаходові сполуки.

60 Із відповідних винаходів сполук можна виготовляти різні композиції залежно від заданих біологічних і/або хіміко-фізичних параметрів. Можливими варіантами композицій є, наприклад:

змочувані порошки (WP), водорозчинні порошки (SP), водорозчинні концентрати, здатні до емульгування концентрати (EC), емульсії (EW), такі як емульсії типу "масло у воді" та "вода в маслі", розчини для розбризкування, концентрати суспензій (SC), дисперсії на олійній або водній основі, здатні до змішування з оліями розчини, капсульовані суспензії (CS), дусти (DP), протруйники, грануляти для розкидання на поверхні ґрунту та нанесення на ґрунт, грануляти (GR) в формі мікрогранулятів, гранулятів для розбризкування, виготовлення суспензій та адсорбуючих гранулятів, здатні до диспергування у воді грануляти (WG), водорозчинні грануляти (SG), аерозольні композиції ультранизького об'єму (ULV), мікрокапсули та воски. Ці окремі види композицій в принципі відомі та описані, наприклад, у публікаціях: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", том 7, видавництво C. Hauser Verlag, Мюнхен, 4-е видання 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, Нью-Йорк, 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3-є видання 1979, G. Goodwin Ltd., Лондон.

Застосовувані в композиціях необхідні допоміжні засоби, наприклад інертні речовини, поверхнево-активні речовини, розчинники та інші додаткові матеріали також відомі та описані, наприклад, у публікаціях: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2-е видання, Darland Books, Колдуел, Нью-Джерсі; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2-е видання, J. Wiley & Sons, Нью-Йорк; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2-е видання, Interscience, Нью-Йорк, 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Риджвуд, Нью-Джерсі; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., Нью-Йорк, 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Штуттгарт, 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", том 7, C. Hauser Verlag, Мюнхен, 4-е видання, 1986.

На основі цих композицій можуть бути виготовлені також комбінації з іншими пестицидно активними речовинами, такими як, наприклад, інсектициди, акарициди, гербіциди, фунгіциди, а також із антидотами, добривами і/або регуляторами росту, наприклад у формі готової до застосування композиції або резервуарної суміші. Придатними до засосування антидотами є, наприклад, мефенпір-діетил, ципросульфамід, ізоксадифен-етил, флорімет-фосфат і дихлорпід.

Змочуваними порошками є препарати, здатні до однорідного диспергування у воді, які крім активної речовини, розріджувача або інертної речовини містять ще іонні і/або неіонні поверхнево-активні речовини (змочувальні засоби, диспергатори), наприклад поліоксіетильовані алкілфеноли, аліфатичні спирти та аміни, сульфати полігліколевих етерів жирних спиртів, алкансульфонати, алкілбензолсульфонати, лігнінсульфонат натрію, 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфат натрію, дибутилнафталінсульфонат натрію або метил-олеоїл таурат натрію. Для виготовлення змочуваних порошків гербіцидні активні речовини піддають тонкому перемелюванню, наприклад, у стандартних пристроях, таких як молоткові млини, ударні млини з ситами та крильчаткою і повітряно-струминні млини, і одночасно або потім змішують із допоміжними засобами для композицій.

Придатні до емульгування концентрати виготовляють шляхом розчинення активної речовини в органічному розчиннику, наприклад у бутанолі, циклогексаноні, диметилформаміді, ксилолі, або у висококиплячих ароматичних сполуках чи вуглеводнях, або в сумішах органічних розчинників із додаванням одного чи кількох іонних або неіонних поверхнево-активних речовин (емульгаторів). Придатними до застосування емульгаторами є, наприклад: кальцієві солі алкіларилсульфонових кислот, такі як додецилбензолсульфонат кальцію, або неіонні емульгатори, такі як естери полігліколю та жирних кислот, алкіларилполігліколевий етер, полігліколеві етери аліфатичних спиртів, продукти конденсації пропіленоксиду і етиленоксиду, алкілполіетери, сорбітанові естери, такі як, наприклад, естери сорбіту і жирних кислот, або поліоксіетилден-сорбітанові естери, такі як, наприклад, поліоксіетилден-сорбітановий естер жирної кислоти.

Дусти одержують шляхом перемелювання активної речовини з тонкодисперсними твердими речовинами, наприклад тальком, природними глинами, такими як каолін, бентоніт та пірофіліт, або діатомовою землею.

Концентрати суспензій можуть бути виготовлені на водній або масляній основі. Їх можна одержувати, наприклад, шляхом мокрого подрібнення у стандартних кульових млинах із додаванням у разі необхідності поверхнево-активних речовин, наприклад таких, які були вказані вище для інших типів композицій.

Емульсії, наприклад типу "масло у воді" (EW), можна одержати, наприклад, за допомогою мішалок, колоїдних млинів і/або статичних змішувачів із застосуванням водних органічних розчинників і в разі необхідності поверхнево-активних речовин, наприклад таких, які вже були наведені вище для інших композицій.

Грануляти можуть бути одержані або шляхом розпилення активної речовини крізь сопло на адсорбуючий гранульований інертний матеріал або шляхом нанесення концентратів активної речовини із застосуванням зв'язувальних речовин, наприклад полівінілового спирту, поліакрилату натрію, або також мінеральних масел, на поверхню носіїв, таких як пісок, каолініти або гранульований інертний матеріал. Відповідні активні речовини також можна гранулювати стандартним способом для одержання гранульованих добрив, за бажанням у суміші з добривами.

Грануляти, які здатні до диспергування у воді, зазвичай одержують такими стандартними способами, як розпилювальне сушіння, гранулювання у псевдозрідженому шарі, в тарілчастому грануляторі, змішування у високошвидкісних змішувачах та екструзія без твердої інертної речовини.

Способи одержання гранулятів за допомогою тарілчастих грануляторів, екструдерів, способи гранулювання у псевдозрідженому шарі та розпиленням описані, наприклад у публікаціях "Spray-Drying Handbook", 3-є видання 1979, G. Goodwin Ltd., Лондон; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, сторінки 147 та наст.; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5-е видання, компанія McGraw-Hill, Нью-Йорк, 1973, с. 8-57.

Більш детальний опис композицій засобів захисту рослин наведений, наприклад, у публікаціях G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., Нью-Йорк, 1961, стор. 81-96, та J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5-е видання, Blackwell Scientific Publications, Оксфорд, 1968, стор. 101-103.

Агрохімічні композиції містять, як правило, від 0,1 до 99 мас. %, зокрема від 0,1 до 95 мас. % відповідних винаходів сполук.

Концентрація активної речовини в змочуваних порошках становить, наприклад, приблизно від 10 до 90 мас. %, решта до 100 мас. % складається зі стандартних компонентів композиції. Концентрація активної речовини в здатних до емульгування концентратах може становити наприклад від 1 до 90 мас. %, переважно від 5 до 80 мас. %. Пилоподібні композиції (дусти) містять від 1 до 30 мас. % активної речовини, переважно від 5 до 20 мас. % активної речовини; розчини для розбризкування містять приблизно від 0,05 до 80, переважно від 2 до 50 мас. % активної речовини. Вміст активної речовини у здатних до диспергування у воді гранулятах залежить почасти від форми активної сполуки, тобто рідкої чи твердої, а також від застосовуваних для гранулювання допоміжних речовин, наповнювачів тощо. Вміст активної речовини у здатних до диспергування у воді гранулятах становить, наприклад, від 1 до 95 мас. %, переважно від 10 до 80 мас. %.

Окрім цього, зазначені композиції активних речовин у разі необхідності містять традиційні засоби для поліпшення адгезії, змочувальні засоби, диспергатори, емульгатори, засоби для посилення пенетрації, консерванти, антифризи і розчинники, наповнювачі, барвники і носії, антиспінювачі, антитранспіранти та засоби для регулювання значення рН і в'язкості.

На основі цих композицій можуть бути виготовлені також комбінації з іншими пестицидно активними речовинами, такими як, наприклад, інсектициди, акарициди, гербіциди, фунгіциди, а також із антидотами, добривами і/або регуляторами росту, наприклад, у формі готової до застосування композиції або резервуарної суміші.

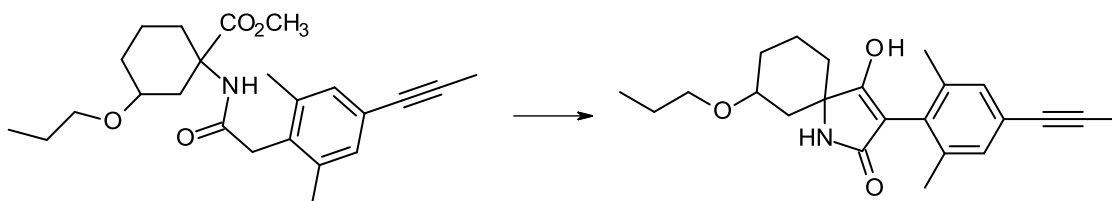
Для застосування комерційно доступні композиції в разі необхідності розбавляють; наприклад, для розбавлення змочуваних порошків, здатних до емульгування концентратів, дисперсій і здатних до диспергування у воді гранулятів використовують воду. Пилоподібні композиції (дусти), грануляти для розкидання на поверхні ґрунту чи нанесення на ґрунт, а також розчини для розбризкування перед застосуванням зазвичай вже не розбавляють іншими інертними речовинами.

Залежно від зовнішніх умов, таких як температура, вологість, вид застосовуваного гербіциду, змінюється зокрема необхідна норма витрати сполук формули (I). Вона може коливатися в межах широкого діапазону, наприклад від 0,001 до 1,0 кг/га або більше активної речовини, проте, переважно вона становить від 0,005 до 750 г/га.

Далі наведені приклади для додаткового пояснення винаходу.

А. Хімічні приклади

Приклад D3: 3-[2,6-диметил-4-(проп-1-ін-1-іл)феніл]-4-гідрокси-7-пропокси-1-азаспіро-[4.5]дец-3-ен-2-он

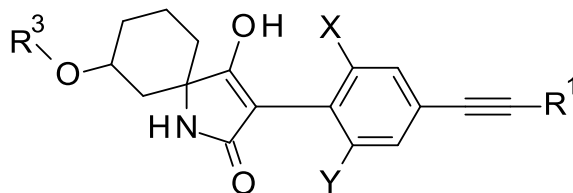


- 5 1,50 г (3,75 ммоль) метил-1-([2,6-диметил-4-(проп-1-ін-1-іл)феніл]-ацетил)аміно-3-пропоксициклогексанкарбоксилату в 10 мл диметилформаміду (ДМФ) протягом 30 хвилин при кімнатній температурі по краплях додавали до розчину 1,05 г калію бутилату (9,2 ммоль) у 5 мл ДМФ і перемішували протягом ночі при цій температурі. Суміш виливали на крижану воду, підкислювали 2N соляною кислотою до pH=1 і відсмоктували утворений осад. Після висушування одержали 1,18 г (86 %) вказаної в заголовку сполуки в формі безбарвних кристалів із Fp. 219 °C.

Таблиця 7:

## Приклади за номерами D1-D14

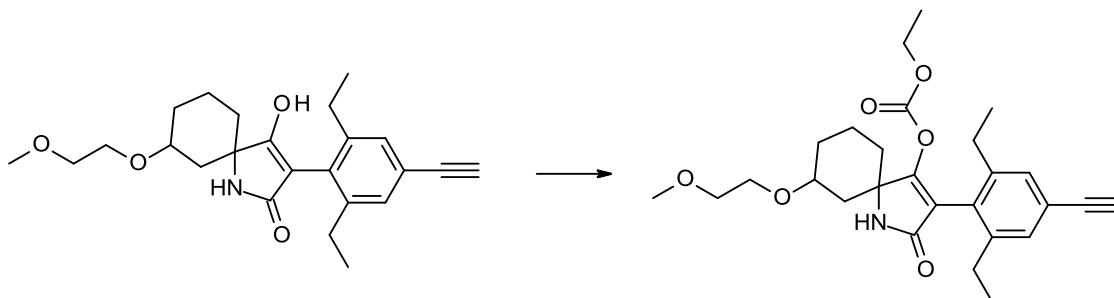
Наведені далі відповідні винаходові сполуки одержують аналогічно Прикладу D3, а також згідно із загальними даними щодо одержання.



Приклад №	R <sup>3</sup>	X	Y	R <sup>1</sup>	<sup>1</sup> H-ЯМР [400 МГц, δ у м.ч., d <sub>6</sub> -ДМСО] або точка плавлення [°C]
D1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp. 235 °C
D2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp. 285 °C
D3	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp. 219 °C
D4	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Fp. 135-136 °C
D5	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	δ = 1,01 (мс, 6H), 1,55-1,80 (м, 4H), 2,02 (с, 3H), 2,37 (мс, 4H), 3,25 (с, 3H), 3,41 (мс, 2H), 3,48-3,61 (м, 3H), 7,05 (с, 2H)
D6	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	δ = 1,08 (мс, 1H) 1,30 (мс, 1H), 1,58-1,82 (м, 4H), 2,02 (мс, 9H), 3,24 (с, 3H), 3,41 (мс, 2H), 3,52 (мс, 2H), 3,57 (мс, 1H), 7,05 (с, 2H)
D7	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	
D8	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	δ = 1,00 (мс, 3H), 2,05 (с, 3H), 2,40 (мс, 2H), 3,25 (с, 3H), 3,40 (мс, 2H), 3,47-3,62 (м, 3H), 7,05 (с, 1H), 7,07 (с, 1H)
D9	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	δ = 1,02 (мс, 3H), 1,60-1,88 (м, 5H), 2,05 і 2,08 (с, в обох випадках, Σ3H), 2,43 (мс, 2H), 3,22 (с, 3H), 3,40-3,62 (м, 3H), 4,08 (с, 1H), 7,13 (с, 1H), 7,16 (с, 1H)
D10	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	δ = 1,05 (мс, 6H), 2,40 (мс, 4H), 3,24 (с, 3H), 3,41 (мс, 2H), 3,45-3,65 (м, 3H), 4,09 (с, 1H), 7,15 (с, 2H)
D11	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	δ = 0,86 (т, 3H), 1,02 (т, 3H), 1,09 (мс, 1H), 1,29 (мс, 1H), 1,48 (квінт, 2H), 2,02 (с, 3H), 2,40 (мс, 2H), 3,55 (мс, 1H), 7,06 (с, 1H), 7,07 (с, 1H)
D12	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	
D13	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	δ = 1,31 (мс, 2H), 2,08 (с, 3H), 2,11 (с, 3H), 3,25 (с, 3H), 3,40 (мс, 2H), 3,52 (мс, 2H), 3,59 (мс, 1H), 4,09 (с, 1H), 7,15 (с, 2H)
D14	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	



Приклад Р7: 3-(4-етиніл-2,6-діетилфеніл)-4-гідрокси-7-(2-метоксіетокси)-1-азаспіро[4.5]дец-3-ен-2-он

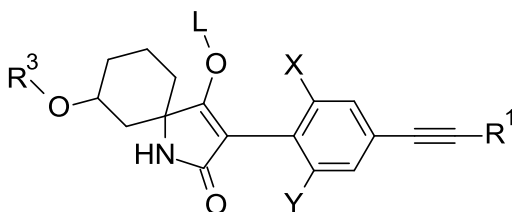


176 мг (0,44 ммоль) 3-(4-етиніл-2,6-діетилфеніл)-4-гідрокси-8-метокси-1-аза-спіро[4,5]-дец-3-ен-2-ону закладали у 0,5 мл триетиламіну у 8 мл дихлорметану і перемішували протягом 10 хвилин при температурі 40 °С. Після цього по краплях повільно додавали 58 мг (0,53 ммоль) етилового естеру хлормурашиної кислоти в 3 мл дихлорметану і після цього перемішували протягом 3 годин при кімнатній температурі. Промивали із застосуванням 10 мл розчину гідрокарбонату натрію і 10 мл води, висушували (із застосуванням сульфату магнію) і видаляли розчинник відгонкою, очищали вихідний продукт методом колонкової хроматографії на силікагелі (етилацетат/н-гептан). Таким чином одержали 70 мг (33 %) вказаної в заголовку сполуки у формі безбарвної твердої речовини.

Таблиця 8:

Приклади за номерами Р1-Р23

Наведені далі відповідні винаходів сполуки одержують аналогічно Прикладу Р7, а також згідно із загальними даними щодо одержання.

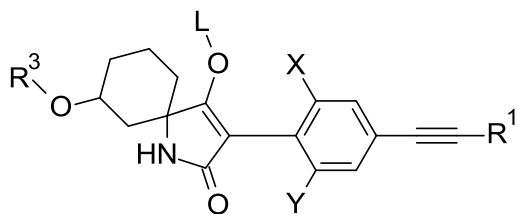


Приклад №	R <sup>3</sup>	X	Y	R <sup>1</sup>	L	<sup>1</sup> H-ЯМР [400 МГц, δ у м.ч., CDCl <sub>3</sub> ] або точка плавлення [°C]
P1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
P2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
P3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	COiPr	Fp. 206 °C
P4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 202 °C
P5	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp. 173 °C
P6	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	COiPr	Fp. 208 °C
P7	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	δ = 1,15 (мс, 9H), 1,80 (мс, 2H), 1,99 (мс, 2H), 2,20 (мс, 2H), 2,52 (мс, 4H), 3,05 (с, 1H), 3,38 (с, 3H), 3,46 (мс, 1H), 3,52 (мс, 2H), 4,02 (кв, 2H), 7,23 (с, 2H)
P8	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	COiPr	δ = 0,98 (д, 3H), 1,18 (мс, 6H), 2,45-2,60 (м, 5H), 3,04 (с, 1H), 3,38 (с, 3H), 3,48 (мс, 1H), 3,51 (мс, 2H), 3,56-3,70 (м, 2H), 7,22 (с, 2H)
P9	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	δ = 1,10-1,19 (мс, 6H), 1,72-1,88 (м, 2H), 1,90-2,05 (м, 2H), 2,50 (мс, 2H), 3,38 (с, 3H), 3,52 (мс, 2H), 4,01 (кв, 2H),
P10	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	COiPr	δ = 0,98 (мс, 6H), 1,15 (мс, 3H), 1,90-2,05 (м, 2H), 2,19 і 2,22 (синглет у кожному випадку, Σ 3H), 2,50 (мс,

Таблиця 8:

## Приклади за номерами P1-P23

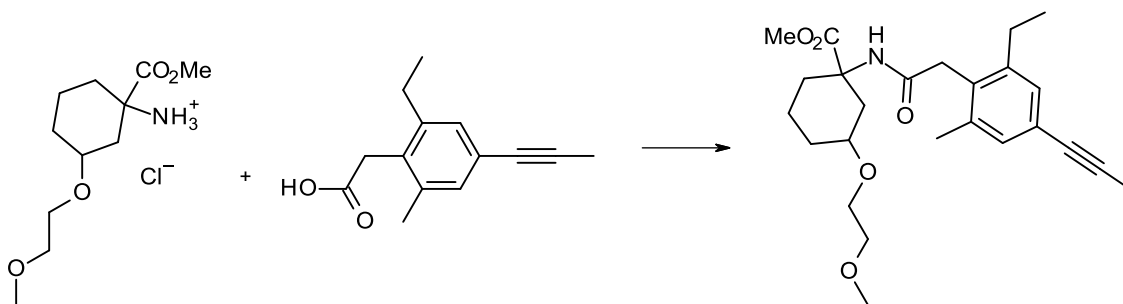
Наведені далі відповідні винаходові сполуки одержують аналогічно Прикладу P7, а також згідно із загальними даними щодо одержання.



Приклад №	R <sup>3</sup>	X	Y	R <sup>1</sup>	L	<sup>1</sup> H-ЯМР [400 МГц, δ у м.ч., CDCl <sub>3</sub> ] або точка плавлення [°C]
						3H), 3,02 (с, 1H), 3,39 (с, 3H), 3,40-3,72 (м, 5H)
P11	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	δ = 1,12 (т, 3H), 1,80 (мс, 2H), 1,99 (мс, 2H), 2,19 (с, 3H), 2,21 (с, 3H), 3,02 (с, 1H), 3,38 (с, 3H), 3,48 (мс, 1H), 3,51 (мс, 2H), 3,63 (мс, 2H), 4,02 (кв, 2H), 7,22 (с, 1H), 7,24 (с, 1H)
P12	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	COiPr	δ = 0,97 (д, 6H), 1,12 (мс, 6H), 2,05 (с, 3H), 2,49 (мс, 2H), 3,38 (с, 3H), 3,45 (мс, 1H), 3,52 (мс, 2H), 3,48-3,70 (м, 2H), 7,12 (с, 2H)
P13	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	δ = 1,10-1,18 (мс, 6H), 2,02 (с, 3H), 2,48 (мс, 2H), 3,38 (с, 3H), 4,02 (кв, 2H), 7,10 (мс, 2H)
P14	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> iPr	δ = 1,08 (мс, 6H), 2,00 (с, 3H), 2,18 (мс, 6H), 3,47 (с, 3H), 3,43 (мс, 1H), 3,51 мс, 2H), 3,62 (мс, 2H), 4,62 (мс, 1H), 7,07 (с, 2H)
P15	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	δ = 1,12 (т, 3H), 2,02 (с, 3H), 2,18 (мс, 6H), 3,38 (с, 3H), 3,43 (мс, 1H), 3,51 (мс, 2H), 3,62 (мс, 2H), 4,00 (кв, 2H), 7,08 (с, 2H)
P16	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	δ = 1,23 (мс, 2H), 1,48 (мс, 2H), 1,79 (мс, 2H), i 1,99 (мс, 2H), 2,02 (с, 3H), 2,18 (мс, 6H), 3,38 (с, 3H), 3,47 (мс, 1H), 3,51 (мс, 2H), 3,58 (с, 3H), 3,55-3,70 (м, 2H), 7,08 (с, 2H)
P17	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	COiPr	δ = 1,00 (д, 6H), 1,91-2,05 (м, 2H), 2,19 (с, 3H), 2,21 (с, 3H), 2,52 (гепт, 1H), 3,01 (с, 1H), 3,38 (с, 3H), 3,45 (мс, 1H), 3,51 (мс, 2H), 3,63 (мс, 2H), 7,18 (с, 2H)
P18	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
P19	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
P20	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
P21	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	COiPr	δ = 0,89-1,02 (м, 6H), 1,12 (мс, 3H), 2,02 (с, 3H), 2,18 i 2,20 (синглет у кожному випадку, Σ3H), 2,40-2,58 (м, 2H), 3,35-3,49 (м, 2H), 7,09 (с, 1H), 7,11 (с, 1H)
P22	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
P23	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	COiPr	

Приклади одержання (вихідні матеріали)

Приклад G24: Метил-1-([2-етил-6-метил-4-(проп-1-ін-1-іл)феніл]ацетил)аміно)-3-(2-метоксіетокси)циклогексанкарбоксилат

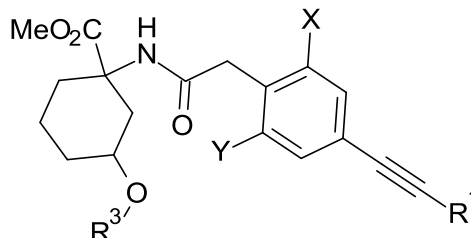


- 5 1,00 г (4,6 ммоль) 2-етил-6-метил-4-пропінілфенілоцтової кислоти розчиняли в 25 мл дихлорметану і змішували з однією краплею ДМФ. Додавали 1,25 г (9,88 ммоль) оксалілхлориду і нагрівали до кипіння до завершення газоутворення зі зворотним холодильником. Після цього реакційний розчин концентрували, двічі змішували із 30 мл дихлорметану в кожному випадку і повторно концентрували, а потім закладали у 4 мл дихлорметану (розчин 1). 1,33 г (5 ммоль)
- 10 хлориду цис-3-метоксіетокси-1-(метокси-карбоніл)циклогексанамінію, а також 1 г триетиламіну розчиняли в 20 мл дихлорметану і по краплях додавали розчин 1 протягом 90 хвилин. Після перемішування протягом 18 годин змішували з 50 мл води, відокремлювали органічну фазу, концентрували і очищали методом колонкової хроматографії (силікагель, градієнт етилацетат/н-гептан). Одержали 1,71 г (87 %) бажаної цільової сполуки.
- 15

Таблиця 9:

Приклади за номерами G1-G30

Наведені далі сполуки одержують аналогічно Прикладу G24, а також згідно із загальними даними щодо одержання.

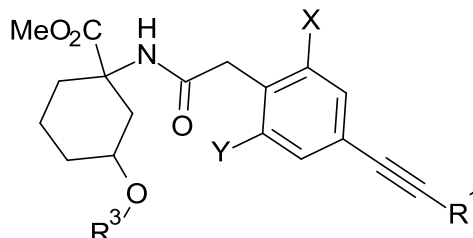


Приклад №	R <sup>3</sup>	X	Y	R <sup>1</sup>	<sup>1</sup> H-ЯМР (400 МГц, δ у м.ч., CDCl <sub>3</sub> ) чи точка плавлення
G1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
G2	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
G3	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
G4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
G5	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
G6	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	
G7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
G8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
G9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
G10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp. 158 °C
G11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	
G12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	
G13	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
G14	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
G15	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
G16	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp. 145 °C
G17	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	
G18	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	

Таблиця 9:

## Приклади за номерами G1-G30

Наведені далі сполуки одержують аналогічно Прикладу G24, а також згідно із загальними даними щодо одержання.



Приклад №	R <sup>3</sup>	X	Y	R <sup>1</sup>	<sup>1</sup> H-ЯМР (400 МГц, δ у м.ч., CDCl <sub>3</sub> ) чи точка плавлення
G19	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
G20	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
G21	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
G22	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	δ = 1,22 (мс, 6H), 2,62 (мс, 2H), 3,35 (с, 3H), 3,68 (с, 2H), 7,20 (с, 2H)
G23	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	δ = 2,01 (с, 3H), 2,33 (с, 6H), 3,47 (с, 3H), 3,53-3,70 (м, 3H), 3,70 (с, 2H), 7,07 (с, 2H)
G24	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	δ = 1,21 (т, 3H), 2,05 (с, 3H), 2,18 (с, 3H), 2,52 (кв, 2H), 3,37 (с, 3H), 3,48 (мс, 4H), 3,62 (с, 2H), 7,17 (с, 1H), 7,19 (с, 1H)
G25	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Fr. 154-155 °C
G26	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
G27	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
G28	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
G29	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	
G30	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	

## В. Приклади композицій

- а) Пилоподібний препарат (дуст) одержують шляхом змішування 10 мас. часток сполуки формули (I) і/або її солі та 90 мас. часток тальку як інертної речовини та перемелювання суміші в ударному млині.
- б) Змочуваний порошок, який легко диспергується у воді, одержують шляхом змішування 25 масових часток сполуки формули (I) і/або її солей, 64 масових часток кварцу з домішкою каоліну як інертної речовини, 10 масових часток лігнінсульфонату калію та 1 мас. частку олеоїлметилтауринату натрію як змочувального засобу і диспергатора, та перемелювання суміші в штифтовому млині.
- в) Концентрат дисперсії, який легко диспергується у воді, одержують шляхом змішування 20 масових часток сполуки формули (I) і/або її солей, 6 масових часток алкілфенолполігліколевого етеру (<sup>®</sup>Triton X 207), 3 масових часток ізотридеканол-полігліколевого етеру (8 EO) і 71 мас. часток парафінового мінерального масла (температурний інтервал кипіння, наприклад, від близько 255 до понад 277 °C) і перемелювання суміші в кульовому млині до дисперсності менше 5 мікронів.
- д) Здатний до емульгування концентрат одержують із 15 масових часток сполуки формули (I) і/або її солей, 75 масових часток циклогексанону як розчинника і 10 масових часток оксіетильованого нонілфенолу як емульгатора.
- е) Здатний до диспергування у воді гранулят одержують шляхом змішування 75 мас. часток сполуки формули (I) та/або її солей, 10 мас. часток лігнінсульфонату кальцію, 5 мас. часток лаурилсульфату натрію, 3 мас. часток полівінілового спирту та 7 мас. часток каоліну, перемелювання в штифтовому млині та гранулювання одержаного порошку у псевдозрідженому шарі шляхом обприскування водою як гранулюючою рідиною.

- f) Здатний до диспергування у воді гранулят одержують також шляхом гомогенізації та попереднього подрібнення на колоїдному млині
- 25 вагових часток сполуки загальної формули (I) та/або її солей,
- 5 мас. часток 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфону натрію,
- 2 мас. часток олеїлметилтауринату натрію,
- 1 мас. частку полівінілового спирту,
- 17 мас. часток карбонату кальцію та
- 50 мас. часток води,
- наступного перемелювання суміші в кульовому млині та насамкінець розпилювання і
- висушування одержаної в такий спосіб суспензії в башті для сушіння розпилюванням із застосуванням насадки для розпилювання однієї речовини.
- С. Біологічні параметри
1. Гербіцидна дія при передсходовій обробці
- Насіння одно- та дводольних бур'янових і культурних рослин викладали в горщики з деревноволокнистого матеріалу в шар піщаного суглинку і вкривали шаром ґрунту. З композицій відповідних винаходів сполук у формі змочуваних порошків (WP) або концентратів емульсій (EC) виготовляли водну суспензію чи емульсію із застосуванням необхідної нормованої кількості води в перерахунку від 600 до 800 л/га із додаванням 0,2 % змочувального засобу, які наносили на поверхню покривного шару ґрунту.
- Після обробки горщики встановлювали в теплицю і витримували в сприятливих для росту досліджуваних рослин умовах. Візуальну оцінку пошкоджень дослідних рослин здійснювали через 3 тижні порівняно з необробленими контрольними рослинами (ефективність гербіцидної дії у відсотках (%): ефективність 100 % відповідала загибелі рослин, ефективність 0 % означала, що стан оброблених рослин не відрізнявся від стану контрольних рослин).
- Небажані рослини / бур'яни:
- ALOMY: Alopecurus myosuroides
- AMARE: Amaranthus retroflexus
- CYPES: Cyperus esculentus
- LOLMU: Lolium multiflorum
- VERPE: Veronica persica
- POLCO: Polygonum convolvulus
- SETVI: Setaria viridis
- AVEFA: Avena fatua
- ECHCG: Echinochloa crus-galli
- STEME: Stellaria media
- VIOTR: Viola tricolor

Таблиця 10:

Гербіцидна дія при передсходовій обробці

Приклад №	Доза [г акт.реч./га]	Гербіцидна дія [%] проти					
		ALOMY	AVEFA	CYPES	ECHCG	LOLMU	SETVI
D1	320	100	100		100	100	100
	80	100	80		100	100	100
D2	320	100	100		100	100	100
	80	100	80		100	100	100
D3	320	100	100		100	100	100
	80	100	80		100	100	100
D4	320			100	100	80	80
	80						
D5	320	100	100		100	100	100
	80	100	100		100	100	100
D6	320	100	100	90	100	100	100
	80	100	100		100	100	100
D7	320	100	100		100	100	100
	80	100			100	100	100
D8	320	100	100	100	100	100	100
	80	100	100		100	100	100

Таблиця 10:

## Гербіцидна дія при передсходовій обробці

Приклад №	Доза [г акт.реч./га]	Гербіцидна дія [%] проти					
		ALOMY	AVEFA	CYPES	ECHCG	LOLMU	SETVI
D10	320	100	100		100		100
	80	90	90		100		100
P1	320	100	100	100	100	100	100
	80	100	80	100	100	100	100
P2	320	100	100		100	100	100
	80	100	100		100	100	100
P3	320	100	80		100	100	100
	80	90			100	100	100
P4	320	100	100		100	100	100
	80	100	100		100	100	100
P5	320	100	80		100	100	100
	80	80			90	90	90
P6	320	80			90	100	100
	80						
P12	320	100	100		100	100	100
	80	100	100		100	100	100
P13	320	100	100	90	100	100	100
	80	100	100		100	100	100
P14	320	100	100		100	100	100
	80	100	100		100	100	100
P15	320	100	100		100	100	100
	80	100	100		100	100	100
P16	320	100	100		100	100	
	80	100	100		100	100	

Як свідчать результати згідно з Таблицею 10, відповідні винаходіві сполуки проявляють високу гербіцидну ефективність проти широкого спектра бур'янових трав і рослин при застосуванні для передсходової обробки. Наприклад, ефективність дії сполук D1-D8, D10, P1-P6 і P12-P16 при нормі витрати 320 г акт.реч./га проти таких бур'янових рослин, як *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* і *Setaria viridis*, у кожному випадку становить 80-100 %. Тому відповідні винаходіві сполуки придатні для боротьби з небажаним ростом рослин шляхом передсходової обробки.

## 2. Гербіцидна дія при післясходовій обробці

Насіння одно- та дводольних бур'янових і культурних рослин викладали у горщики з деревноволокнистого матеріалу в шар піщаного суглинку, вкривали шаром ґрунту і витримували в теплиці в сприятливих для росту умовах. Через 2-3 тижні після посіву досліджувані рослини обробляли на стадії одного листа. 3 композицій відповідних винаходіві сполук у формі змочуваних порошків (WP) або концентратів емульсій (EC) виготовляли водну суспензію чи емульсію із застосуванням необхідної нормованої кількості води в перерахунку від 600 до 800 л/га із додаванням 0,2 % змочувального засобу, якою обприскували зелені частини рослин.

Таблиця 11:

## Гербіцидна дія при післясходовій обробці

Приклад №	Доза [г акт.реч./га]	Гербіцидна дія [%] проти						
		ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLMU	SETVI	AMARE	POLCO
D1	80	100		100	90	100		
	20	80		100		90		
D2	80	90		100	100	90		
	20			90				

Таблиця 11:

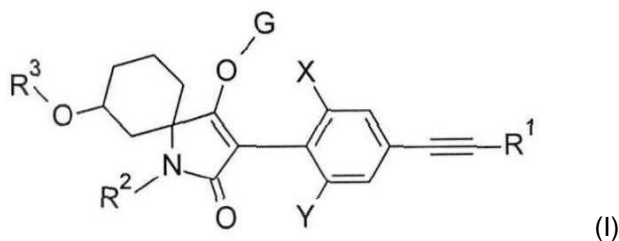
## Гербіцидна дія при післясходовій обробці

Приклад №	Доза [г акт.реч./га]	Гербіцидна дія [%] проти						
		ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLMU	SETVI	AMARE	POLCO
D3	80		90	100	100	100	90	
	20			100	80	80		
D5	80	100	100	100	100	100		
	20	100	100	100	100	100		
D6	80	100	100	100	100	100	80	80
	20	100	100	100	100	100	80	
D7	80	100	100	100	100	100		
	20	100	100	100	100	100		
D8	80	100	100	100	100	100		
	20	100	100	100	100	100		
D10	80	90	90	90				
	20	90	80	90				
P1	80					100		
	20							
P2	80			80				
	20							
P3	80			90				
	20							
P4	80	100	100	100	100	100	80	
	20			100	100	100		
P12	80	100	100	100	100	100		
	20	100	100	100	100	100		
P13	80	100	100	100	100	100		
	20	100	100	100	100	100		
P14	80	100	90	100	100	100		
	20	100	90	100	100	90		
P15	80	100	100	100	100	100	80	80
	20	100	100	100	100	100	80	
P16	80	100	100	100	100	100	80	
	20	100	100	100	100	100	80	

Як свідчать результати згідно з Таблицею 11, відповідні винаходіві сполуки проявляють високу гербіцидну ефективність проти широкого спектра бур'янових трав і рослин при застосуванні для післясходової обробки. Наприклад, ефективність дії сполук D1-D8, D10, P1-P4 і P12-P16 при нормі витрати 80 г/га проти таких бур'янових рослин, як *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* і *Setaria viridis*, у кожному випадку становить 80-100 %. Тому відповідні винаходіві сполуки придатні для боротьби з небажаним ростом рослин шляхом післясходової обробки.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Алкінілзаміщений-N-фенілпіролідін-2,4-діон загальної формули (I)



або його сіль, причому

X означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл або C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкіл,

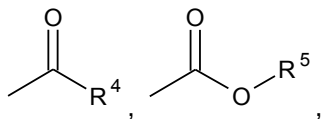
Y означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл або C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкіл,

R<sup>1</sup> означає водень, метил, етил, ізопропіл або циклопропіл,

R<sup>2</sup> означає водень,

R<sup>3</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл,

- 5 G означає водень, відщеплювану групу L або катіон E, причому L означає один із наведених далі залишків:



в яких

R<sup>4</sup> означає метил, етил, ізопропіл,

- 10 R<sup>5</sup> означає метил або етил, і

E означає катіон натрію, калію, триметиламонію, піридинію, хінолінію або триметилсульфонію або еквівалент іону кальцію або магнію.

2. Сполука за п. 1, причому R<sup>1</sup> означає метил, етил, ізопропіл або циклопропіл.

- 15 3. Сполука за будь-яким із пп. 1 або 2, причому R<sup>3</sup> означає C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл або C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкокси-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкіл.

4. Сполука за будь-яким із пп. 1-3, причому X означає метил, етил або циклопропіл, а Y означає метил або етил.

5. Сполука за будь-яким із пп. 1-4, причому X означає метил, етил або циклопропіл, Y означає метил або етил, і R<sup>2</sup> означає водень.

- 20 6. Гербіцидна композиція, що містить сполуку загальної формули (I) за будь-яким із пунктів 1-5 або її агрохімічно прийнятну сіль, і агрохімічно прийнятний носій, розріджувач і/або розчинник.

7. Гербіцидна композиція за п. 6, що містить принаймні одну агрохімічно активну речовину, вибрану з групи, що включає інсектициди, акарициди, гербіциди, фунгіциди, антидоти і регулятори росту рослин.

- 25 8. Гербіцидна композиція за п. 7, що містить антидот.

9. Гербіцидна композиція за будь-яким із пп. 6-8, що містить додатковий гербіцид.

10. Спосіб боротьби з небажаним ростом рослин, причому сполуку за будь-яким із пунктів 1-5 застосовують до небажаних рослин, частин рослин, насіння рослин або ділянку небажаного росту рослин.

- 30 11. Спосіб за п. 10, причому небажаними рослинами є рослини, вибрані з-поміж трав'янистих однодольних бур'янових рослин.

12. Спосіб за п. 10 або 11, причому його застосовують для боротьби з небажаними стійкими бур'яновими травами у культурах корисних рослин, і причому гербіцидну композицію, що містить сполуку загальної формули (I) за будь-яким із пп 1-5 або її агрохімічно прийнятну сіль, 35 наносять на небажані бур'янові рослини.

13. Спосіб за п. 12, причому корисні рослини вибрані з групи, що включає пшеницю, ячмінь, жито, овес, рис, цукровий буряк, сою, рапс, соняшник і кукурудзу.

14. Застосування сполуки формули (I) або її агрохімічно прийнятної солі за пп. 1-5 для боротьби з бур'яновими рослинами.

- 40 15. Застосування за п. 14, яке **відрізняється** тим, що сполуку формули (I) або її агрохімічно прийнятну сіль застосовують для боротьби із бур'яновими рослинами в культурах корисних рослин.

16. Застосування за п. 15, яке **відрізняється** тим, що корисні рослини є корисними трансгенними рослинами.

45