

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 033898

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.06

(21) Номер заявки
201790098

(22) Дата подачи заявки
2015.06.26

(51) Int. Cl. C07D 249/14 (2006.01)
C07D 257/06 (2006.01)
C07D 271/04 (2006.01)
C07D 271/10 (2006.01)
C07C 317/44 (2006.01)
C07C 321/28 (2006.01)
C07C 323/56 (2006.01)
A01N 43/82 (2006.01)
A01N 43/653 (2006.01)
A01N 43/713 (2006.01)

(54) ГЕРБИЦИДНО ДЕЙСТВУЮЩИЕ АМИДЫ АРИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(31) 14174873.1

(32) 2014.06.30

(33) EP

(43) 2017.06.30

(86) PCT/EP2015/064484

(87) WO 2016/001073 2016.01.07

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

БАЙЕР КРОПСАЙЕНС
АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)

(72) Изобретатель:

Аренс Хартмут, Тибес Ёрг, Вальдрафф
Кристиан, Дитрих Хансёрг,
Гатцвайлер Эльмар, Розингер
Кристофер Хью, Шмутцлер Дирк
(DE)

(74) Представитель:

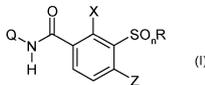
Беляева Е.Н. (BY)

(56) WO-A1-2012028579

WO-A1-2012126932

WO-A1-2011035874

(57) Изобретение касается амидов бензойной кислоты общей формулы (I) в качестве гербицидов



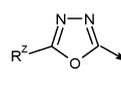
где символы и индексы имеют следующие значения: Q означает остаток Q1, Q2 или Q4



(Q1)



(Q2)



(Q4)

X означает (C₁-C₆)алкил, Z означает (C₃-C₆)циклоалкил, R означает (C₁-C₆)алкил, R^x означает метил, этил или n-пропил, R^z означает метил, n означает 0, 1 или 2.

B1

033898

033898

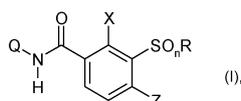
B1

Изобретение касается технической области гербицидов, в частности гербицидов для селективных мер борьбы с сорняками и сорными травами в культурах полезных растений.

Из WO 2012/028579 A1 известны амиды N-(тетразол-5-ил)- и N-(триазол-5-ил)арилкарбоновой кислоты и их применение в качестве гербицидов. WO 2012/126932 A1 описывает амиды N-(1,3,4-оксадиазол-2-ил)арилкарбоновой кислоты и их применение в качестве гербицидов. Описанные там биологически активные вещества не всегда показывают достаточное воздействие на вредные растения и/или они не полностью совместимы с отдельными важными культурными растениями, как зерновые культуры, кукуруза и рис.

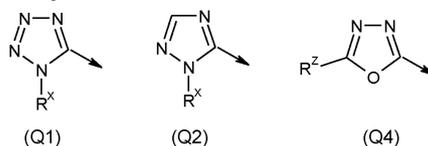
Задачей данного изобретения является получение альтернативных гербицидно действующих биологически активных веществ. Эту задачу решают с помощью описанных ниже согласно изобретению амидов арилкарбоновой кислоты, которые во 2-й позиции фенильного кольца содержат алкильный или циклоалкильный остаток, в 3-й позиции содержат серный остаток и в 4-й позиции содержат циклоалкильный остаток.

Таким образом, предметом данного изобретения являются амиды арилкарбоновых кислот формулы (I) или их соли



где символы и индексы имеют следующие значения:

Q означает остаток Q1, Q2 или Q4



X означает (C₁-C₆)алкил,

Z означает (C₃-C₆)циклоалкил,

R означает (C₁-C₆)-алкил,

R^x означает метил, этил или n-пропил,

R^z означает метил,

n означает 0, 1 или 2.

В формуле (I) и во всех последующих формулах атомы углерода могут быть неразветвленными или разветвленными. Алкильные остатки означают, например, метил, этил, n- или изопропил, n-, изо-, трет- или 2-бутил, пентил, гексил, как n-гексил, изогексил и 1,3-диметилбутил. Аналогично алкенил означает, например, аллил, 1-метил-проп-2-ен-1-ил, 2-метил-проп-2-ен-1-ил, бут-2-ен-1-ил, бут-3-ен-1-ил, 1-метил-бут-3-ен-1-ил и 1-метил-бут-2-ен-1-ил. Алкинил означает, например, пропаргил, бут-2-ин-1-ил, бут-3-ин-1-ил, 1-метил-бут-3-ин-1-ил. Кратная связь соответственно может находиться в любой позиции ненасыщенного остатка. Циклоалкил означает карбоциклическую, ненасыщенную циклическую систему с 3-6 C-атомами, например циклопропил, циклобутил, циклопентил или циклогексил. Аналогично циклоалкенил означает моноциклическую алкенильную группу с 3-6 углеродными кольцевыми членами, например циклопропенил, циклобутенил, циклопентенил и циклогексенил, причем двойная связь может находиться в любой позиции.

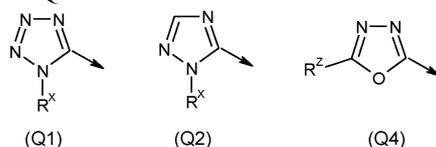
Если группа неоднократно замещена остатками, то под этим следует понимать, что эта группа замещена одним или несколькими одинаковыми или различными упомянутыми остатками.

Соединения общей формулы (I) могут быть представлены в виде стереоизомеров в зависимости от их вида и соединения заместителей. Если, например, присутствует один или несколько асимметрично замещенных атомов углерода, то могут возникать энантиомеры и диастереомеры. Также возникают стереоизомеры, если n означает 1 (сульфоксиды). Стереоизомеры могут быть получены из смесей, возникших при получении обычными методами разделения, например хроматографическим разделением. Также можно выборочно получать стереоизомеры при проведении стереоселективных реакций с использованием оптически активных исходных и/или вспомогательных веществ. Изобретение также касается всех стереоизомеров и их смесей, которые охвачены общей формулой (I), но отдельно не описаны.

Соединения формулы (I) могут образовывать соли. Солеобразование может происходить в результате воздействия основания на соединения формулы (I). Подходящими основаниями являются, например, органические амины, как триалкиламины, морфолин, пиперидин и пиридин, а также гидроксиды аммония, щелочных или щелочноземельных металлов, -карбонаты и -гидрокарбонаты, в частности гидроксид натрия и калия, карбонат натрия и калия, натрий- и гидрокарбонат калия. Эти соли являются соединениями, в которых кислотный водород замещен катионом, подходящим для сельского хозяйства, например солями металлов, в частности солями щелочных или щелочноземельных металлов, в частности солями натрия и калия, или также солями аммония, солями с органическими аминами или четвертичными солями аммония, например, с катионами формулы [NR^aR^bR^cR^d]⁺, где R^a-R^d соответственно независи-

мо друг от друга представляют собой органический остаток, в частности алкил, арил, аралкил или алкиларил. Также принимают во внимание соли алкилсульфония и алкилсульфоксония, как например, соли (C₁-C₄)-триалкилсульфония и (C₁-C₄)-триалкилсульфоксония.

Предпочтительными являются соединения общей формулы (I), где Q означает остаток Q1, Q2 или Q4



X означает метил или этил,

Z означает циклопропил или циклобутил,

R означает метил или этил,

R^X означает метил, этил или n-пропил,

R^Z означает метил,

n означает 0, 1 или 2.

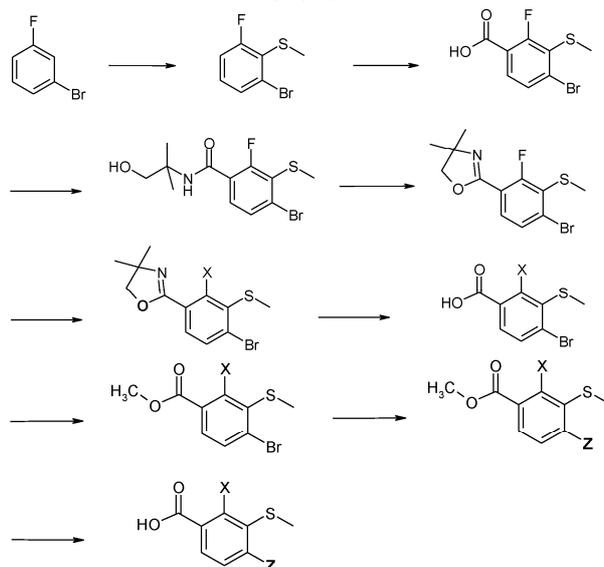
Во всех названных формулах заместители и символы, если не определено другого, имеют те же значения, которые описаны в формуле (I).

Соединения согласно изобретению, в которых Q означает Q2, а также аминотетразолы и аминотриазолы, лежащие в основе этих амидов, можно получать, например, согласно указанным в WO 2012/028579 методам.

Соединения согласно изобретению, в которых Q означает Q4, можно получать, например, согласно указанным в WO 2012/126932 методам. Лежащие в основе этих амидов 2-амино-1,3,4-оксадиазолы могут быть получены коммерческим способом или могут находиться в серийном производстве и получены синтетическими способами, хорошо известными в литературе.

Лежащие в основании соединений согласно изобретению хлориды бензойных кислот или соответствующие бензойные кислоты можно получить, например, согласно указанному в схеме 1 методу (в качестве примера для остатка R=метил). Для этого 1-бром-3-фторбензол подвергают литиированию, которое направляют во 2-позицию. Затем карбанион превращают в тиоэфир. Затем во время ортоориентирующего литиирования с последующим карбоксилированием, опосредованного атомом фтора, синтезируют бензойную кислоту (Matthew D. Morrison et al, Organic Letters, 2009, т. 11, # 5, с. 1051-1054; Qiuping Wang et al., Journal of Medicinal Chemistry, 2007, т. 50, # 2, с. 199-210). После синтеза оксазолиновой группы атом фтора можно подвергнуть нуклеофильному замещению на алкильные или циклоалкильные остатки (A.I. Meyers et al., Tetrahedron Letters, 1978, 3, 223-226; A.I. Meyers et al, Tetrahedron, 1994, 50 (8), 2297-2360; T.W. Greene, P.G. M. Wuts, Protective Groups in Organic Synthesis, 2-е изд., John Wiley & Sons, Inc. 1991, с. 265 et al.; Z. Hell et al., Tetrahedron Letters, 2002, 43, 3985-3987). Последующее расщепление оксазолина образует замещенную 4-бром-3-метилтиобензойную кислоту, которую используют в качестве метилового эфира взаимного сочетания. Синтез бензойной кислоты завершают встраиванием заместителя в 4-позиции и последующим омылением сложного эфира.

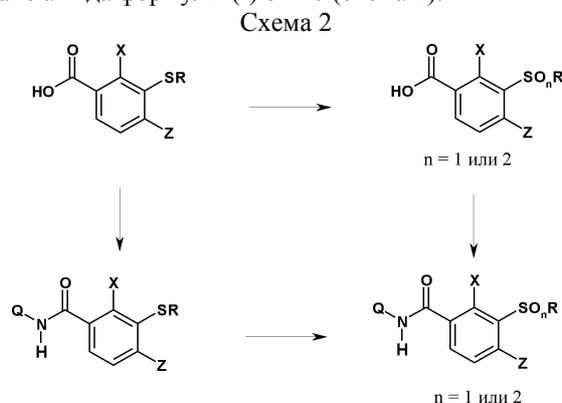
Схема 1



Далее тиоэфир можно окислять в соответствующий сульфоксид или сульфон (схема 2). Способы окисления, которые нацеленно приводят к сульфоксиду или сульфону, известны в литературе. Предлагается определенное количество окислительных систем, например надкислот, как метахлорпербензойная

кислота, при необходимости полученная *in situ* (например, надукусусная кислота в системе уксусная кислота/пероксид водорода/ вольфрамат(VI) натрия) (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme изд. Штутгарт, Bd. E11, дополнения к четвертому изданию 1985, с. 702 и др., с. 718 и др., а также с. 1194 и др.).

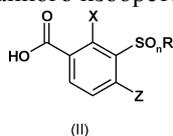
Кроме того, от эталона заместителя и окислителя зависит, на каком участке каскада синтеза целесообразно проводить окисление тиоэфира. Окисление, например, может происходить на этапе свободных бензойных кислот или на этапе амида формулы (I) с $n=0$ (схема 2).



Целесообразным может быть изменение последовательностей стадий реакции. Такими являются бензойные кислоты, содержащие сульфоксид, которые не превращаются затем в хлорангидриды кислоты. Сначала здесь предлагают получить амид формулы (I) с $n=0$ на стадии тиоэфира и затем окислить тиоэфир в сульфоксид.

Регенерацию соответствующих реакционных смесей проводят, как правило, известными способами, например кристаллизацией, водно-экстракционной регенерацией, хроматографическими методами или комбинацией этих методов.

Используемые в качестве промежуточных соединений при получении соединений формулы (I) согласно изобретению бензойные кислоты формулы (II) и хлориды бензойных кислот формулы (III) являются новыми и также являются предметом данного изобретения



где

X означает (C₁-C₆)алкил,

Z означает (C₃-C₆)циклоалкил,

R означает (C₁-C₆)алкил,

n означает 0.

Соединения формулы (I) и/или их соли, которые можно синтезировать при помощи вышеописанных реакций, также можно получить сравнительным способом, причем его можно проводить вручную, частично автоматизированным или полностью автоматизированным способом. Например, также можно автоматизировать проведение реакции, регенерацию или очистку веществ или промежуточных стадий. Т.е. под этим понимают такой образ действия, который, например, описан D. Tiebes в *Combinatorial Chemistry - Synthesis, Analysis, Screening* (изд. Günther Jung), изд. Wiley 1999, с. 1-34. Для параллельного проведения реакции и регенерации можно применять ряд имеющихся в продаже приборов, например реакционные блоки Calpyso (Calpyso reaction blocks) фирмы Barnstead International, Dubuque, Айова 52004-0797, США, или реакционные станции (англ.: reaction stations) фирмы Radleys, Shirehill, Saffron Walden, Essex, CB 11 3AZ, Англия, или автоматизированные рабочие станции MultiPROBE фирмы Perkin Elmer, Waltham, Массачусетс 02451, США. Для параллельной регенерации соединений общей формулы (I) и их солей или промежуточных продуктов, образующихся при изготовлении, в распоряжении находится другое оборудование для хроматографии, в том числе, например, фирмы ISCO, Inc., 4700 Superior Street, Lincoln, NE 68504, США.

Упомянутое оборудование приводит к модульному способу действия, в котором отдельные этапы работы являются автоматизированными, однако между ними необходимо проводить некоторые операции вручную. Этого можно избежать при использовании частично или полностью интегрированных автоматизированных систем, в которых соответствующие автоматизированные модули обслуживаются, например, роботами. Такие автоматизированные системы можно приобрести, например, у фирмы Caliper, Nor-kinton, MA 01748, США.

Отдельные или несколько этапов синтеза можно проводить с использованием поддерживаемых полимером реагентов/поглотительной смолы. В специальной литературе описан ряд протоколов исследо-

ваний, например, в ChemFiles, т. 4, № 1, Polymer-Supported Scavengers and Reagents for Solution-Phase Synthesis (Sigma-Aldrich).

Кроме описанных здесь методов, соединения общей формулы (I) и их соли можно полностью или частично получать методами, поддерживаемыми твердыми фазами. Для этой цели отдельные промежуточные стадии или все промежуточные стадии синтеза, или синтез, подходящий к соответствующему методу, соединяют с синтезной смолой. Методы синтеза, поддерживаемые твердыми фазами, достаточно описаны в специальной литературе, например Barry A. Bunin в "The Combinatorial Index", изд. Academic Press, 1998 и Combinatorial Chemistry -Synthesis, Analysis, Screening (издатель Günther Jung), изд. Wiley, 1999. Применение методов синтеза, поддерживаемых твердыми фазами, которые также можно выполнять вручную или автоматически, описывает ряд известных в литературе протоколов. Реакции можно проводить, например, с помощью технологий IRORI в микрореакторах фирмы Nexus Biosystems, 12140 Community Road, Повей, CA92064, США.

Проведение отдельных или нескольких этапов синтеза можно поддерживать с помощью использования технологии микроволн как на твердой, так и на жидкой фазе. В специальной литературе описан ряд протоколов исследования, например в Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry (издатель С.О. Карпе и А. Stadler), изд. Wiley, 2005.

Согласно описанным здесь способам получают соединения формулы (I) и их соли в виде собраний веществ, названных в библиотеках. Предметом данного изобретения также являются библиотеки, которые содержат по меньшей мере два соединения формулы (I) и их соли.

Соединения согласно изобретению проявляют отличное гербицидное действие против широкого спектра экономически важных моно- и двудольных однолетних вредных растений. Эти биологически-активные вещества также хорошо действуют на многолетние вредные растения, с которыми трудно бороться, с вредными растениями, дающими побеги из ризом, корневища или других зимующих органов.

Поэтому задачей настоящего изобретения являются способы борьбы с нежелательными растениями или регулирование роста растений, предпочтительно в культуре растений, где одно или более соединений наносят на растения (например, на растения-вредители, как одно- и двудольные сорняки или нежелательные растительные культуры), посевной материал (например, зерна, семена или органы вегетативного размножения, как клубни или черенки) или на почву, на которой растут растения (например, на посевной площади). При этом соединения согласно изобретению можно вносить, например, перед посевом (также при необходимости внесением в почву), в предвсходовый или послевсходовый период. В качестве примеров можно, в частности, назвать некоторых представителей одно- и двудольных сорных растений, рост которых можно контролировать с помощью соединений согласно изобретению, не ограничиваясь при этом названиями определенных видов.

Однодольные вредные растения видов: *Aegilops* (эгилопс), *Agropyron* (пырей), *Agrostis* (полевица), *Alopecurus* (лисохвост), *Apera* (метлица), *Avena* (овес), *Brachiaria*, *Bromus* (костер), *Cenchrus*, *Commelina* (коммелина), *Cynodon* (свиной), *Cyperus* (сыть), *Dactyloctenium*, *Digitalis* (росичка), *Echinochloa* (ежовник), *Eleocharis* (болотница), *Eleusine* (дагусса), *Eragrostis* (полевичка), *Eriochloa*, *Festuca* (овсяница), *Fimbristylis*, *Heteranthera*, *Imperata*, *Ischaemum* (бородач), *Leptochloa*, *Lolium* (плевел), *Monochoria*, *Panicum* (просо), *Paspalum*, *Phalaris* (канареечник), *Phleum* (аржанец), *Poa* (мятлик), *Rottboellia*, *Sagittaria* (стрелolist), *Scirpus* (камыш), *Setaria* (щетинник) и *Sorghum* (сорго).

Двудольные сорные растения видов: *Abutilon* (канатник), *Amaranthus* (амарант), *Ambrosia* (амброзия), *Anoda*, *Anthemis* (пупавка), *Aphanes*, *Artemisia* (полынь), *Atriplex* (лебеда), *Bellis* (маргаритка), *Bidens* (череда), *Capsella* (пастушья сумка), *Carduus* (чертополох), *Cassia* (кассия), *Centaurea* (василек), *Chenopodium* (марь), *Cirsium* (бодяк), *Convolvulus* (вьюнок), *Datura* (дурман), *Desmodium* (телеграфное растение), *Emex*, *Erysimum* (желтушник), *Euphorbia* (молочай), *Galeopsis* (пикульник), *Galinsoga* (галинсога), *Galium* (подмаренник), *Hibiscus* (бамя), *Ipomoea* (ипомея), *Kochia* (кохия), *Lamium* (яснотка), *Lepidium* (клоповник), *Lindernia*, *Matricaria* (ромашка), *Mentha* (мята), *Mercurialis* (пролесник), *Mullugo*, *Myosotis* (незабудка), *Paraver* (мак), *Pharbitis*, *Plantago* (подорожник), *Polygonum* (горец), *Portulaca* (портулак), *Ranunculus* (лютик), *Raphanus* (редька), *Rorippa* (жерушник), *Rotala*, *Rumex* (щавель), *Salsola* (солянка), *Senecio* (крестовник), *Sesbania* (сесбания), *Sida* (сида), *Sinapis* (сесбания), *Solanum* (паслен), *Sonchus* (осот), *Sphenoclea*, *Stellaria* (звездчатка), *Taraxacum* (одуванчик), *Thlaspi* (ярутка), *Trifolium* (клевер), *Urtica* (крапива), *Veronica* (вероника), *Viola* (фиалка) и *Xanthium* (дурнишник).

Если соединения согласно изобретению наносят на поверхность земли перед прорастанием ростков, то рост ростков сорняков полностью прекращается или сорняки растут до стадии семядоли, однако затем их рост прекращается и в конце концов они погибают в течение 3-4 недель после начала роста.

При нанесении биологически активных веществ на зеленые части растений при послевсходовом применении после обработки наступает прекращение роста, и вредные растения на той стадии роста, на которой они находились в момент применения, полностью погибают через определенный промежуток времени, таким образом очень рано и на продолжительный период устраняют конкуренцию в виде вредных сорных растений.

Хотя согласно изобретению соединения показывают отличную гербицидную активность против одно- и двудольных сорняков, культурные растения, экономически важные культуры, например дву-

дольные культуры вида *Arachis*, *Beta*, *Brassica*, *Cucumis*, *Cucurbita*, *Helianthus*, *Daucus*, *Glycine*, *Gossypium*, *Ipomoea*, *Lactuca*, *Linum*, *Lycopersicon*, *Miscanthus*, *Nicotiana*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Vicia*, или однодольные культуры видов *Allium*, *Ananas*, *Asparagus*, *Avena*, *Hordeum*, *Oryza*, *Panicum*, *Saccharum*, *Secale*, *Sorghum*, *Triticale*, *Triticum*, *Zea*, в частности *Zea* и *Triticum*, только незначительно зависят от структуры этих соединений согласно изобретению и их норм расхода или совсем не повреждаются. Поэтому данные соединения очень хорошо подходят для селективной борьбы с нежелательным ростом растений в культурах таких растений, как сельскохозяйственные полезные или декоративные растения.

Кроме того, соединения согласно изобретению в зависимости от их соответствующей химической структуры и применяемого количества обнаруживают превосходные свойства регулирования роста культурных растений. Они вмешиваются и регулируют обмен веществ растений, и это может использоваться для целенаправленного влияния на растительные компоненты и для облегчения сбора урожая, как, например, благодаря приведению в действие десикации и прекращения роста. Далее они делают возможным общее регулирование и задержку нежеланного вегетативного роста, не уничтожая при этом растения. Задержка нежеланного вегетативного роста играет во многих одно- и двудольных культурах большую роль, так, например, этим путем их распространение сокращается или полностью пресекается.

Благодаря их гербицидным качествам и свойствам, регулирующим рост, биологически активные вещества также можно использовать для борьбы с вредными растениями в культурах известных растений или растений, измененных с помощью генной инженерии. Трансгенные растения отличаются, как правило, особенно предпочтительными свойствами, например своей резистенцией к определенным пестицидам, прежде всего, к определенным гербицидам, резистенцией к болезням растений или их возбудителям, таким как определенные насекомые или микроорганизмы, такие как грибы, бактерии или вирусы. Другие особые свойства, как правило, касаются собранного урожая относительно количества, качества, стабильности при хранении, состава и особых компонентов. Так известны трансгенные растения с повышенным содержанием крахмала или измененным свойством крахмала или растения с другим составом кислоты жирного ряда в собранном урожае. Другие особые качества могут заключаться в переносимости или устойчивости к абиотическому стрессу, например жаре, холоду, сухости, соли и ультрафиолетовому излучению.

Предпочтительным является применение соединений согласно изобретению формулы (I) и их солей для экономически значимых трансгенных культурах полезных и декоративных растений, например, для таких злаковых культур, как пшеница, ячмень, рожь, овес, просо, рис, маниок и кукуруза, или также для культур сахарной свеклы, хлопка, сои, рапса, картофеля, томатов, гороха и других сортов овощей.

Предпочтительно можно применять соединения формулы (I) в качестве гербицидов в технических культурах, которые являются устойчивыми к фитотоксичному действию гербицидов или стали устойчивыми благодаря методам генной инженерии.

Традиционные пути выращивания новых растений, которые показывают модифицированные свойства по отношению к до сих пор существующим растениям заключаются, например, в классическом способе разведения и разведении мутантов. Альтернативно новые растения с измененными качествами могут получаться с помощью генноинженерных способов (см., например, EP 0221044, EP 0131624). Например, были описаны в нескольких случаях:

генноинженерные изменения культурных растений с целью модификации в растениях синтезированного крахмала (например, WO 92/011376 A, WO 92/014827 A, WO 91/019806 A),

трансгенные культурные растения, которые устойчивы к определенным гербицидам типа глюфосинатов (ср., например, EP 0242236 A, EP 0242246 A) или глифосатов (WO 92/000377 A), или к сульфонилмочевине (EP 0257993 A, US 5013659), или к комбинации или смеси этих гербицидов с помощью "стэкинга генов", такие как трансгенные культурные растения, например кукуруза или соя с определенными торговыми названиями или обозначением Optimum™ GAT™ (толерантные к глифосату ALS),

трансгенные культурные растения, например хлопок, со способностью производить *Bacillus thuringiensis*-Toxine (Bt-токсин), который делает растения устойчивыми к определенным вредителям (EP 0142924 A, EP 0193259 A),

трансгенные культурные растения с измененным составом кислоты жирного ряда (WO 91/013972 A),

культурные растения, измененные методами генной инженерии, с новыми компонентами и вторичными материалами, например новыми фитоалексинами, которые служат причиной повышенной устойчивости к болезням (EP 0309862 A, EP 0464461 A),

растения, измененные методами генной инженерии, со сниженным фотодыханием, что способствует повышенным урожаям и повышенной стрессоустойчивости (EP 0305398 A),

трансгенные культурные растения, которые производят фармацевтические или диагностические важные протеины ("молекулярный фарминг"),

трансгенные культурные растения, которые отличаются высокой урожайностью или лучшим качеством,

трансгенные культурные растения, которые отличаются сочетанием, например, вышеупомянутых новых качеств ("стэкинг генов").

Многочисленные молекулярно-биологические технологии, с помощью которых могут производиться новые трансгенные растения с измененными качествами, в принципе, известны (см., например, I. Potrykus und G. Spangenberg (изд.) *Gene Transfer to Plants*, Springer Lab Manual (1995), изд. Springer Берлин, Гейдельберг или Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

Для генноинженерных манипуляций такого рода молекулы нуклеиновых кислот могут доставляться в плазмиды, которые позволяют мутагенез или внесение изменений в нуклеотидную ДНК-последовательность. С помощью стандартных технологий может проводиться, например, катионный обмен, удаляться частичные последовательности или добавляться природные или синтетические последовательности. Для соединения ДНК-фрагментов друг с другом к фрагментам могут прикрепляться адаптеры или линкеры (см., например, Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2-е изд. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, Нью-Йорк или Winnacker "Gene und Klone", VCH Вайнхайм, 2-е изд., 1996).

Создание клеток растений со сниженной активностью генного продукта может, например, быть достигнуто экспрессией по меньшей мере одного соответствующего антисмыслового РНК, одного смыслового РНК для извлечения РНК-интерференции или экспрессией, по меньшей мере, соответствующей созданной рибосомы, специфическим транскриптом вышеназванного генного продукта.

Кроме того, могут использоваться молекулы ДНК, которые охватывают общую кодированную последовательность генного продукта, включая возможные имеющиеся фланкирующие последовательности, а также и молекулы ДНК, которые охватывают только часть кодированной последовательности, причем эта часть должна быть достаточно длинной, чтобы вызвать в клетках антисмысловый эффект. Возможно также применение ДНК-последовательностей, которые указывают высокую степень гомологии кодированных последовательностей, но не полностью идентичны.

При экспрессии молекул нуклеиновых кислот в растениях синтетический протеин может локализоваться в любом отделении растительной клетки. Но чтобы достигнуть локализации в определенном отделении, кодированная область может, например, связываться с ДНК-последовательностями, которые обеспечивают локализацию в одном определенном отделении. Такие последовательности известны специалисту (см., например, Braun et al., *EMBO J.* 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. США* 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., *Plant J.* 1 (1991), 95-106). Экспрессия молекул нуклеиновых кислот также может происходить в органеллах растительных клеток.

Трансгенные растительные клетки могут регенерироваться известными способами в целые растения. У трансгенных растений может идти речь принципиально о растениях любых видов, т.е. как о однодольных, так и о двудольных.

Так трансгенные растения, имеющиеся в продаже, могут иметь измененные свойства благодаря повышенной экспрессии, подавлению или ингибированию гомологичных (=природных) генов или генной последовательности, или экспрессии гетерологических (=чужеродных) генов или последовательности генов.

Преимущественно в трансгенных культурах могут применяться согласно изобретению соединения (I), которые устойчивы к ростовым веществам, как, например, 2,4 D, дикамба, или к гербицидам, которые содержат существенные растительные ферменты как, например, ацетолактат синтаза (АЛС), EPSP синтаза, глутамин синтаза (ГС) или гидроксифенилпируват диоксигеназа (ГФПДГ), или к гербицидам из группы сульфонилмочевины, глифосата, глюфосината или бензоилоксазола и аналогичным активным действующим веществам, или к любым комбинациям этих биологически активных веществ.

Особенно предпочтительно можно применять соединения согласно изобретению в трансгенных культурах, которые устойчивы к комбинации глифосатов и глюфосинатов, глифосатов и сульфонилмочевины или имидазолинонов. Весьма предпочтительно можно применять соединения согласно изобретению в трансгенных культурах, как например, кукурузе или сое с торговыми названиями или обозначением Optimum™ GAT™ (глифосаты, толерантные к ALS).

При применении согласно изобретению активных действующих веществ в трансгенных культурах рядом с наблюдаемыми результатами по отношению к вредным растениям в других культурах часто возникают результаты, которые специфичны для данных трансгенных культур, например измененный или специально расширенный спектр сорняков, что может подавлять измененное расходуемое количество, которое может использоваться для применения, предпочтительно хорошая сочетаемость с гербицидами, к которым трансгенные культуры устойчивы, а также влияние на рост и урожай трансгенных культур.

Задачей изобретения поэтому также является применение согласно изобретению соединений формулы (I) как гербицида для борьбы с вредными растениями в трансгенных культурных растениях.

Согласно изобретению соединения могут использоваться в форме порошка для впрыскивания, эмульгируемых концентратов, растворов для опрыскивания, средств для распыления или гранулятов в виде других препаратов. Задачей изобретения поэтому также являются гербицидные и регулирующие рост растений средства, которые содержат соединения согласно изобретению.

Соединения согласно изобретению могут быть сформулированы различными способами в зависимости от того, какие биологические и/или химико-физические параметры заданы. Например, применяются в расчет следующие варианты смесей: порошки для опрыскивания (WP), водорастворимые порош-

ки (SP), водорастворимые концентраты, концентраты, образующие эмульсии (EC), эмульсии (EW), как эмульсии типа "масло в воде" и "вода в масле", растворы для опрыскивания, концентраты суспензий (SC), диспергирование в масляной или водной фазе, растворы масляных эмульсий, капсульные суспензии (CS), средство для распыления (DP), протравители, грануляты для рассыпания и обработки почвы, грануляты (GR) в форме микрогранул, грануляты для рассеивания, грануляты в оболочке и грануляты для абсорбции, водно-диспергируемые грануляты (WG), водорастворимые грануляты (SG), ULV препаративные формы, микрокапсулы и воски.

Эти отдельные типы препаративных форм, в принципе, являются известными и описаны, например, в Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", т. 7, С. изд. Hanser Мюнхен, 4-е изд. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973, K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3-е изд. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Необходимые вспомогательные средства для препаративных форм, такие как инертные материалы, ПАВ, растворители и другие дополнительные вещества, равным образом известны и описаны, например, в Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2-е изд., Darland Books, Caldwell N.J., H.V. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2-е изд., J. Wiley & Sons, Нью-Йорк, C. Marsden, "Solvents Guide", 2-е изд., Interscience, Нью-Йорк 1963, McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J., Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., Нью-Йорк 1964, Шенфельд, "Поверхностно-активные аддукты этиленоксида", науч. изд. общ., Штутгарт 1976, Winnacker-Küchler, "Химическая технология", т. 7, С. изд. Hanser Мюнхен, 4-е изд. 1986.

Порошками для распыления являются препараты, равномерно диспергируемые в воде, которые наряду с биологически активным веществом, кроме разбавителя или инертного вещества, также содержат еще ПАВы неионного и/или ионного вида (смачиватели, диспергаторы), например полиоксиэтилированные алкилфенолы, полиоксиэтилированные алифатические спирты, полиоксиэтилированные алифатические амины, полигликольэфирсульфаты жирного спирта, алкансульфонаты, алкилбензолсульфонаты, лигнинсульфоокислый натрий, 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфоокислый натрий, дибутилнафталинсульфоокислый натрий или также олеолметилтауринкислый натрий. Для изготовления порошков для распыления гербицидные биологически активные вещества тонко измельчают, например, на таком обычном оборудовании, как молотковая дробилка, воздуходувная и воздушоструйная мельница, и сразу или потом смешивают со вспомогательными средствами композиции.

Эмульгируемые концентраты получают при растворении биологически активного вещества в органическом растворителе, например бутаноле, циклогексаноне, диметилформамиде, ксилоле, или также в высококипящих ароматических соединениях или углеводородах, или смесях органического растворителя с использованием одного или нескольких ПАВ ионного и/или неионного вида (эмульгаторов). В качестве эмульгаторов, например, можно использовать алкиларилсульфоокислоты, такие соли кальция, как додецилбензолсульфонат кальция, или такие неионные эмульгаторы, как полигликолевый эфир жирной кислоты, алкиларилполигликолевый эфир, полигликолевый эфир жирного спирта, продукт конденсации пропиленоксид-этиленоксида, алкилполиэфир, сорбитановый эфир, как например, сложный эфир сорбитановой кислоты жирного ряда или сложный эфир полиоксиэтиленсорбитана, как например, сложный эфир полиоксиэтиленсорбитановой кислоты жирного ряда.

Средства для опыления получают при измельчении биологически активного вещества с такими тонко измельченными твердыми веществами, как например, тальк, такими природными глинами, как каолин, бентонит и пиррофиллит, или диатомовая земля.

Суспензионные концентраты могут иметь водную или масляную основу. Их можно получить, например, при влажном измельчении с помощью стандартных бисерных мельниц, при необходимости с добавлением ПАВ, как например, уже было названо в других типах композиций.

Эмульсии, например эмульсии типа "масло в воде" (EW), можно получить с помощью мешалок, коллоидных мельниц и/или статических смесителей при использовании водных органических растворителей и при необходимости ПАВ, как например, уже было названо в других типах композиций.

Грануляты могут производиться путем распыления активного действующего вещества на гранулированные инертные адсорбенты или нанесением концентрата активных действующих веществ при помощи связующих веществ, например поливинилового спирта, натрия полиакриловой кислоты или также минеральных масел, на поверхность такого наполнителя, как песок, каолинит или гранулированный инертный материал. Также для изготовления гранулятов для удобрений надлежащие активные действующие вещества дробят обычным способом, при желании в смеси с удобрениями.

Водно-диспергируемые грануляты производятся, как правило, обычными способами, такими как распылительная сушка, гранулирование в кипящем слое, гранулирование дисковым гранулятором, смешивание в высокоскоростном миксере-грануляторе и экструзия без твердого инертного вещества.

О производстве дисковых гранулятов, гранулятов в кипящем слое, в экструдере и распыляемых гранулятов см., например, способ в "Spray-Drying Handbook" 3-е изд. 1979, G. Goodwin Ltd., Лондон, J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, с. 147 и др., "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5-е изд., McGraw-Hill, Нью-Йорк 1973, с. 8-57.

Другие подробности о препаративных формах средств защиты растений см., например, в G.C.

Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., Нью-Йорк, 1961, с. 81-96 и J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5-е изд., Blackwell Scientific Publications, Оксфорд, 1968, с. 101-103.

Агрохимические способы приготовления содержат, как правило, от 0,1-99 мас.%, в частности, 0,1-95 мас.% соединений согласно изобретению.

Концентрация активных действующих веществ в порошках для опрыскивания составляет, например, от 10 до 90 мас.% остатка к 100 мас.% состоящей из обычных компонентов смеси. В эмульгируемых концентратах концентрация биологически активного вещества может составлять примерно 1-90 мас.%, предпочтительно 5-80 мас.%. Пылевидные композиции содержат 1-30 мас.% биологически активного вещества, предпочтительно чаще 5-20 мас.% биологически активного вещества, распыляемые растворы содержат примерно 0,05-80 мас.%, предпочтительно 2-50 мас.% биологически активного вещества. В вододиспергируемых гранулятах содержание активного компонента частично зависит от того, присутствует действующее соединение в жидком или твердом виде и какие гранулирующие вспомогательные вещества, наполнители и т.д. используют.

В диспергируемых в воде гранулятах содержание биологически активного вещества составляет, например, 1-95 мас.%, предпочтительно 10-80 мас.%.

Наряду с этим названные соединения активных действующих веществ при необходимости содержат обычные схватывающие, смачивающие, диспергирующие, эмульгирующие, проникающие, консервирующие вещества, вещества, защищающие от мороза, и растворители, наполнители, носители, красители, пеногасители, тормозные испарители и антитранспираты и средства, влияющие на уровень pH и вязкость.

Для применения композиции, находящиеся в обычном виде, разбавляют обычным способом, например порошки для разбрызгивания, эмульгируемые концентраты, дисперсии и вододиспергируемые грануляты разбавляют водой. Пылевидные препараты, грануляты для внесения в почву или для разбрасывания, а также распыляемые растворы перед применением обычно больше не разбавляют другими инертными веществами.

Необходимая норма расхода соединения формулы (I) меняется в зависимости от таких внешних условий, как температура, влажность, вид применяемого гербицида и т.д. Она может колебаться в широких границах, например 0,001-1,0 кг/га или более действующего вещества, однако предпочтительно она составляет 0,005-750 г/га.

Следующие примеры разъясняют изобретение.

А. Химические примеры.

4-Циклопропил-2-метил-3-(метилсульфинил)-N-(1-метил-1H-тетразол-5-ил)бензамид (пример № 1-2).

Этап 1. Синтез 1-бром-3-фтор-2-(метилсульфанил)бензола.

1028 мл 2.5 М (2.57 моль) раствора н-бутиллития в н-гексане растворили в 1600 мл сухого ТГФ. При 0°C добавили 400 мл (2.83 моль) диизопропиламина. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин при этой температуре. Затем охладили смесь до -78°C. При этой температуре по каплям добавили 287 мл (2.57 моль) 1-бром-3-фторбензола. Смесь перемешивали в течение 1 ч при этой температуре. Затем добавили 254 мл (2.82 моль) диметилдисульфида. Затем реакционную смесь нагрели до комнатной температуры (КТ). После восстановления водой остаток органической фазы при 0.5 мбар подвергли фракционной перегонке. При 87°C получили 504 г необходимого продукта.

Этап 2. Синтез 4-бром-2-фтор-3-(метилсульфанил)бензойной кислоты.

452 мл 2.5 М (1.13 моль) раствора н-бутиллития в н-гексане при -78°C по каплям добавили к раствору 176 мл (1.24 моль) диизопропиламина в 550 мл сухого ТГФ. Раствор перемешивали в течение 5 мин при этой температуре и затем 15 перемешивали в течение 0°C. Затем раствор снова охладили до -78°C. Затем по каплям добавили раствор 250 г (1.13 моль) 1-бром-3-фтор-2-(метилсульфанил)бензола в 150 мл сухого ТГФ. Раствор перемешивали в течение 1.5 ч при -78°C. Затем добавили 298 г (6.78 моль) диоксида углерода в виде сухого льда. Реакционную смесь медленно растопили до комнатной температуры. Для переработки смесь подкислили разбавленной соляной кислотой до уровня =1. Затем продукт шесть раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные органические фазы промыли насыщенным водным раствором поваренной соли. Затем продукт трижды экстрагировали насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия. Объединенные водные экстракты при уровне pH 9 трижды промыли диэтиловым эфиром и затем медленно подкислили концентрированной соляной кислотой до уровня pH 1. Продукт трижды экстрагировали диэтиловым эфиром, и промыли объединенные органические фазы насыщенным водным раствором поваренной соли. Затем объединенные органические фазы высушили над сульфатом магния, и фильтрат очистили от растворителя. Для последующей очистки продукт перекристаллизовали из воды, причем получили 275 г необходимого продукта.

Этап 3. Синтез 4-бром-2-фтор-N-(1-гидрокси-2-метилпропан-2-ил)-3-(метилсульфанил)бензамида.

340 г (1.28 моль) 4-бром-2-фтор-3-(метилсульфанил)бензойной кислоты в 1000 мл сухого дихлорметана смешали с 2 мл N,N-диметилформамида и затем нагрели до температуры 35°C. 271 мл (3.20 моль) оксалилхлорида медленно и по каплям добавили при этой температуре. После завершения газообразования смесь нагрели обратным потоком, пока контроль реакции больше не обнаруживал исходные веще-

ства. Затем смесь освободили от растворителя. К остатку добавили 600 мл толуола и еще раз освободили смесь от растворителя. Хлорангидрид кислоты поместили в 600 мл безводного дихлорметана. При 5-25°C этот раствор по каплям добавили к смеси из 305 мл (3.20 моль) 2-амино-2-метилпропан-1-ола и 100 мл безводного дихлорметана. Реакционную смесь перемешивали в течение 1.5 ч при 0°C и затем в течение 16 ч при комнатной температуре. Для переработки смесь отфильтровали и освободили фильтрат от растворителя. В качестве остатка получили 330 г продукта, который применяли на последующем этапе без последующей очистки.

Этап 4. Синтез 2-[4-бром-2-фтор-3-(метилсульфанил)фенил]-4,4-диметил-4,5-дигидро-1,3-оксазола.

330 г (0.98 моль) 4-бром-2-фтор-N-(1-гидрокси-2-метилпропан-2-ил)-3-(метилсульфанил)бензамида смешали при комнатной температуре с 384 мл (5.3 моль) тионилхлорида. После завершения газообразования реакционную смесь еще раз перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Для переработки смесь осторожно вылили в воду. Затем смесь экстрагировали диэтиловым эфиром. Водную фазу охладил до 0°C и подщелачили 20%-ным натровым щелоком. Затем смесь тотчас же моментально экстрагировали дихлорметаном. Высушили органическую фазу, и освободили фильтрат от растворителя. Исходный продукт перекристаллизовали из диизопропилового эфира, причем изолировали 165 мг необходимого продукта.

Этап 5. Синтез 2-[4-бром-2-метил-3-(метилсульфанил)фенил]-4,4-диметил-4,5-дигидро-1,3-оксазола.

45 г (141 ммоль) 2-[4-бром-2-фтор-3-(метилсульфанил)фенил]-4,4-диметил-4,5-дигидро-1,3-оксазола при комнатной температуре в 440 мл сухого диэтилового эфира и в атмосфере защитного газа медленно и по каплям смешали с иодидом метилмагния (сразу приготовленного из 12.37 г (507 ммоль) магния и 71.24 г (501 ммоль) подметана). Обращали внимание на то, чтобы температура не поднималась выше 30°C. Затем перемешивали при комнатной температуре, пока контроль реакции больше не обнаруживал исходных веществ. Для переработки смесь медленно вылили в смесь изо льда и разбавленной соляной кислоты. Затем добавляли натровый щелок, пока уровень pH не стал составлять 7-8. Водную фазу дважды экстрагировали диэтиловым эфиром. Высушили объединенные органические фазы, и освободили фильтрат от растворителя. Остаток перекристаллизовали из диизопропилового эфира, причем получили 38 г необходимого продукта.

Этап 6. Синтез 4-бром-2-метил-3-(метилсульфанил)бензойной кислоты.

250 г (0.8 моль) 2-[4-бром-2-метил-3-(метилсульфанил)фенил]-4,4-диметил-4,5-дигидро-1,3-оксазола смешали с 1300 мл 6 М соляной кислоты. Реакционную смесь нагревали в течение 24 ч при обратном потоке. Для переработки смесь подщелачили и дважды промыли диэтиловым эфиром. Водную фазу подкислили соляной кислотой. Выкристаллизовали продукт и отфильтровали смесь. В виде остатка выделили 167 г необходимого продукта.

Этап 7. Синтез метилового эфира 4-бром-2-метил-3-(метилсульфанил)бензойной кислоты.

10.1 г (38.7 ммоль) 4-бром-2-метил-3-(метилсульфанил)бензойной кислоты в 100 мл метанола смешали с 5 мл концентрированной серной кислоты. Затем нагревали в течение 8 ч при обратном потоке. Смесь охладил до комнатной температуры и освободили от растворителя. Остаток поместили в воду и охладил в ледяной ванне. Смесь отфильтровали, и промыли остаток насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия. Остаток высушили, причем получили 9.82 г необходимого продукта.

Этап 8. Синтез 4-циклопропил-2-метил-3-(метилсульфанил)бензойной кислоты (пример № 9-1).

В атмосфере защитного газа смешали 1.94 г (80.0 ммоль) магниевой стружки с 5 мл сухого тетрагидрофурана. Затем добавили небольшое количество 9.67 г (80.0 ммоль) циклопропилбромид, а также каталитическое количество иода для инициирования реакции Гриньяра. После начала реакции Гриньяра медленно по каплям добавили оставшийся циклопропилбромид, который предварительно был разбавлен 145 мг сухого тетрагидрофурана. Затем для совершенствования реакции смесь еще нагревали в течение 15 мин обратным потоком. Содержимое охладил до комнатной температуры, затем добавили 800 мг (18.9 ммоль) хлорида лития. После полного растворения хлорида лития смесь охладил до -20°C. Затем медленно по каплям добавили 114 мл (0.7 М; 79.8 ммоль) раствора хлорида цинка в сухом тетрагидрофуране. Смесь перемешивали еще в течение 15 мин при этой температуре. Затем содержимое растопили до комнатной температуры, и снова создали вакуум в реакционной колбе для удаления кислорода и продували аргоном. К этой смеси добавили раствор 10.0 г (36.3 ммоль) метилового эфира 4-бром-2-метил-3-(метилсульфанил)бензойной кислоты и 2.35 г (2.04 ммоль) тетраакис(трифенилфосфин)палладия(0) в 200 мл сухого тетрагидрофурана (полученного таким образом, что сначала растворили замещенный эфир бензойной кислоты, в сосуде для удаления кислорода снова установили вакуум и продули аргоном, затем добавили палладиевый катализатор, и потом в сосуде еще раз для удаления кислорода установили вакуум и продули аргоном). Реакционную смесь нагревали 3 ч обратным потоком и затем охладил до комнатной температуры. Для совершенствования реакции еще раз получили половину вышеупомянутого количества реагента Гриньяра и преобразовали соответственно раствором хлорида цинка. После вышеописанного удаления кислорода это количество реагента сочетания добавили к перекрестно-сочетающейся смеси. Дополнительно добавили еще половину вышеупомянутого количества палладиевого катализатора. Реакционную смесь снова нагревали обратным потоком до того момента, пока через 2 ч

больше не обнаруживалось исходное вещество. Для переработки содержимое охладили до комнатной температуры и смешали с 500 мл насыщенного водного раствора хлорида аммония. Затем смесь дважды экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные органические фазы высушили, отфильтровали и затем осторожно освободили от растворителя, чтобы больше не происходило превращение веществ. Остаток растворили в 100 мл метанола и смешали с 0 мл 20% натрового щелока. Смесь перемешивали 16 ч при комнатной температуре и затем 3 ч при 60°C. Затем смесь нагревали обратным потоком, пока контроль реакции больше не обнаруживал исходных веществ. Смесь сгустили, и остаток поместили в воду. Смесь промыли дихлорметаном, и отфильтровали водную фазу через целлит. Фильтрат подкислили 6 М соляной кислоты и трижды экстрагировали дихлорметаном. Объединенные органические фазы высушили, и сгустили фильтрат примерно до половины объема. Остаток трижды экстрагировали 10%-ным натровым щелоком. Объединенные водные фазы подкислили 6 М соляной кислотой и перемешивали в ледяной ванне, причем вещество выпало в осадок. Смесь отфильтровали и высушили. Получили 7.31 г необходимого продукта.

Этап 9. Синтез 4-циклопропил-2-метил-3-(метилсульфанил)-N-(1-метил-1H-тетразол-5-ил)бензамида (пример № 1-1).

330 мг (1.48 ммоль) 4-циклопропил-2-метил-3-(метилсульфанил)бензойной кислоты и 191 мг (98% чистоты; 1.89 ммоль) 5-амино-1-метил-1H-тетразола в 10 мл пиридина смешали с 264 мг (2.08 ммоль) дихлорида щавелевой кислоты. Смесь перемешивали 15 мин при комнатной температуре и затем 2 ч при 50°C. Для совершенствования превращения смесь охладили до комнатной температуры и еще раз добавили четверть вышеупомянутого количества дихлорида щавелевой кислоты. Смесь еще раз перемешивали в течение 2 ч при 50°C. Для переработки смесь освободили от растворителя. Остаток поместили в дихлорметан и насыщенный водный раствор гидрокарбоната натрия и размешали. После разделения фаз органическую фазу освободили от растворителя. Остаток поместили в толуол и еще раз сгустили смесь. Остаток очистили с помощью хроматографии, причем изолировали 320 мг необходимого продукта.

Этап 10. Синтез 4-циклопропил-2-метил-3-(метилсульфинил)-N-(1-метил-1H-тетразол-5-ил)бензамида (пример № 1-2).

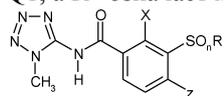
107 мг (0.35 ммоль) 4-циклопропил-2-метил-3-(метилсульфанил)-N-(1-метил-1H-тетразол-5-ил)бензамида смешали при комнатной температуре в 10 мл ледяной уксусной кислоты с 34.3 мг (35%, 0.35 ммоль) водного раствора пероксида водорода. Реакционную смесь перемешивали при 60°C до того момента, пока контроль реакции больше не обнаруживал исходные вещества. Для переработки добавляли твердый метабисульфит натрия до того момента, пока контроль реакции больше не обнаруживал пероксиды. Смесь освободили от растворителя, и остаток поместили в небольшое количество воды. После добавления 1 М соляной кислоты смесь перемешивали в течение 10 мин и затем отфильтровали. Остаток высушили и получили 80.4 мг необходимого продукта.

Соединения, названные в следующих таблицах, являются особенно предпочтительными.

Используемые сокращения означают:

Me - метил, Et - этил, Pr - пропил, s-Pr - циклопропил.

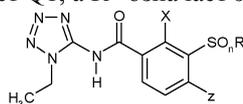
Таблица 1
Соединения согласно изобретению общей формулы (I),
где Q означает Q1, а R^x означает метильную группу



№	X	n	R	Z
1-1	Me	0	Me	c-Pr
1-2	Me	1	Me	c-Pr
1-3	Me	2	Me	c-Pr
1-4	Me	0	Et	c-Pr
1-5	Me	1	Et	c-Pr
1-6	Me	2	Et	c-Pr
1-7	Me	0	c-Pr	c-Pr
1-8	Me	1	c-Pr	c-Pr
1-9	Me	2	c-Pr	c-Pr
1-10	Me	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
1-11	Me	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
1-12	Me	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
1-13	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
1-14	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
1-15	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
1-16	Me	0	Me	c-Bu
1-17	Me	1	Me	c-Bu
1-18	Me	2	Me	c-Bu
1-19	Me	0	Et	c-Bu
1-20	Me	1	Et	c-Bu
1-21	Me	2	Et	c-Bu
1-22	Me	0	c-Pr	c-Bu
1-23	Me	1	c-Pr	c-Bu
1-24	Me	2	c-Pr	c-Bu
1-25	Me	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
1-26	Me	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
1-27	Me	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
1-28	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
1-29	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
1-30	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
1-31	Et	0	Me	c-Pr
1-32	Et	1	Me	c-Pr
1-33	Et	2	Me	c-Pr
1-34	Et	0	Et	c-Pr
1-35	Et	1	Et	c-Pr
1-36	Et	2	Et	c-Pr
1-37	Et	0	c-Pr	c-Pr
1-38	Et	1	c-Pr	c-Pr
1-39	Et	2	c-Pr	c-Pr
1-40	Et	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
1-41	Et	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
1-42	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
1-43	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
1-44	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
1-45	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
1-46	Et	0	Me	c-Bu
1-47	Et	1	Me	c-Bu
1-48	Et	2	Me	c-Bu
1-49	Et	0	Et	c-Bu
1-50	Et	1	Et	c-Bu
1-51	Et	2	Et	c-Bu
1-52	Et	0	c-Pr	c-Bu
1-53	Et	1	c-Pr	c-Bu
1-54	Et	2	c-Pr	c-Bu
1-55	Et	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
1-56	Et	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
1-57	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
1-58	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
1-59	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
1-60	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
1-61	c-Pr	0	Me	c-Pr
1-62	c-Pr	1	Me	c-Pr
1-63	c-Pr	2	Me	c-Pr
1-64	c-Pr	0	Et	c-Pr
1-65	c-Pr	1	Et	c-Pr
1-66	c-Pr	2	Et	c-Pr
1-67	c-Pr	0	c-Pr	c-Pr
1-68	c-Pr	1	c-Pr	c-Pr

1-69	c-Pr	2	c-Pr	c-Pr
1-70	c-Pr	0	CH ₃ c-Pr	c-Pr
1-71	c-Pr	1	CH ₃ c-Pr	c-Pr
1-72	c-Pr	2	CH ₃ c-Pr	c-Pr
1-73	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
1-74	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
1-75	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
1-76	c-Pr	0	Me	c-Bu
1-77	c-Pr	1	Me	c-Bu
1-78	c-Pr	2	Me	c-Bu
1-79	c-Pr	0	Et	c-Bu
1-80	c-Pr	1	Et	c-Bu
1-81	c-Pr	2	Et	c-Bu
1-82	c-Pr	0	c-Pr	c-Bu
1-83	c-Pr	1	c-Pr	c-Bu
1-84	c-Pr	2	c-Pr	c-Bu
1-85	c-Pr	0	CH ₃ c-Pr	c-Bu
1-86	c-Pr	1	CH ₃ c-Pr	c-Bu
1-87	c-Pr	2	CH ₃ c-Pr	c-Bu
1-88	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
1-89	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
1-90	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu

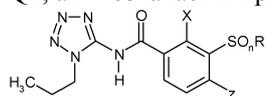
Таблица 2
Соединения согласно изобретению общей формулы (I),
где Q означает Q¹, а R^X означает этильную группу



№	X	n	R	Z
2-1	Me	0	Me	c-Pr
2-2	Me	1	Me	c-Pr
2-3	Me	2	Me	c-Pr
2-4	Me	0	Et	c-Pr
2-5	Me	1	Et	c-Pr
2-6	Me	2	Et	c-Pr
2-7	Me	0	c-Pr	c-Pr
2-8	Me	1	c-Pr	c-Pr
2-9	Me	2	c-Pr	c-Pr
2-10	Me	0	CH ₃ c-Pr	c-Pr
2-11	Me	1	CH ₃ c-Pr	c-Pr
2-12	Me	2	CH ₃ c-Pr	c-Pr
2-13	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
2-14	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
2-15	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
2-16	Me	0	Me	c-Bu
2-17	Me	1	Me	c-Bu
2-18	Me	2	Me	c-Bu
2-19	Me	0	Et	c-Bu
2-20	Me	1	Et	c-Bu
2-21	Me	2	Et	c-Bu
2-22	Me	0	c-Pr	c-Bu
2-23	Me	1	c-Pr	c-Bu
2-24	Me	2	c-Pr	c-Bu
2-25	Me	0	CH ₃ c-Pr	c-Bu
2-26	Me	1	CH ₃ c-Pr	c-Bu
2-27	Me	2	CH ₃ c-Pr	c-Bu
2-28	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
2-29	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
2-30	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
2-31	Et	0	Me	c-Pr
2-32	Et	1	Me	c-Pr
2-33	Et	2	Me	c-Pr
2-34	Et	0	Et	c-Pr
2-35	Et	1	Et	c-Pr
2-36	Et	2	Et	c-Pr
2-37	Et	0	c-Pr	c-Pr
2-38	Et	1	c-Pr	c-Pr
2-39	Et	2	c-Pr	c-Pr
2-40	Et	0	CH ₃ c-Pr	c-Pr

2-41	Et	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
2-42	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
2-43	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
2-44	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
2-45	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
2-46	Et	0	Me	c-Bu
2-47	Et	1	Me	c-Bu
2-48	Et	2	Me	c-Bu
2-49	Et	0	Et	c-Bu
2-50	Et	1	Et	c-Bu
2-51	Et	2	Et	c-Bu
2-52	Et	0	c-Pr	c-Bu
2-53	Et	1	c-Pr	c-Bu
2-54	Et	2	c-Pr	c-Bu
2-55	Et	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
2-56	Et	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
2-57	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
2-58	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
2-59	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
2-60	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
2-61	c-Pr	0	Me	c-Pr
2-62	c-Pr	1	Me	c-Pr
2-63	c-Pr	2	Me	c-Pr
2-64	c-Pr	0	Et	c-Pr
2-65	c-Pr	1	Et	c-Pr
2-66	c-Pr	2	Et	c-Pr
2-67	c-Pr	0	c-Pr	c-Pr
2-68	c-Pr	1	c-Pr	c-Pr
2-69	c-Pr	2	c-Pr	c-Pr
2-70	c-Pr	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
2-71	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
2-72	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
2-73	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
2-74	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
2-75	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
2-76	c-Pr	0	Me	c-Bu
2-77	c-Pr	1	Me	c-Bu
2-78	c-Pr	2	Me	c-Bu
2-79	c-Pr	0	Et	c-Bu
2-80	c-Pr	1	Et	c-Bu
2-81	c-Pr	2	Et	c-Bu
2-82	c-Pr	0	c-Pr	c-Bu
2-83	c-Pr	1	c-Pr	c-Bu
2-84	c-Pr	2	c-Pr	c-Bu
2-85	c-Pr	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
2-86	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
2-87	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
2-88	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
2-89	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
2-90	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu

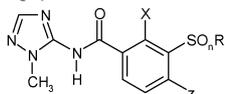
Таблица 3
Соединения согласно изобретению общей формулы (I),
где Q означает Q1, а R^X означает n-пропильную группу



№	X	n	R	Z
3-1	Me	0	Me	c-Pr
3-2	Me	1	Me	c-Pr
3-3	Me	2	Me	c-Pr
3-4	Me	0	Et	c-Pr
3-5	Me	1	Et	c-Pr
3-6	Me	2	Et	c-Pr
3-7	Me	0	c-Pr	c-Pr
3-8	Me	1	c-Pr	c-Pr
3-9	Me	2	c-Pr	c-Pr
3-10	Me	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
3-11	Me	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
3-12	Me	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr

3-13	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
3-14	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
3-15	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
3-16	Me	0	Me	c-Bu
3-17	Me	1	Me	c-Bu
3-18	Me	2	Me	c-Bu
3-19	Me	0	Et	c-Bu
3-20	Me	1	Et	c-Bu
3-21	Me	2	Et	c-Bu
3-22	Me	0	c-Pr	c-Bu
3-23	Me	1	c-Pr	c-Bu
3-24	Me	2	c-Pr	c-Bu
3-25	Me	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
3-26	Me	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
3-27	Me	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
3-28	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
3-29	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
3-30	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
3-31	Et	0	Me	c-Pr
3-32	Et	1	Me	c-Pr
3-33	Et	2	Me	c-Pr
3-34	Et	0	Et	c-Pr
3-35	Et	1	Et	c-Pr
3-36	Et	2	Et	c-Pr
3-37	Et	0	c-Pr	c-Pr
3-38	Et	1	c-Pr	c-Pr
3-39	Et	2	c-Pr	c-Pr
3-40	Et	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
3-41	Et	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
3-42	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
3-43	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
3-44	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
3-45	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
3-46	Et	0	Me	c-Bu
3-47	Et	1	Me	c-Bu
3-48	Et	2	Me	c-Bu
3-49	Et	0	Et	c-Bu
3-50	Et	1	Et	c-Bu
3-51	Et	2	Et	c-Bu
3-52	Et	0	c-Pr	c-Bu
3-53	Et	1	c-Pr	c-Bu
3-54	Et	2	c-Pr	c-Bu
3-55	Et	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
3-56	Et	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
3-57	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
3-58	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
3-59	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
3-60	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
3-61	c-Pr	0	Me	c-Pr
3-62	c-Pr	1	Me	c-Pr
3-63	c-Pr	2	Me	c-Pr
3-64	c-Pr	0	Et	c-Pr
3-65	c-Pr	1	Et	c-Pr
3-66	c-Pr	2	Et	c-Pr
3-67	c-Pr	0	c-Pr	c-Pr
3-68	c-Pr	1	c-Pr	c-Pr
3-69	c-Pr	2	c-Pr	c-Pr
3-70	c-Pr	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
3-71	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
3-72	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
3-73	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
3-74	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
3-75	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
3-76	c-Pr	0	Me	c-Bu
3-77	c-Pr	1	Me	c-Bu
3-78	c-Pr	2	Me	c-Bu
3-79	c-Pr	0	Et	c-Bu
3-80	c-Pr	1	Et	c-Bu
3-81	c-Pr	2	Et	c-Bu
3-82	c-Pr	0	c-Pr	c-Bu
	c-Pr	1	c-Pr	c-Bu
3-83	c-Pr	2	c-Pr	c-Bu
3-84	c-Pr	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
3-85	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
3-86	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
3-87	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
3-88	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
3-89	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu

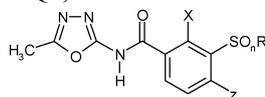
Таблица 4
Соединения согласно изобретению общей формулы (I),
где Q означает Q2, а R^x означает метильную группу



№	X	n	R	Z
4-1	Me	0	Me	c-Pr
4-2	Me	1	Me	c-Pr
4-3	Me	2	Me	c-Pr
4-4	Me	0	Et	c-Pr
4-5	Me	1	Et	c-Pr
4-6	Me	2	Et	c-Pr
4-7	Me	0	c-Pr	c-Pr
4-8	Me	1	c-Pr	c-Pr
4-9	Me	2	c-Pr	c-Pr
4-10	Me	0	CH ₃ c-Pr	c-Pr
4-11	Me	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
4-12	Me	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
4-13	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
4-14	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
4-15	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
4-16	Me	0	Me	c-Bu
4-17	Me	1	Me	c-Bu
4-18	Me	2	Me	c-Bu
4-19	Me	0	Et	c-Bu
4-20	Me	1	Et	c-Bu
4-21	Me	2	Et	c-Bu
4-22	Me	0	c-Pr	c-Bu
4-23	Me	1	c-Pr	c-Bu
4-24	Me	2	c-Pr	c-Bu
4-25	Me	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
4-26	Me	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
4-27	Me	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
4-28	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
4-29	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
4-30	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
4-31	Et	0	Me	c-Pr
4-32	Et	1	Me	c-Pr
4-33	Et	2	Me	c-Pr
4-34	Et	0	Et	c-Pr
4-35	Et	1	Et	c-Pr
4-36	Et	2	Et	c-Pr
4-37	Et	0	c-Pr	c-Pr
4-38	Et	1	c-Pr	c-Pr
4-39	Et	2	c-Pr	c-Pr
4-40	Et	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
4-41	Et	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
4-42	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
4-43	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
4-44	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
4-45	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
4-46	Et	0	Me	c-Bu
4-47	Et	1	Me	c-Bu
4-48	Et	2	Me	c-Bu
4-49	Et	0	Et	c-Bu
4-50	Et	1	Et	c-Bu
4-51	Et	2	Et	c-Bu
4-52	Et	0	c-Pr	c-Bu
4-53	Et	1	c-Pr	c-Bu
4-54	Et	2	c-Pr	c-Bu
4-55	Et	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
4-56	Et	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu

4-57	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
4-58	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
4-59	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
4-60	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
4-61	c-Pr	0	Me	c-Pr
4-62	c-Pr	1	Me	c-Pr
4-63	c-Pr	2	Me	c-Pr
4-64	c-Pr	0	Et	c-Pr
4-65	c-Pr	1	Et	c-Pr
4-66	c-Pr	2	Et	c-Pr
4-67	c-Pr	0	c-Pr	c-Pr
4-68	c-Pr	1	c-Pr	c-Pr
4-69	c-Pr	2	c-Pr	c-Pr
4-70	c-Pr	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
4-71	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
4-72	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
4-73	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
4-74	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
4-75	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
4-76	c-Pr	0	Me	c-Bu
4-77	c-Pr	1	Me	c-Bu
4-78	c-Pr	2	Me	c-Bu
4-79	c-Pr	0	Et	c-Bu
4-80	c-Pr	1	Et	c-Bu
4-81	c-Pr	2	Et	c-Bu
4-82	c-Pr	0	c-Pr	c-Bu
4-83	c-Pr	1	c-Pr	c-Bu
4-84	c-Pr	2	c-Pr	c-Bu
4-85	c-Pr	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
4-86	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
4-87	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
4-88	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
4-89	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
4-90	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu

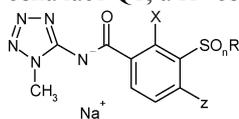
Таблица 7
Соединения согласно изобретению общей формулы (I),
где Q означает Q4, а R^Z означает метильную группу



№	X	n	R	Z
7-1	Me	0	Me	c-Pr
7-2	Me	1	Me	c-Pr
7-3	Me	2	Me	c-Pr
7-4	Me	0	Et	c-Pr
7-5	Me	1	Et	c-Pr
7-6	Me	2	Et	c-Pr
7-7	Me	0	c-Pr	c-Pr
7-8	Me	1	c-Pr	c-Pr
7-9	Me	2	c-Pr	c-Pr
7-10	Me	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
7-11	Me	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
7-12	Me	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
7-13	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
7-14	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
7-15	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
7-16	Me	0	Me	c-Bu
7-17	Me	1	Me	c-Bu
7-18	Me	2	Me	c-Bu
7-19	Me	0	Et	c-Bu
7-20	Me	1	Et	c-Bu
7-21	Me	2	Et	c-Bu
7-22	Me	0	c-Pr	c-Bu
7-23	Me	1	c-Pr	c-Bu
7-24	Me	2	c-Pr	c-Bu
7-25	Me	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
7-26	Me	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
7-27	Me	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
7-28	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu

7-29	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
7-30	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
7-31	Et	0	Me	c-Pr
7-32	Et	1	Me	c-Pr
7-33	Et	2	Me	c-Pr
7-34	Et	0	Et	c-Pr
7-35	Et	1	Et	c-Pr
7-36	Et	2	Et	c-Pr
7-37	Et	0	c-Pr	c-Pr
7-38	Et	1	c-Pr	c-Pr
7-39	Et	2	c-Pr	c-Pr
7-40	Et	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
7-41	Et	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
7-42	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
7-43	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
7-44	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
7-45	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
7-46	Et	0	Me	c-Bu
7-47	Et	1	Me	c-Bu
7-48	Et	2	Me	c-Bu
7-49	Et	0	Et	c-Bu
7-50	Et	1	Et	c-Bu
7-51	Et	2	Et	c-Bu
7-52	Et	0	c-Pr	c-Bu
7-53	Et	1	c-Pr	c-Bu
7-54	Et	2	c-Pr	c-Bu
7-55	Et	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
7-56	Et	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
7-57	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
7-58	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
7-59	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
7-60	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
7-61	c-Pr	0	Me	c-Pr
7-62	c-Pr	1	Me	c-Pr
7-63	c-Pr	2	Me	c-Pr
7-64	c-Pr	0	Et	c-Pr
7-65	c-Pr	1	Et	c-Pr
7-66	c-Pr	2	Et	c-Pr
7-67	c-Pr	0	c-Pr	c-Pr
7-68	c-Pr	1	c-Pr	c-Pr
7-69	c-Pr	2	c-Pr	c-Pr
7-70	c-Pr	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
7-71	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
7-72	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
7-73	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
7-74	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
7-75	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
7-76	c-Pr	0	Me	c-Bu
7-77	c-Pr	1	Me	c-Bu
7-78	c-Pr	2	Me	c-Bu
7-79	c-Pr	0	Et	c-Bu
7-80	c-Pr	1	Et	c-Bu
7-81	c-Pr	2	Et	c-Bu
7-82	c-Pr	0	c-Pr	c-Bu
7-83	c-Pr	1	c-Pr	c-Bu
7-84	c-Pr	2	c-Pr	c-Bu
7-85	c-Pr	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
7-86	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
7-87	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
7-88	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
7-89	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
7-90	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu

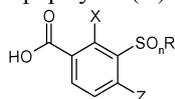
Таблица 8
Соединения согласно изобретению общей формулы (I) в виде
натриевой соли, где Q означает Q1, а R^X означает метильную группу



№	X	n	R	Z
8-1	Me	0	Me	c-Pr
8-2	Me	1	Me	c-Pr
8-3	Me	2	Me	c-Pr
8-4	Me	0	Et	c-Pr
8-5	Me	1	Et	c-Pr
8-6	Me	2	Et	c-Pr
8-7	Me	0	c-Pr	c-Pr
8-8	Me	1	c-Pr	c-Pr
8-9	Me	2	c-Pr	c-Pr
8-10	Me	0	CH ₃ c-Pr	c-Pr
8-11	Me	1	CH ₃ c-Pr	c-Pr
8-12	Me	2	CH ₃ c-Pr	c-Pr
8-13	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
8-14	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
8-15	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
8-16	Me	0	Me	c-Bu
8-17	Me	1	Me	c-Bu
8-18	Me	2	Me	c-Bu
8-19	Me	0	Et	c-Bu
8-20	Me	1	Et	c-Bu
8-21	Me	2	Et	c-Bu
8-22	Me	0	c-Pr	c-Bu
8-23	Me	1	c-Pr	c-Bu
8-24	Me	2	c-Pr	c-Bu
8-25	Me	0	CH ₃ c-Pr	c-Bu
8-26	Me	1	CH ₃ c-Pr	c-Bu
8-27	Me	2	CH ₃ c-Pr	c-Bu
8-28	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
8-29	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
8-30	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
8-31	Et	0	Me	c-Pr
8-32	Et	1	Me	c-Pr
8-33	Et	2	Me	c-Pr
8-34	Et	0	Et	c-Pr
8-35	Et	1	Et	c-Pr
8-36	Et	2	Et	c-Pr
8-37	Et	0	c-Pr	c-Pr
8-38	Et	1	c-Pr	c-Pr
8-39	Et	2	c-Pr	c-Pr
8-40	Et	0	CH ₃ c-Pr	c-Pr
8-41	Et	1	CH ₃ c-Pr	c-Pr
8-42	Et	2	CH ₃ c-Pr	c-Pr
8-43	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
8-44	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
8-45	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
8-46	Et	0	Me	c-Bu
8-47	Et	1	Me	c-Bu
8-48	Et	2	Me	c-Bu
8-49	Et	0	Et	c-Bu
8-50	Et	1	Et	c-Bu
8-51	Et	2	Et	c-Bu
8-52	Et	0	c-Pr	c-Bu
8-53	Et	1	c-Pr	c-Bu
8-54	Et	2	c-Pr	c-Bu
8-55	Et	0	CH ₃ c-Pr	c-Bu
8-56	Et	1	CH ₃ c-Pr	c-Bu
8-57	Et	2	CH ₃ c-Pr	c-Bu
8-58	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
8-59	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
8-60	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
8-61	c-Pr	0	Me	c-Pr
8-62	c-Pr	1	Me	c-Pr
8-63	c-Pr	2	Me	c-Pr
8-64	c-Pr	0	Et	c-Pr
8-65	c-Pr	1	Et	c-Pr
8-66	c-Pr	2	Et	c-Pr
8-67	c-Pr	0	c-Pr	c-Pr
8-68	c-Pr	1	c-Pr	c-Pr
8-69	c-Pr	2	c-Pr	c-Pr
8-70	c-Pr	0	CH ₃ c-Pr	c-Pr
8-71	c-Pr	1	CH ₃ c-Pr	c-Pr
8-72	c-Pr	2	CH ₃ c-Pr	c-Pr

8-73	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
8-74	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
8-75	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
8-76	c-Pr	0	Me	c-Bu
8-77	c-Pr	1	Me	c-Bu
8-78	c-Pr	2	Me	c-Bu
8-79	c-Pr	0	Et	c-Bu
8-80	c-Pr	1	Et	c-Bu
8-81	c-Pr	2	Et	c-Bu
8-82	c-Pr	0	c-Pr	c-Bu
8-83	c-Pr	1	c-Pr	c-Bu
8-84	c-Pr	2	c-Pr	c-Bu
8-85	c-Pr	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
8-86	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
8-87	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
8-88	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
8-89	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
8-90	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu

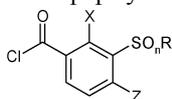
Таблица 9
Бензойные кислоты формулы (II) согласно изобретению



№	X	n	R	Z
9-1	Me	0	Me	c-Pr
9-2	Me	1	Me	c-Pr
9-3	Me	2	Me	c-Pr
9-4	Me	0	Et	c-Pr
9-5	Me	1	Et	c-Pr
9-6	Me	2	Et	c-Pr
9-7	Me	0	c-Pr	c-Pr
9-8	Me	1	c-Pr	c-Pr
9-9	Me	2	c-Pr	c-Pr
9-10	Me	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
9-11	Me	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
9-12	Me	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
9-13	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
9-14	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
9-15	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
9-16	Me	0	Me	c-Bu
9-17	Me	1	Me	c-Bu
9-18	Me	2	Me	c-Bu
9-19	Me	0	Et	c-Bu
9-20	Me	1	Et	c-Bu
9-21	Me	2	Et	c-Bu
9-22	Me	0	c-Pr	c-Bu
9-23	Me	1	c-Pr	c-Bu
9-24	Me	2	c-Pr	c-Bu
9-25	Me	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
9-26	Me	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
9-27	Me	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
9-28	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
9-29	Me	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
9-30	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
9-31	Et	0	Me	c-Pr
9-32	Et	1	Me	c-Pr
9-33	Et	2	Me	c-Pr
9-34	Et	0	Et	c-Pr
9-35	Et	1	Et	c-Pr
9-36	Et	2	Et	c-Pr
9-37	Et	0	c-Pr	c-Pr
9-38	Et	1	c-Pr	c-Pr
9-39	Et	2	c-Pr	c-Pr
9-40	Et	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
9-41	Et	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr

9-42	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
9-43	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
9-44	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
9-45	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
9-46	Et	0	Me	c-Bu
9-47	Et	1	Me	c-Bu
9-48	Et	2	Me	c-Bu
9-49	Et	0	Et	c-Bu
9-50	Et	1	Et	c-Bu
9-51	Et	2	Et	c-Bu
9-52	Et	0	c-Pr	c-Bu
9-53	Et	1	c-Pr	c-Bu
9-54	Et	2	c-Pr	c-Bu
9-55	Et	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
9-56	Et	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
9-57	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
9-58	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
9-59	Et	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
9-60	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
9-61	c-Pr	0	Me	c-Pr
9-62	c-Pr	1	Me	c-Pr
9-63	c-Pr	2	Me	c-Pr
9-64	c-Pr	0	Et	c-Pr
9-65	c-Pr	1	Et	c-Pr
9-66	c-Pr	2	Et	c-Pr
9-67	c-Pr	0	c-Pr	c-Pr
9-68	c-Pr	1	c-Pr	c-Pr
9-69	c-Pr	2	c-Pr	c-Pr
9-70	c-Pr	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
9-71	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	c-Pr
9-72	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
9-73	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
9-74	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
9-75	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
9-76	c-Pr	0	Me	c-Bu
9-77	c-Pr	1	Me	c-Bu
9-78	c-Pr	2	Me	c-Bu
9-79	c-Pr	0	Et	c-Bu
9-80	c-Pr	1	Et	c-Bu
9-81	c-Pr	2	Et	c-Bu
9-82	c-Pr	0	c-Pr	c-Bu
9-83	c-Pr	1	c-Pr	c-Bu
9-84	c-Pr	2	c-Pr	c-Bu
9-85	c-Pr	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
9-86	c-Pr	1	CH ₂ c-Pr	c-Bu
9-87	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
9-88	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
9-89	c-Pr	1	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
9-90	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu

Таблица 10
Хлориды бензойной кислоты формулы (III) согласно изобретению



№	X	n	R	Z
10-1	Me	0	Me	c-Pr
10-2	Me	2	Me	c-Pr
10-3	Me	0	Et	c-Pr
10-4	Me	2	Et	c-Pr
10-5	Me	0	c-Pr	c-Pr
10-6	Me	2	c-Pr	c-Pr
10-7	Me	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
10-8	Me	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
10-9	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
10-10	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
10-11	Me	0	Me	c-Bu
10-12	Me	2	Me	c-Bu
10-13	Me	0	Et	c-Bu

10-14	Me	2	Et	c-Bu
10-15	Me	0	c-Pr	c-Bu
10-16	Me	2	c-Pr	c-Bu
10-17	Me	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
10-18	Me	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
10-19	Me	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
10-20	Me	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
10-21	Et	0	Me	c-Pr
10-22	Et	2	Me	c-Pr
10-23	Et	0	Et	c-Pr
10-24	Et	2	Et	c-Pr
10-25	Et	0	c-Pr	c-Pr
10-26	Et	2	c-Pr	c-Pr
10-27	Et	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
10-28	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
10-29	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
10-30	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
10-31	Et	0	Me	c-Bu
10-32	Et	2	Me	c-Bu
10-33	Et	0	Et	c-Bu
10-34	Et	2	Et	c-Bu
10-35	Et	0	c-Pr	c-Bu
10-36	Et	2	c-Pr	c-Bu
10-37	Et	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
10-38	Et	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
10-39	Et	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
10-40	Et	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
10-41	c-Pr	0	Me	c-Pr
10-42	c-Pr	2	Me	c-Pr
10-43	c-Pr	0	Et	c-Pr
10-44	c-Pr	2	Et	c-Pr
10-45	c-Pr	0	c-Pr	c-Pr
10-46	c-Pr	2	c-Pr	c-Pr
10-47	c-Pr	0	CH ₂ c-Pr	c-Pr
10-48	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	c-Pr
10-49	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
10-50	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Pr
10-51	c-Pr	0	Me	c-Bu
10-52	c-Pr	2	Me	c-Bu
10-53	c-Pr	0	Et	c-Bu
10-54	c-Pr	2	Et	c-Bu
10-55	c-Pr	0	c-Pr	c-Bu
10-56	c-Pr	2	c-Pr	c-Bu
10-57	c-Pr	0	CH ₂ c-Pr	c-Bu
10-58	c-Pr	2	CH ₂ c-Pr	c-Bu
10-59	c-Pr	0	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu
10-60	c-Pr	2	CH ₂ CH ₂ OMe	c-Bu

К многочисленным названным в вышеупомянутых таблицах соединениях согласно изобретению формулы (I) и (II) представлены следующие ЯМР-данные в так называемом способе списков ЯМР-пика. При этом ¹H-ЯМР-данные выбранных примеров записывают в виде ¹пикового списка H-ЯМР. К каждому сигнальному пику сначала приводят δ-величину в ч. на тыс. и затем указывают интенсивность сигнала в круглых скобках. Пара данных δ-величина-интенсивность сигнала различных сигнальных пиков отделены друг от друга точкой с запятой. Поэтому пиковый список примера имеет следующую форму:

δ₁ (интенсивность₁); δ₂ (интенсивность₂);.....; δ_i (интенсивность_i);.....; δ_n (интенсивность_n).

Интенсивность четких сигналов находится в отношениях корреляции с высотой сигналов в печатном примере спектра ЯМР в см и показывает действительное соотношение интенсивности сигнала. В широких сигналах могут быть представлены несколько пиков или середина сигнала и ее относительная интенсивность по сравнению с самым интенсивным сигналом в спектре. Списки пиков ¹H-ЯМР схожи с классическими печатными списками ¹H-ЯМР и обычно содержат все пики, которые упоминают классические ЯМР-интерпретации. Кроме того, они могут, как и классические печатные списки ¹H-ЯМР, показывать сигналы растворителей, стереоизомеров необходимых соединений, которые также являются предметом изобретения, и/или пики примесей.

В сведениях о сигналах соединений в дельта-области растворителей и/или воды в наших списках ¹H-ЯМР пиков продемонстрированы обычные пики растворителей, например пики ДМСО в ДМСО-D₆ и пик воды, которые обычно имеют высокую интенсивность.

Пики стереоизомеров соединений согласно изобретению и/или пиков примесей обычно имеют более низкую интенсивность, чем пики соединений согласно изобретению (например, с чистотой >90%).

Такие стереоизомеры и/или примеси могут быть типичными для соответственных способов получения. Таким образом их пики могут помочь при распознавании воспроизведения нашего способа получения при помощи "отпечатков пальцев" побочного продукта.

Эксперт, который оценивает пики соединений согласно изобретению с помощью известных способов (MestReC, ACD-моделирование, а также с помощью полученных опытным путем анализируемых ожидаемых значений), по мере необходимости может изолировать пики необходимых соединений, причем при необходимости применяют дополнительный фильтр интенсивности. Такое изолирование было бы похоже на упомянутое отображение пиков в классической интерпретации $^1\text{H-NMR}$.

Соединения формулы (I)

Пример 1-1: $^1\text{H-NMR}$ (400,0 MHz, CDCl_3): δ = 7,556(0,8);7,535(0,8);7,519(0,6);7,2694(0,6);7,2685(0,6);7,268(0,8);7,267(1,0);7,266(1,1);7,260(117,2);6,996(0,6);6,809(0,9);6,789(0,9);4,101(11,9);2,840(0,8);2,789(7,6);2,307(16,0);2,267(0,7);1,547(4,4);1,143(1,2);1,139(1,1);1,134(0,6);1,127(0,7);1,122(1,1);1,117(1,2);1,106(0,6);0,786(0,5);0,775(1,2);0,770(1,2);0,762(1,1);0,757(1,3);0,008(1,5);0,000(54,5);-0,009(1,5)
Пример 1-2: $^1\text{H-NMR}$ (400,0 MHz, CDCl_3): δ = 9,854(0,6);7,605(1,3);7,584(1,3);7,519(1,8);7,260(323,9);6,996(1,7);6,933(1,5);6,912(1,4);4,103(0,6);4,088(14,6);3,022(16,0);2,831(0,7);2,708(8,1);2,307(0,6);2,096(3,3);1,545(16,5);1,254(0,5);1,195(0,6);1,177(1,1);1,156(1,2);0,881(0,6);0,867(0,6);0,858(0,6);0,805(0,7);0,796(0,6);0,008(4,6);0,000(137,8);-0,009(3,9);-0,150(0,5)
Пример 1-3: $^1\text{H-NMR}$ (400,0 MHz, CDCl_3): δ = 7,704(0,8);7,683(0,9);7,262(29,8);7,093(1,1);7,073(1,0);4,115(8,3);3,264(16,0);3,034(0,8);3,028(0,6);2,823(8,5);1,285(0,7);1,256(3,3);1,215(0,7);1,203(1,6);1,199(1,6);1,194(0,9);1,187(0,9);1,182(1,5);1,178(1,5);1,166(0,6);0,880(0,8);0,874(0,9);0,862(1,9);0,859(2,0);0,849(1,8);0,845(1,8);0,833(0,7);0,000(13,3)
Пример 2-1: $^1\text{H-NMR}$ (400,0 MHz, CDCl_3): δ = 7,542(0,6);7,519(1,3);7,260(142,8);6,996(0,8);6,800(0,8);6,780(0,8);4,486(1,0);4,468(3,1);4,450(3,1);4,432(1,0);2,850(0,5);2,836(1,1);2,829(0,9);2,823(0,7);2,815(0,6);2,785(9,1);2,310(1,3);2,304(16,0);2,264(1,6);2,044(0,7);1,637(3,3);1,619(6,9);1,600(3,4);1,591(0,6);1,573(1,4);1,555(2,1);1,259(0,6);1,151(0,6);1,140(1,6);1,135(1,7);1,130(0,9);1,124(0,9);1,119(1,7);1,114(1,8);1,103(0,7);0,882(0,6);0,782(0,7);0,770(1,8);0,766(1,9);0,757(1,8);0,753(2,1);0,741(0,7);0,008(1,6);0,000(50,7);-0,009(1,5)
Пример 2-2: $^1\text{H-NMR}$ (400,0 MHz, CDCl_3): δ = 7,605(1,1);7,585(1,2);7,519(1,2);7,374(0,5);7,260(199,6);7,248(0,6);6,996(1,2);6,921(1,5);6,900(1,4);4,454(0,8);4,437(2,1);4,435(2,2);4,419(2,2);4,417(2,2);4,401(0,8);3,014(16,0);2,782(0,8);2,690(7,5);2,306(1,5);2,090(0,8);1,637(0,6);1,631(3,9);1,618(1,2);1,612(8,6);1,594(4,1);1,551(3,2);1,177(1,4);1,171(0,9);1,161(0,9);1,156(1,4);1,140(0,5);0,878(0,5);0,864(0,6);0,855(0,6);0,794(0,6);0,786(0,6);0,771(0,5);0,008(2,4);0,000(71,6);-0,009(2,1)
Пример 2-3: $^1\text{H-NMR}$ (400,0 MHz, CDCl_3): δ = 7,687(1,0);7,666(1,0);7,271(0,6);7,270(0,7);7,269(0,8);7,268(0,9);7,261(83,2);7,095(1,2);7,074(1,1);4,501(0,9);4,482(2,8);4,464(2,8);4,446(0,9);3,264(16,0);3,043(0,7);2,834(9,0);2,006(1,2);1,642(3,4);1,624(7,6);1,606(3,5);1,574(1,0);1,219(0,5);1,207(1,3);1,202(1,3);1,198(0,7);1,191(0,7);1,185(1,2);1,181(1,3);1,170(0,6);0,873(0,6);0,862(1,3);0,858(1,4);0,848(1,3);0,844(1,4);0,008(0,9);0,000(27,8);-0,009(0,8)
Пример 3-1: $^1\text{H-NMR}$ (400,0 MHz, CDCl_3): δ = 7,519(1,3);7,495(0,7);7,2763(0,5);7,2755(0,6);7,275(0,6);7,273(0,7);7,2723(0,8);7,2715(0,9);7,271(1,0);7,270(1,1);7,2683(1,5);7,2675(1,7);7,267(1,9);7,260(158,8);6,996(0,9);6,800(0,9);6,780(0,9);5,300(4,4);4,412(1,4);4,394(1,8);4,375(1,5);2,837(0,7);2,781(7,0);2,314(0,6);2,305(16,0);2,049(0,8);2,031(1,5);2,012(1,5);1,994(0,9);1,551(2,0);1,153(0,5);1,142(1,3);1,137(1,3);1,132(0,7);1,126(0,7);1,121(1,3);1,116(1,3);1,105(0,6);1,003(3,1);0,984(6,6);0,966(3,0);0,780(0,6);0,769(1,3);0,764(1,4);0,755(1,3);0,751(1,5);0,739(0,5);0,008(2,0);0,006(0,8);0,000(60,1);-0,006(0,7);-0,007(0,5);-0,009(1,7)
Пример 3-2: $^1\text{H-NMR}$ (400,0 MHz, CDCl_3): δ = 7,584(1,0);7,564(1,0);7,519(2,2);7,292(0,6);7,276(1,4);7,273(2,0);7,260(387,6);7,252(1,5);7,250(0,9);7,249(0,9);7,210(0,7);6,996(2,2);6,927(1,5);6,907(1,4);4,384(1,1);4,381(1,2);4,366(2,0);4,361(1,9);4,347(1,2);4,344(1,2);3,247(1,2);3,016(16,0);2,834(0,7);2,702(7,1);2,093(0,9);2,044(1,1);2,025(2,1);2,007(2,1);1,988(1,2);1,548(17,9);1,189(0,5);1,174(1,4);1,168(0,9);1,153(1,3);1,007(4,1);0,995(0,9);0,989(8,7);0,970(3,8);0,860(0,6);0,851(0,6);0,799(0,7);0,791(0,6);0,008(4,3);0,000(134,5);-0,009(3,9)

<p>Пример 3-3: $^1\text{H-NMR}$(400,0 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,664(1,0); 7,644(1,1); 7,519(0,7); 7,311(0,8); 7,273(1,0); 7,272(0,9); 7,261(126,8); 7,237(1,0); 7,211(0,6); 7,183(1,0); 7,176(0,5); 7,167(0,6); 7,165(0,7); 7,163(0,7); 7,162(0,6); 7,092(1,2); 7,071(1,2); 6,997(0,8); 4,427(1,5); 4,409(1,9); 4,391(1,5); 3,356(0,6); 3,270(0,8); 3,261(16,0); 3,235(0,5); 3,043(0,8); 2,836(9,4); 2,356(3,7); 2,088(1,2); 2,050(0,9); 2,032(1,6); 2,013(1,7); 1,995(1,0); 1,567(1,1); 1,219(0,5); 1,207(1,3); 1,203(1,4); 1,198(0,8); 1,191(0,8); 1,186(1,3); 1,182(1,4); 1,170(0,6); 1,010(3,5); 0,991(7,4); 0,973(3,3); 0,869(0,6); 0,857(1,4); 0,854(1,6); 0,844(1,4); 0,840(1,5); 0,828(0,6); 0,008(1,4); 0,000(45,9); -0,009(1,4)$</p>
<p>Пример 4-1: $^1\text{H-NMR}$(400,0 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,519(1,2); 7,494(1,8); 7,456(0,9); 7,436(0,9); 7,260(214,1); 6,996(1,1); 6,777(1,0); 6,756(1,0); 3,880(10,0); 2,830(0,7); 2,757(8,3); 2,297(16,0); 2,045(0,6); 1,542(13,1); 1,146(0,5); 1,134(1,2); 1,130(1,2); 1,125(0,6); 1,118(0,7); 1,113(1,2); 1,108(1,1); 1,097(0,5); 0,768(0,5); 0,757(1,2); 0,752(1,2); 0,743(1,1); 0,739(1,3); 0,008(2,8); 0,000(95,1); -0,009(2,6)$</p>
<p>Пример 4-2: $^1\text{H-NMR}$(400,0 MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 10,987(1,4); 7,877(2,3); 7,562(0,7); 7,543(0,8); 7,048(1,1); 7,028(1,1); 3,743(16,0); 3,420(0,5); 3,390(0,5); 3,359(0,7); 3,354(0,9); 3,350(1,0); 3,320(733,1); 3,297(31,4); 3,270(1,4); 3,174(0,7); 3,161(0,7); 3,018(14,4); 2,863(0,5); 2,844(0,6); 2,675(1,3); 2,670(1,8); 2,665(1,4); 2,661(0,8); 2,646(9,4); 2,540(1,1); 2,523(4,9); 2,519(7,6); 2,510(96,8); 2,506(208,5); 2,501(288,8); 2,496(201,8); 2,492(89,9); 2,474(1,2); 2,469(1,1); 2,460(0,8); 2,456(0,8); 2,451(0,9); 2,447(0,5); 2,337(0,5); 2,332(1,2); 2,328(1,7); 2,323(1,3); 2,299(0,5); 1,094(0,5); 1,085(0,6); 0,999(0,5); 0,926(0,6); 0,913(0,7); 0,735(0,6); 0,720(0,6); 0,000(0,5)$</p>
<p>Пример 4-3: $^1\text{H-NMR}$(400,0 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,604(0,8); 7,584(0,9); 7,410(1,1); 7,261(52,3); 7,063(1,1); 7,042(1,1); 3,890(9,3); 3,230(16,0); 3,042(0,7); 2,815(9,1); 2,055(0,9); 1,285(0,6); 1,255(1,8); 1,212(0,6); 1,200(1,4); 1,196(1,4); 1,191(0,8); 1,184(0,8); 1,179(1,4); 1,175(1,4); 1,163(0,7); 0,849(0,7); 0,837(1,5); 0,834(1,6); 0,824(1,4); 0,820(1,5); 0,808(0,5); 0,008(0,7); 0,000(23,5); -0,009(0,7)$</p>
<p>Пример 7-1: $^1\text{H-NMR}$(400,0 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,261(70,3); 6,751(1,2); 6,731(1,2); 5,300(1,6); 2,821(0,9); 2,762(11,2); 2,543(10,9); 2,296(16,0); 2,007(7,2); 1,561(2,5); 1,133(0,6); 1,121(1,4); 1,117(1,4); 1,112(0,8); 1,105(0,8); 1,100(1,4); 1,095(1,4); 1,084(0,6); 0,759(0,7); 0,748(1,6); 0,744(1,6); 0,735(1,5); 0,731(1,6); 0,719(0,5); 0,008(0,9); 0,000(28,7); -0,009(0,7)$</p>
<p>Пример 7-2: $^1\text{H-NMR}$(400,0 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,532(0,7); 7,520(0,7); 7,511(0,8); 7,261(98,5); 7,228(0,7); 6,997(0,5); 6,871(1,5); 6,851(1,4); 3,001(16,0); 2,655(7,4); 2,547(15,5); 1,333(0,7); 1,285(1,0); 1,255(0,7); 1,119(0,6); 1,110(0,7); 1,106(0,6); 1,097(0,8); 1,087(0,5); 1,076(0,5); 0,834(0,6); 0,768(0,5); 0,758(0,6); 0,744(0,5); 0,008(1,0); 0,000(34,6); -0,009(1,0)$</p>
<p>Пример 7-3: $^1\text{H-NMR}$(400,0 MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 12,049(4,0); 7,606(13,5); 7,586(15,1); 7,145(13,9); 7,124(12,9); 5,755(10,3); 3,352(147,7); 3,314(712,8); 3,290(37,0); 2,894(7,6); 2,880(4,2); 2,674(6,3); 2,670(9,0); 2,665(6,6); 2,638(96,5); 2,539(10,8); 2,534(12,5); 2,530(10,5); 2,523(23,2); 2,518(34,1); 2,510(496,8); 2,505(1075,7); 2,501(1494,7); 2,496(1040,4); 2,491(467,1); 2,475(130,1); 2,332(5,6); 2,328(8,5); 2,323(6,0); 2,073(13,1); 1,335(2,9); 1,298(3,0); 1,259(4,6); 1,250(4,7); 1,235(4,9); 1,118(4,6); 1,107(12,3); 1,102(13,3); 1,091(7,4); 1,086(13,0); 1,081(13,4); 1,070(5,8); 0,864(5,7); 0,848(16,0); 0,835(14,5); 0,824(4,3); 0,034(2,6); 0,008(15,2); 0,000(516,1); -0,009(15,7)$</p>

Соединения формулы (II)

<p>Пример 9-1: $^1\text{H-NMR}$ (400,0 MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 7,628(1,5); 7,608(1,6); 6,806(1,3); 6,785(1,2); 3,320(3,2); 2,772(0,6); 2,749(9,5); 2,737(0,9); 2,723(0,5); 2,511(4,4); 2,507(9,5); 2,502(13,3); 2,498(9,6); 2,493(4,7); 2,478(0,6); 2,258(16,0); 2,029(0,7); 1,078(1,2); 1,072(1,3); 1,068(0,7); 1,062(0,7); 1,057(1,3); 1,051(1,3); 1,041(0,6); 0,752(0,5); 0,741(1,3); 0,736(1,4); 0,728(1,3); 0,723(1,4); 0,712(0,5); 0,000(5,4)$</p>

В. Примеры препаративных форм.

- Средство для опыления получают при смешивании 10 мас.ч. соединения формулы (I) и/или его солей и 90 мас.ч. талька в виде инертного вещества и измельчении в ударной мельнице.
- Легкодиспергируемый смачиваемый в воде порошок получают при смешивании 25 вес.ч. соединения формулы (I) и/или его солей, 64 мас.ч. каолинсодержащего кварца в качестве инертного вещества, 10 мас.ч. лигнинсульфонкислого калия и 1 мас.ч. олеилметилтауринкислого натрия в качестве смачивающего и диспергирующего средства и измельчении в штифтовой дробилке.
- Легкодиспергируемый в воде дисперсионный концентрат получают при смешивании 20 мас.ч. соединения формулы (I) и/или его солей с 6 мас.ч. алкилфенилполигликолевого эфира (® Triton X207), 3 мас.ч. изотридеканолполигликолевого эфира (8 EO) и 71 мас.ч. парафинового минерального масла (диапазон кипения, например, примерно 255-277°C) и измельчении в терочной шаровой мельнице до дисперсности менее 5 мкм.

д) Эмульгируемый концентрат получают из 15 мас.ч. соединения формулы (I) и/или его солей, 75 мас.ч. циклогексанона в качестве растворителя и 10 мас.ч. оксиэтилированного нонилфенола в качестве эмульгатора.

е) Диспергируемый в воде гранулят получают при смешивании

75 мас.ч. соединения формулы (I) и/или его солей,

10 мас.ч. лигнинсульфонкислого кальция,

5 мас.ч. лаурилсульфата натрия,

3 мас.ч. поливинилового спирта и

7 мас.ч. каолина,

измельчении в штифтовой дробилке и гранулировании порошка в псевдооживленном слое с разбрызгиванием воды в качестве гранулирующей жидкости.

ф) Диспергируемый в воде гранулят также получают при гомогенизировании

25 мас.ч. соединения формулы (I) и/или его солей,

5 мас.ч. 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфокислого натрия,

2 мас.ч. олеилметилтауринкислого натрия,

1 мас.ч. поливинилового спирта,

17 мас.ч. карбоната кальция и

50 мас.ч. воды

в коллоидной мельнице и предварительном измельчении. Затем его перемалывают в бисерной мельнице, распыляют полученную таким образом суспензию в скруббере с помощью однокомпонентной насадки и высушивают.

С. Биологические примеры.

Используемые здесь сокращения означают:

ABUTH	канатник Авиценны	ALOMY	Лисохвост мышехвостиковидный
AMARE	Амарант запрокинутый	AVEFA	Овсяг обыкновенный
CYPES	Сыть круглая	ECHCG	Ежовник обыкновенный
LOLMU	Плевел многоукосный	MATIN	Ромашка непахучая
RHBPV	Ипомея пурпурная	RHBPV	Ипомея пурпурная
POLCO	Горец вьюнковый	STEME	Звездчатка средняя
VERPE	Вероника персидская		

1. Воздействие гербицидов на вредные растения в предсходовой период.

Семена одно- или двудольных сорных или культурных растений раскладываются в горшки из древесного волокна в песчаную землю и укрываются землей. Затем соединения согласно изобретению и известные для сравнения из технического положения, представленные в виде порошка для смачивания (WP) или эмульсионных концентратов (EC), применяют в виде водных суспензий или эмульсий с нормой расхода воды в пересчете 600-800 л/га с добавлением 0,2% смачивающего средства на поверхность обрабатываемой земли. После обработки горшки ставятся в теплицу и содержатся в хороших условиях для роста для экспериментальных растений. Зрительную оценку ущерба экспериментальным растениям по сравнению с необработанными контрольными растениями проводят после 3 недель начала эксперимента (гербицидное влияние в процентах (%): 100% результат - растения погибли, 0% результат - как контрольные растения).

Опыты показали, что испытуемые соединения согласно изобретению оказывают высокое гербицидное воздействие на многие вредные растения и оказывают на культурные растения меньше вреда, чем похожие по структуре соединения, известные из технического положения. Данные этих испытаний представлены в следующих таблицах.

Таблица А

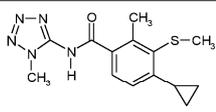
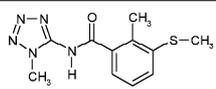
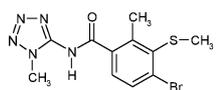
Соединение	Дозировка [г/га]	Воздействие на	
		CYPES	POLCO
 <p>Соединение № 1-1 согласно изобретению</p>	320	90%	90%
 <p>Соединение № 4-78, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	30%	0%
 <p>Соединение № 4-122, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	0%	70%
WO 2012/028579 A1			

Таблица В

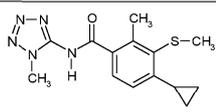
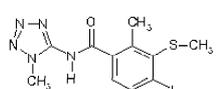
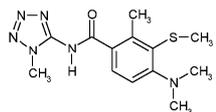
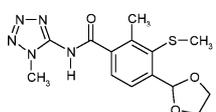
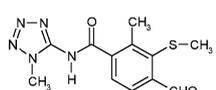
Соединение	Дозировка [г/га]	Воздействие на	
		CYPES	POLCO
 <p>Соединение № 1-1 согласно изобретению</p>	320	90%	90%
 <p>Соединение № 4-128, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	0%	20%
 <p>Соединение № 4-429, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	30%	0%
 <p>Соединение, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	0%	30%
 <p>Соединение, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	0%	0%
2012/028579 A1			

Таблица С

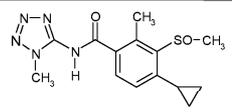
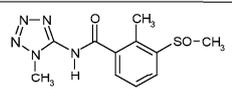
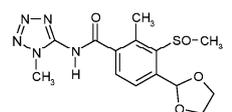
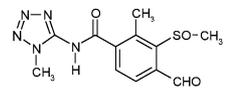
Соединение	Дозировка [г/га]	Воздействие на	
		ALOMY	AMARE
 <p>Соединение № 1-2 согласно изобретению</p>	320	90%	100%
 <p>Соединение № 4-79, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	20%	20%
 <p>Соединение, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	0%	0%
 <p>Соединение, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	0%	0%

Таблица D

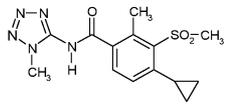
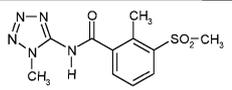
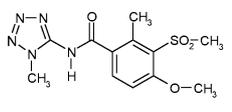
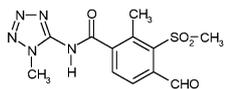
Соединение	Дозировка [г/га]	Воздействие на	
		ALOMY	POLCO
 <p>Соединение № 1-3 согласно изобретению</p>	320	100%	90%
 <p>Соединение № 4-79, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	70%	40%
 <p>Соединение № 4-439, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	20%	60%
 <p>Соединение, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	0%	60%

Таблица Е

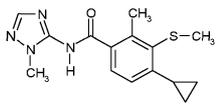
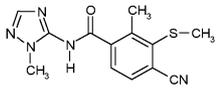
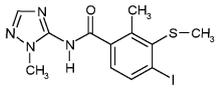
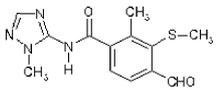
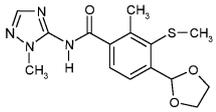
Соединение	Дозировка [г/га]	Воздействие на	
		AMARE	VERPE
 <p>Соединение № 4-1 согласно изобретению</p>	320	100%	90%
 <p>Соединение № 1-387, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	80%	70%
 <p>Соединение № 1-139, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	60%	0%
 <p>Соединение, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	30%	0%
 <p>Соединение, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	0%	0%

Таблица F

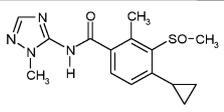
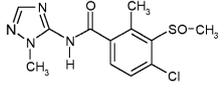
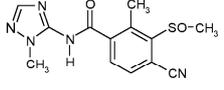
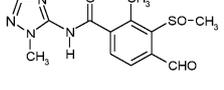
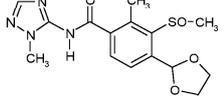
Соединение	Дозировка [г/га]	Воздействие на	
		AMARE	MATIN
 <p>Соединение № 4-2 согласно изобретению</p>	320	90%	80%
 <p>Соединение № 1-120, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	70%	30%
 <p>Соединение № 1-388, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	60%	0%
 <p>Соединение, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	40%	0%
 <p>Соединение, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	20%	0%

Таблица G

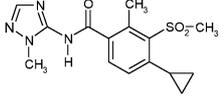
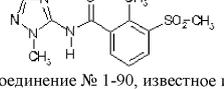
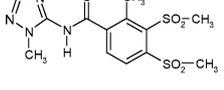
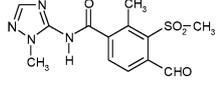
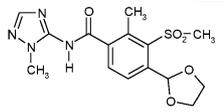
Соединение	Дозировка [г/га]	Воздействие на	
		ECHCG	AMARE
 <p>Соединение № 4-3 согласно изобретению</p>	320	90%	100%
 <p>Соединение № 1-90, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	30%	10%
 <p>Соединение № 1-188, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	0%	40%
 <p>Соединение, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	20%	0%
 <p>Соединение, известное из WO 2012/028579 A1</p>	320	40%	60%

Таблица Н

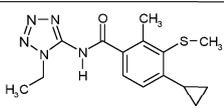
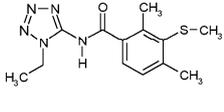
Соединение	Дозировка [г/га]	Воздействие на	
		AVEFA	LOLMU
 Соединение № 2-1 согласно изобретению	320	100%	90%
 Соединение, известное из WO 2012/028579 A1	320	60%	30%

Таблица I

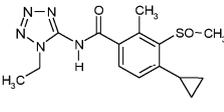
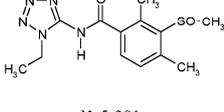
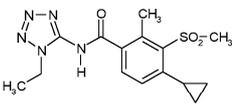
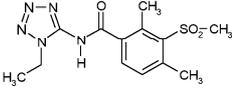
Соединение	Дозировка [г/га]	Воздействие на	
		LOLMU	PHBPU
 Соединение № 2-2 согласно изобретению	320	100%	100%
 Соединение № 5-391, известное из WO 2012/028579 A1	320	30%	60%

Таблица J

Соединение	Дозировка [г/га]	Воздействие на	
		CYPES	ABUTH
 Соединение № 2-3 согласно изобретению	80	80%	100%
 Соединение, известное из WO 2012/028579 A1	80	40%	80%

2. Воздействие гербицидов на вредные растения в послевсходовый период.

Семена одно- или двудольных сорных или культурных растений раскладываются в горшки из древесного волокна в песчаную землю и укрываются землей и выращиваются в теплице в хороших условиях для роста. 2-3 недели после посева экспериментальные растения обрабатываются на стадии первого листа. Затем соединения согласно изобретению, представленные в виде порошка для смачивания (WP) или эмульсионных концентратов (EC), распыляют в виде водных суспензий или эмульсий с нормой расхода воды в пересчете 600-800 л/га с добавлением 0,2% смачивающего средства на зеленые части растений. По истечении около 3 недель нахождения экспериментальных растений в теплице при оптимальных условиях роста действие препарата в сравнении с необработанными контрольными растениями заметно визуально (гербицидное действие в процентах (%): 100% результат - растения погибли, 0% результат - как контрольные растения). Опыты показали, что испытуемые соединения согласно изобретению не только оказывают хорошее гербицидное воздействие на важные вредные растения, а даже обнаруживают воздействие выше, чем похожие по структуре соединения, известные из технического положения. Данные этих испытаний представлены в следующих таблицах.

Таблица К

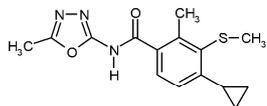
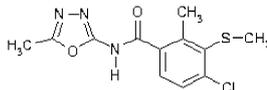
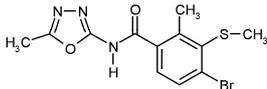
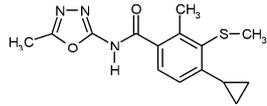
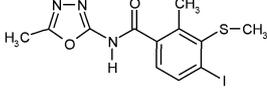
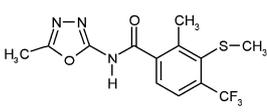
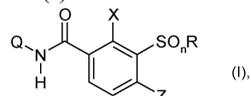
Соединение	Дозировка [г/га]	Воздействие на	
		MATIN	STEME
 Соединение № 7-1 согласно изобретению	80	80%	90%
 Соединение № 2-116, известное из WO 2012/26932 A1	80	60%	70%
 Соединение № 2-130, известное из WO 2012/26932 A1	80	40%	60%

Таблица L

Соединение	Дозировка [г/га]	Воздействие на	
		MATIN	POLCO
 Соединение № 7-1 согласно изобретению	80	80%	60%
 Соединение № 2-136, известное из WO 2012/26932 A1	80	60%	20%
 Соединение № 2-143, известное из WO 2012/26932 A1	80	60%	0%

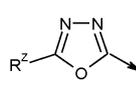
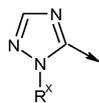
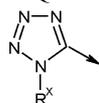
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Амиды бензойной кислоты формулы (I) или их соли



где символы и индексы имеют следующие значения:

Q означает остаток Q1, Q2 или Q4



X означает (C₁-C₆)алкил,

Z означает (C₃-C₆)циклоалкил,

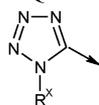
R означает (C₁-C₆)алкил,

R^X означает метил, этил или н-пропил,

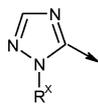
R^Z означает метил,

n означает 0, 1 или 2.

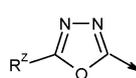
2. Амиды бензойной кислоты по п.1, где Q означает остаток Q1, Q2 или Q4



(Q1)



(Q2)



(Q4)

X означает метил или этил,

Z означает циклопропил или циклобутил,

R означает метил или этил,

R^X означает метил, этил или n-пропил,

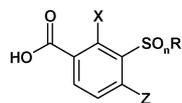
R^Z означает метил,

n означает 0, 1 или 2.

3. Гербицидное средство, отличающееся гербицидно-активным содержанием по меньшей мере одного соединения формулы (I) по одному из пп.1 или 2.

4. Гербицидное средство по п.3 в смеси со вспомогательными средствами препаративной формы.

5. Бензойные кислоты формулы (II)



(II)

где

X означает (C₁-C₆)алкил,

Z означает (C₃-C₆)циклоалкил,

R означает (C₁-C₆)алкил,

n означает 0.

