

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035255**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.05.21

(51) Int. Cl. **C07D 209/54** (2006.01)
A01N 43/38 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
201890872

(22) Дата подачи заявки
2016.10.04

(54) **АЛКИНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ 3-ФЕНИЛПИРРОЛИДИН-2,4-ДИОНЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ГЕРБИЦИДОВ**

(31) **15188613.2**

(56) **WO-A1-0174770**
WO-A1-2015040114

(32) **2015.10.06**

(33) **EP**

(43) **2018.11.30**

(86) **PCT/EP2016/073590**

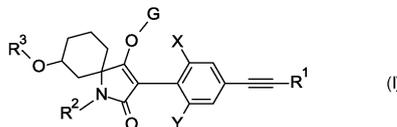
(87) **WO 2017/060203 2017.04.13**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАЙЕР КРОПСАЙЕНС
АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)

(72) Изобретатель:
Ангерманн Альфред, Лер Штефан,
Фишер Райнер, Бояк Гидо, Хельмке
Хендрик, Шмутцлер Дирк, Дитрих
Хансйорг, Гатцвайлер Эльмар,
Розингер Кристофер Хью (DE)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Изобретение касается активных алкинилзамещенных N-фенилпирролидин-2,4-дионов согласно общей формуле (I)



или их агрохимически приемлемых солей, причем X - C₁-C₄-алкил или C₃-C₆-циклоалкил; Y - C₁-C₄-алкил или C₃-C₆-циклоалкил; R¹ - водород, метил, этил, изопропил или циклопропил; R² - водород; R³ - C₁-C₆-алкил или C₁-C₄-алкокси-C₂-C₄-алкил; G - водород, отщепляемая группа L или катион E. Кроме того, изобретение касается гербицидной композиции, содержащей соединение общей формулы (I), способа борьбы с нежелательным ростом растений, а также применения соединений согласно изобретению для борьбы с сорными растениями и сорными травами в культурах полезных растений.

B1**035255****035255****B1**

Изобретение касается новых эффективных алкинил-замещенных 3-фенилпирролидин-2,4-дионов согласно общей формулы (I) или их агрохимически приемлемых солей, гербицидных композиций, содержащих эти соединения формулы (I), способа борьбы с нежелательным ростом растений, а также их применения для борьбы с сорными травами и растениями в культурах полезных растений.

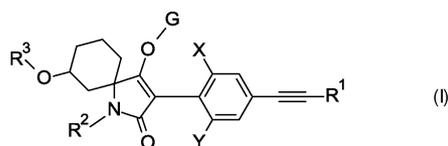
Класс соединений 3-арилпирролидин-2,4-дионов, а также их получение и применение в качестве гербицидов известны из уровня техники. Кроме того, описаны бициклические производные 3-арилпирролидин-2,4-диона (EP-A-355599, EP-A-415211 и JP-A-12053670 и др.), а также замещенные моноциклические производные 3-арилпирролидин-2,4-диона (EP-A-377893 и EP-A-442077 и др.) с гербицидным, инсектицидным или фунгицидным действием.

Кроме того, алкинилзамещенные-N-фенилпирролидин-2,4-дионы с гербицидным действием известны из WO 96/82395, WO 98/05638, WO 01/74770, WO 14/032702 или WO 15/040114.

Эффективность этих гербицидов по отношению к вредным растениям зависит от многих параметров, например применяемого количества, формы препарата (препаративной формы), соответственно от вредных растений, с которыми необходимо бороться, от спектра вредных растений, климатических и почвенных условий, а также продолжительности воздействия или скорости расщепления гербицида. Многочисленные гербициды из группы 3-арилпирролидин-2,4-дионов для достаточного гербицидного воздействия необходимо применять в больших дозировках, и/или же они воздействуют на узкий спектр вредных растений, что делает их применение экономически невыгодным. Поэтому возникла потребность в создании альтернативных гербицидов, которые обладают улучшенными свойствами, а также являются экономически выгодными в плане применения и одновременно эффективными.

Следовательно, задачей данного изобретения является получение новых соединений, которые не имеют названных недостатков.

Поэтому данное изобретение касается новых алкинилзамещенных N-фенилпирролидин-2,4-дионов общей формулы (I)



или их агрохимически приемлемой соли, причем

X - C₁-C₄-алкил или C₃-C₆-циклоалкил;

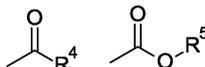
Y - C₁-C₄-алкил или C₃-C₆-циклоалкил;

R¹ - водород, метил, этил, изопропил или циклопропил;

R² - водород,

R³ - C₁-C₆-алкил или C₁-C₄-алкокси-C₂-C₄-алкил;

G - водород, отщепляемая группа L или катион E, где L - один из следующих остатков



где R⁴ - метил, этил или изопропил;

R⁵ - метил или этил;

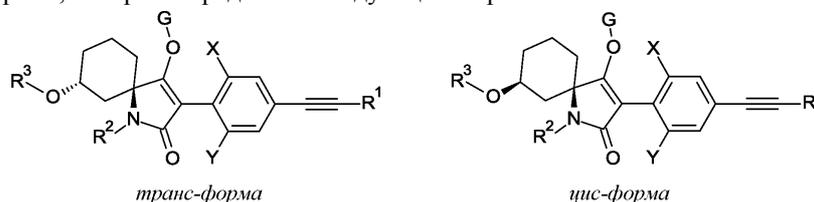
E - катион натрия, калия, триметиламмония, пиридиния, хинолиния или триметилсульфония или эквивалент иона кальция или магния.

Соединения согласно изобретению определены формулой (I). Предпочтительные заместители или диапазоны остатков, упомянутых в выше- и нижеописанных формулах, далее разъясняются более подробно.

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, пентилы, как n-пентил, 2,2,-диметилпропил и 3-диметилбутил. Циклоалкил означает карбоциклическую, ненасыщенную циклическую систему с 3-6 C-атомами, например циклопропил, циклобутил, циклопентил или циклогексил.

Галоген означает фтор, хлор, бром или иод.

Соединения формулы (I) в зависимости от вида заместителей могут присутствовать в различных композициях в виде геометрических и/или оптических изомеров или смесей изомеров, например, также в цис- или транс-формах, которые определяют следующим образом:



При необходимости, образовавшиеся во время синтеза смеси изомеров можно разделить с помощью обычных технических методов.

Как чистые изомеры, так и смеси таутомеров и изомеров, их получение и применение, а также содержащие их средства являются предметом данного изобретения. Далее для упрощения, когда речь идет о соединениях формулы (I), имеют в виду как чистые соединения, так и, при необходимости, смеси с различным количеством изомерных и таутомерных соединений.

Предпочтительными являются соединения, в которых R^1 - метил, этил, изопропил или циклопропил.

Также предпочтительными являются соединения, в которых R^3 - C_1 - C_4 -алкил или C_1 - C_4 -алкокси- C_2 - C_4 -алкил.

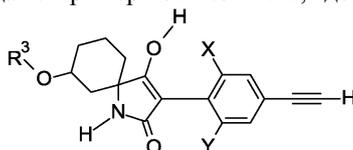
Особенно предпочтительными являются соединения общей формулы (I), в которой

X - метил, этил или циклопропил и

Y - метил или этил.

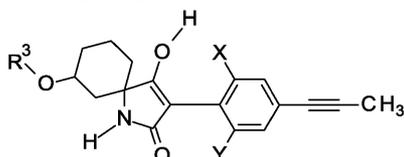
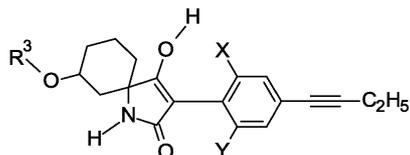
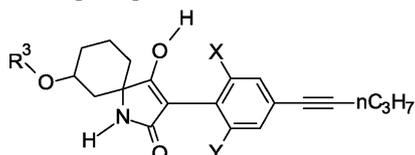
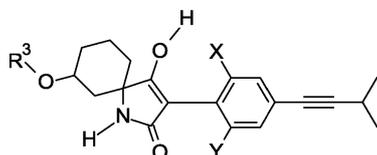
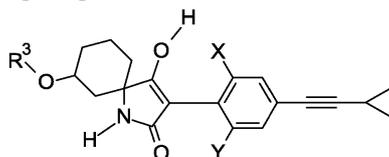
Для наглядности соединения согласно изобретению названы отдельно.

Таблица 1. Примеры № 1.01-1.42, где $R^1 = H$



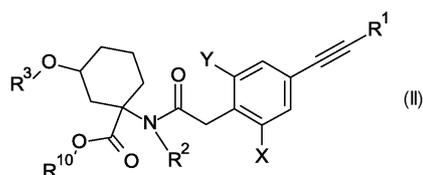
Пример №	R^3	X	Y
1:01	Me	H	Me
1:02	Me	H	Et
1:03	Me	Me	Me
1:04	Me	Me	Et
1:05	Me	Et	Et
1:06	Me	циклопропил	Me
1:07	Me	циклопропил	Et
1:08	Et	H	Me
1:09	Et	H	Et
1:10	Et	Me	Me
1:11	Et	Me	Et
1:12	Et	Et	Et
1:13	Et	циклопропил	Me
1:14	Et	циклопропил	Et
1:15	н-пропил	H	Me
1:16	н-пропил	H	Et
1:17	н-пропил	Me	Me
1:18	н-пропил	Me	Et
1:19	н-пропил	Et	Et
1:20	н-пропил	циклопропил	Me
1:21	н-пропил	циклопропил	Et
1:22	изопропил	H	Me
1:23	изопропил	H	Et
1:24	изопропил	Me	Me
1:25	изопропил	Me	Et
1:26	изопропил	Et	Et

1:27	изопропил	циклопропил	Me
1:28	изопропил	циклопропил	Et
1:29	н-бутил	H	Me
1:30	н-бутил	H	Et
1:31	н-бутил	Me	Me
1:32	н-бутил	Me	Et
1:33	н-бутил	Et	Et
1:34	н-бутил	циклопропил	Me
1:35	н-бутил	циклопропил	Et
1:36	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	H	Me
1:37	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	H	Et
1:38	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Me	Me
1:39	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Me	Et
1:40	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	Et	Et
1:41	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	циклопропил	Me
1:42	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O-	циклопропил	Et

Таблица 2. Примеры № 2.01-2.42, где R¹ = CH₃Примеры № 2.01-2.42, причем R³, X и Y идентичны значениям в табл. 1.Таблица 3. Примеры № 3.01-3.42, где R¹ = C₂H₅Примеры № 3.01-3.42, причем R³, X и Y идентичны значениям в табл. 1.Таблица 4. Примеры № 4.01-4.42, где R¹ = nC₃H₇Примеры № 4.01-4.42, причем R³, X и Y идентичны значениям в табл. 1.Таблица 5. Примеры № 5.01-5.42, где R¹ = изопропилПримеры № 5.01-5.42, причем R³, X и Y идентичны значениям в табл. 1.Таблица 6. Примеры № 6.01-6.42, где R¹ = циклопропилПримеры № 6.01-6.42, причем R³, X и Y идентичны значениям в табл. 1.

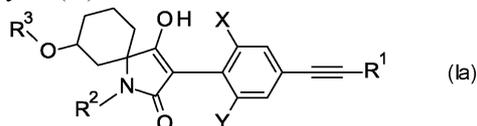
Получение соединений общей формулы (I) согласно изобретению можно осуществлять согласно способам, известным в литературе, например:

а) соединение общей формулы (II)

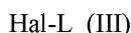


в которой X, Y, R¹, R² и R³ имеют вышеприведенные значения, и R¹⁰ означает алкил, предпочтительно метил или этил, при необходимости, в присутствии подходящего растворителя или разбавителя, циклизируют с помощью подходящего основания формальным отщеплением группы R¹⁰OH, или

b) соединение общей формулы (Ia)

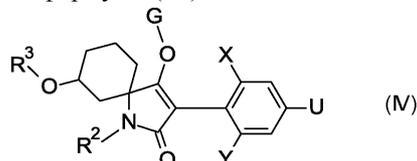


в которой X, Y, R¹, R² и R³ имеют вышеуказанные значения, подвергают взаимодействию с соединением общей формулы (III)

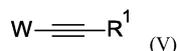


в которой L имеет вышеупомянутое значение, и Hal может означать галоген, предпочтительно хлор или бром или сульфогруппу, при необходимости, в присутствии подходящего растворителя или разбавителя, а также подходящего основания,

(с) в котором соединения общей формулы (IV)



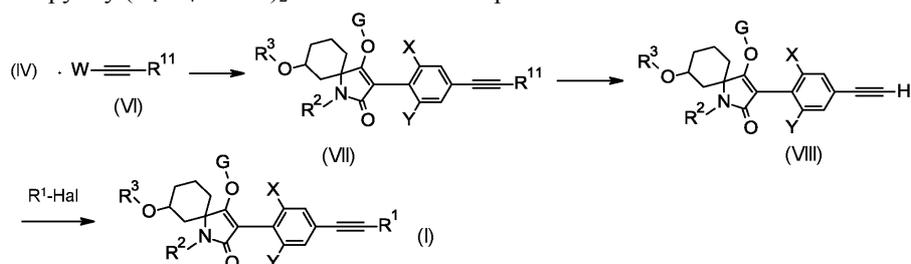
в которой X, Y, R² и R³ и G имеют вышеуказанные значения и U означает подходящую уходящую группу, как, например, бром, иод, трифлат или нонафлат, подвергают взаимодействию с подходящим алкинильным реагентом общей формулы (V)



в которой R¹ имеет вышеуказанное значение и W означает водород или подходящую уходящую группу, при необходимости, в присутствии подходящего катализатора и подходящего основания. В качестве уходящей группы W принимают во внимание, например, такие атомы галогена, как хлор, бром или йод, группы сложных алкилсульфозэфиров, как, например, трифлат, мезилат или нонафлат, хлорид магния, хлорид цинка, остаток триалкилцинка, карбоксил, а также такие остатки борной кислоты, как B(OH)₂ или -B(OAlkyl)₂. В качестве катализаторов, в частности, подходят Pd⁰ комплексы, причем в большинстве случаев предпочтительным может быть добавление Cu^(I)-солей.

Описанные методы соответствуют технологиям и также известны в литературе под названиями "катализируемая палладием реакция перекрестного сочетания", "сочетание Соногаширы, реакция Негиши, реакция Сузуки, реакция Стилле или сочетание Кумада".

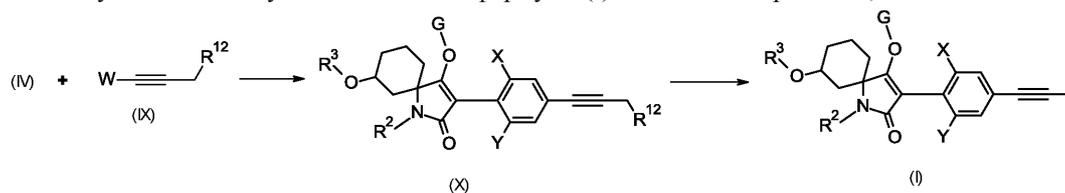
Также альтернативно соединение общей формулы (IV) можно подвергать взаимодействию с реагентом алкинила общей формулы (VI) при аналогичном применении вышеописанной реакции сочетания, с последующим расщеплением на соединения этинила общей формулы (VIII) и их превращением с помощью подходящего реагента алкилирования в соединение (I) согласно изобретению, причем соответственно X, Y, R¹, R², R³, G, U и W имеют вышеуказанные значения, и отщепляемая группа R¹¹, например, может означать группу (C₁-C₄-алкил)₂C-OH или также триметилсилил



Также эти известные в литературе технологии более подробно описаны, например, в Beilstein Journal of Organic Chemistry 2011, 7(55), 426-431 и Catalysis Communications 2015, 60, 82-87.

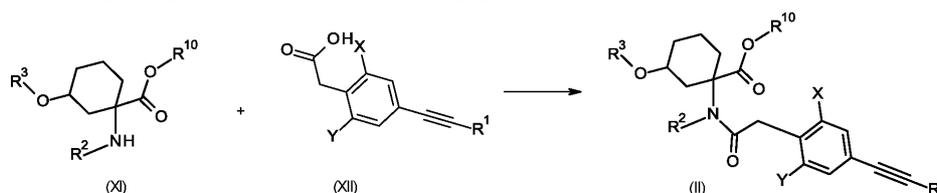
Если остаток R¹ в общей формуле (I) означает метил, и X, Y, R², R³, а также G, U и W имеют нижеуказанные значения, то возникает другая альтернативная возможность превращения соединения общей формулы (IV) с помощью алкинильного реагента общей формулы (IX), где R¹² означает, например, C₁-C₄-

триалкилсилильный остаток и W имеет вышеуказанное значение, при аналогичном применении вышеописанной реакции сочетания с получением соединения общей формулы (X). Затем можно отделить группу R¹² в подходящих условиях и получить соединения формулы (I) согласно изобретению, где R³ = Me



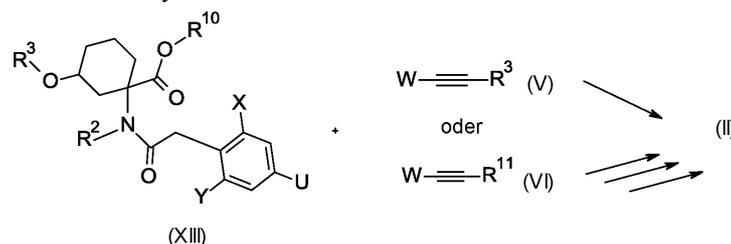
Эти известные в литературе технологии описаны, например, в Journal of Medicinal Chemistry 2007', 50 (7), 1627-1634.

Необходимые предварительные этапы общей формулы (II)



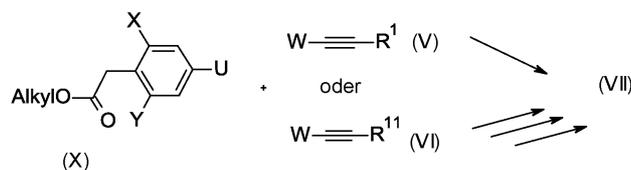
можно проводить по аналогии с известными способами превращением эфиров аминокислоты общей формулы (XI) фенилуксусной кислотой общей формулы (XII), где X, Y, R¹, R² и R³ и R¹⁰ имеют вышеуказанные значения, при необходимости, с добавлением дегидратирующего реагента и, при необходимости, в присутствии подходящего растворителя или разбавителя.

Другой вариант получения предварительных этапов общей формулы (II) состоит в том, что превращают соединение общей формулы (XIII), в котором X, Y, R², R³, R¹⁰ и U имеют вышеуказанные значения, согласно уже описанному методу перекрестного сочетания с соединением общей формулы (V) или (VI), в котором W, R³ и R¹¹ имеют вышеуказанные значения



Фенилуксусные кислоты общей формулы (VII), а именно 2,6-диметил-4-пропаргилуксусная кислота, упоминаются в WO 2015/040114, однако там не описано получение этих соединений.

Однако их можно получить согласно способам, известным в литературе, например, во время превращения соединения общей формулы (X), причем X, Y, U имеют вышеуказанные значения, и R = C₁-C₄-алкил, с помощью вышеописанных технологий с реагентами общей формулы (V) или (VI), причем W, R¹ и R¹¹ имеют вышеуказанные значения



Соединения формулы (I) согласно изобретению и/или их соли, называемые вместе далее "соединения согласно изобретению", имеют превосходную гербицидную активность против широкого спектра экономически важных одно- 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 задача настоящего изобретения - способы борьбы с нежелательными растениями или регулирование роста растений, предпочтительно в культуре растений, где одно или более соединений применяется на растениях (например, на растениях вредителях, как одно- и двудольные сорняки или нежелательные растительные культуры), посевном материале (например, зернах, семенах или органах вегетативного размножения, как клубни или черенки) или на почве, на которой растут растения (например, на посевной площади). При этом соединения согласно изобретению можно вносить, например, в 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 огра-

ничиваясь при этом названиями определенных видов.

Однодольные сорные 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*, *Digitaria* (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* (стрелололист), *Scirpus* (камыш), *Setaria* (щетинник), *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*, *Egysimum* (желтушник), *Euphorbia* (молочай), *Galeopsis* (пикульник), *Galinsoga* (галинсога), *Galium* (подмаренник), *Hibiscus* (бамя), *Ipomoea* (ипомея), *Kochia* (кохия), *Lamium* (ясотка), *Lepidium* (клоповник), *Lindernia*, *Matricaria* (ромашка), *Mentha* (мята), *Mercurialis* (пролесник), *Mullugo*, *Myosotis* (незабудка), *Papaver* (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), *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 сорные растения остаются на той стадии роста, на которой они находились в момент применения, или 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 двудольные культуры вида *Arachis*, *Beta*, *Brassica*, *Cucumis*, *Cucurbita*, *Helianthus*, *Daucus*, *Glycine*, *Gossypium*, *Ipomoea*, *Lactuca*, *Linum*, *Lycopersicon*, *Nicotiana*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Vicia*, или однодольные культуры видов *Allium*, *Ananas*, *Asparagus*, *Avena*, *Hordeum*, *Oryza*, *Panicum*, *Saccharum*, *Secale*, *Sorghum*, *Triticale*, *Triticum*, *Zea*, особенно *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 сельскохозяйственных полезных или декоративных растений.

Кроме того, соединения согласно изобретению (в зависимости от их соответствующей структуры и применяемого количества) имеют 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 нежелательного вегетативного роста, не уничтожая при этом растения. Задержка нежелательного вегетативного роста играет во многих одно- и двудольных культурах большую роль, так, например, этим путем сокращает или полностью препятствует их распространение.

Благодаря их гербицидным качествам и свойствам, регулирующим рост, биологически активные вещества также можно использовать для борьбы с сорными растениями в культурах растений, измененных с помощью генной инженерии или обычного мутагенеза. 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, таким 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.

Предпочтительным относительно трансгенных культур является применение соединений согласно изобретению 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 согласно изобретению 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 методов генной инженерии (см., например, EP-A-0221044, EP-A-0131624). Например, описаны следующие случаи:

- генноинженерных изменений культурных растений с целью модификации синтезированного в растениях крахмала (например, WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),

- трангенных культурных растений, которые резистентны к определенным гербицидам типа глюфосината (ср., например, EP-A-0242236, EP-A-242246) или глифосата (WO 92/00377) или сульфонилмочевины (EP-A-0257993, US-A-5013659),

- трангенных культурных растений, например хлопка, со способностью производить *Bacillus thuringiensis*-Тохине (Bt-токсин), который делает растения устойчивыми к определенным вредителям (EP-A-0142924, EP-A-0193259),

- трангенных культурных растений с измененным составом кислоты жирного ряда (WO 91/13972).

- культурных растений, измененных методами генной инженерии с новыми компонентами и вторичными материалами, например, новыми фитоалексинами, которые служат причиной повышенной устойчивости к болезням (EPA 309862, EPA0464461),

- растений, измененных методами генной инженерии со сниженным фотодыханием, что способствует повышенным урожаям и повышенной стрессоустойчивости (EPA 0305398),

- трангенных культурных растений, которые производят фармацевтические или диагностические важные протеины (молекулярный "фарминг"),

- трангенных культурных растений, которые выделяются высокой урожайностью или лучшим качеством,

- трангенных культурных растений, которые выделяются одним 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 и др., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 1-е издание Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, Нью-Йорк; или Winnacker "Gene und Klone", VCH Вайнхайм 1-е издание 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 и др., *EMBO J.* 11 (1992), 3219-3227; Wolter и др., *Proc. Natl. Acad. Sci. США* 85 (1988), 846-850; Sonnwald и др., *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 об однодольных, так и о двудольных растениях.

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,

которые устойчивы к ростовым веществам, как, например, дикамба, или к гербицидам, которые сдерживают существенные растительные энзимы как, например, ацетолактатсинтаза (ALS). EPSP синтаза, глутамин синтаза (ГС) или гидроксифенилпируват диоксигеназа (ГФПДГ), или к гербицидам из группы сульфанил-мочевины, глифосата, глюфосината или бензоилоксазола и аналогичным активным действующим веществам.

При применении согласно изобретению активных действующих веществ в трансгенных культурах рядом с наблюдаемыми результатами по отношению к сорным 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 соединений согласно изобретению в качестве гербицидов для борьбы с сорными растениями в трансгенных культурных растениях.

В предпочтительной форме выполнения данного изобретения соединения общей формулы (I) также можно использовать для борьбы с такими сорными растениями, как, например, растения из рода полевицы (*Agrostis*), лисохвоста (*Alopecurus*), семейства мятликовых (*Apera*), рода овса (*Avena*), ветвянки (*Brachiaria*), костра (*Bromus*), ценхруса (*Cenchrus*), росички (*Digitaria*), ежовника (*Echinochloa*), елевсины (*Eleusine*), шерстяка (*Eriochloa*), тонкоколосника (*Leptochloa*), плевела (*Lolium*), оттохлои (*Ottochloa*), проса (*Panicum*), пеннисетума (*Pennisetum*), канареечника (*Phalaris*), мятлика (*Poa*), роттбелии (*Rottboellia*), щетинника (*Setaria*) и/или растений вида сорго (*Sorghum*); особенно лисохвоста (*Alopecurus*), семейства мятликовых (*Apera*), рода овса (*Avena*), ветвянки (*Brachiaria*), костра (*Bromus*), росички (*Digitaria*), ежовника (*Echinochloa*), шерстяка (*Eriochloa*), плевела (*Lolium*), проса (*Panicum*), канареечника (*Phalaris*), мятлика (*Poa*), щетинника (*Setaria*) и/или растений вида сорго (*Sorghum*), которые являются резистентными к одному или более гербицидам, ингибирующим энзим ацетил-СоА-карбоксилазы (ACCase).

Резистентными к ACCаза-ингибирующим гербицидам, а именно у таким, как пиноксаден, клодинафоп-пропаргил, феноксапроп-Р-этил, диклофоп-метил, флуазифоп-Р-бутил, галоксифоп-Р-метил, квизалофоп-Р-этил, пропаквизафоп, цигалофоп-бутил, клетодим, сетоксидим, циклоксидим, тралкоксидим или бутроксидим; и/или являются устойчивыми к глифосату, и/или являются резистентными к одному или более гербицидам, ингибирующим фермент ацетолактатсинтазы (ALS), как, например, одному или более гербицидам сульфанилмочевины (например, йодосульфурон-метилу, мезосульфурон-метилу, трибенурон-метилу, триасульфурону, просульфурону, сульфосульфурону, пиразосульфурон-этилу, бенсульфурон-метилу, никосульфурону, флазасульфурону, иофенсульфурону, метсульфурон-метилу, или или любому другому гербициду сульфанилмочевины, описанному в "The Pesticide Manual", 15. изд. (2009) или 16-е изд. (2012), C.D.S. Tomlin, British Crop Protection Council, и/или одному или более гербицидам триазолопиримидина (например, флорасуламу, пироксуламу или феноксуламу) и/или одному или более гербицидам пиримидинил(тио или окси)бензоату (например, биспирибак-натрию или пирифталиду) и/или одному или более гербицидам сульфониламино-карбонилтриазиолинону (например, тиенкарбазон-метилу, пропаксикарбазон-натрию или флукарбазон-натрию) и/или гербицидам имидазолинона (например, имазамоксу).

Особыми примерами устойчивых к ACCаза- и/или ALS-ингибиторам и/или глифосату сорными травами также являются лисохвост мышехвостиковидный (*Alopecurus myosuroides*), метлица полевая (*Apera spica-venti*), овес пустой (*Avena fatua*), овес бесплодный (*Avena sterilis*), *Brachiaria decumbens*, ветвянка подорожниковая (*Brachiaria plantaginea*), росичка горизонтальная (*Digitaria horizontalis*), кислица козья (*Digitaria insularis*), росичка кроваво-красная (*Digitaria sanguinalis*), ежовник (*Echinochloa colona*), ежовник обыкновенный (*Echinochloa crus-galli*), элевзине индийская (*Eleusine indica*), плевел многоцветковый (*Lolium multiflorum*), плевел жесткий (*Lolium rigidum*), плевел многолетний (*Lolium perenne*), канареечник (*Phalaris minor*), *Phalaris paradoxa*, щетинник зеленый (*Setaria viridis*), щетинник Фабера (*Setaria faberi*) или африканское просо (*Setaria glauca*).

В особенно предпочтительной форме выполнения данного изобретения можно применять соединения согласно изобретению общей формулы (I) в борьбе с сорными растениями, которые являются резистентными к одному или более ингибирующим ACCазу гербицидам (например, выбранным из списка выше) и, по меньшей мере, частично по причине мутации (например, замещения) одной или нескольких аминокислот в ACCазе сайта-мишени вредных растений (см., например, S.B. Powles und Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, S. 317-347); и/или которые являются резистентными к глифосату и, по меньшей мере, частично по причине мутации (например, замещения) одной или нескольких аминокислот на EPSPS сайте-мишени в сорных травах, ориентированы на глифосат; и/или

которые являются резистентными к одному или более ингибирующим ALS гербицидам (например, выбранным из вышеупомянутого списка ALS-ингибирующих гербицидов) и, по меньшей мере, частично по причине мутации (например, замещения) одной или нескольких аминокислот в ALS сайта-мишени в сорных травах (см., например, S.B. Powles und Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, S. 317-347); и/или

которые являются резистентными к одному или более ингибирующим АССазу гербицидам (например, выбранным из вышеупомянутого списка) и/или ингибирующим глифосат и/или одному или более ингибирующим ALS-гербицидам (например, выбранным из вышеупомянутого списка) и, по меньшей мере, частично из-за метаболически обусловленной гербицидной резистенции, например, по меньшей мере, частично из-за цитохром P450-опосредованного метаболизма (см., например, S.B. Powles und Qin Yu, "Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides", *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, стр. 317-347).

Соединения согласно изобретению по сравнению с соединениями, описанными в стандартных технологиях, например, описанным в WO 2015/040114, соединением 42.03 (см. также сравнительные данные в табл. 9 и 10) обладают наиболее предпочтительными качествами.

Согласно изобретению соединения могут использоваться в форме порошка для впрыскивания, эмульгируемых концентрате, 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 порошки (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. Эти отдельные типы композиций 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 вещества 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. изд. 1986.

На основе этих препаративных форм получают также комбинации с другими пестицидно действующими веществами, как, например, инсектидами, акарицидами, гербицидами, фунгицидами, а также с защитными средствами, растворителями и/или регуляторами роста, например, в форме готовой смеси или смеси в резервуаре. Подходящими защитными средствами являются, например, мепенпир-диэтил, ципросульфамид, изоксадифен-этил, клоквиентосен-мексил и дихлормид.

Порошки 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, полиоксэтилированные алифатические спирты, полиоксэтилированные алифатические амины, полигликольэфирсульфаты жирного спирта, алкансульфонаты, алкилбензолсульфонаты, лигнинсульфонокислый натрий, 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфокислый натрий, дибутилнафталинсульфонокислый 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 веществами для препаративных форм.

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: кальциевые соли алкиларилсульфонокислоты, такие как Са додецилбензолсульфонат или неионные эмульгаторы, как полигликолевый эфир жирной кислоты, алкиларилполигликолевый эфир, полигликолевый эфир жирного спирта, пропиленоксид, этиленоксид, продукты конденсации, алкилполиэфир, сорбитановый эфир, как, например, сорбитановый эфир жирной кислоты или полиоксэтиленсорбитановый эфир, как, например, полиоксэтиленсорбитановый эфир жирной кислоты.

Средства для опыления получают при измельчении биологически активного вещества с такими тонкоизмельченными 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 препаративных форм.

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 препаративных форм.

Грануляты могут производиться путем распыления активного 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, стр. 147 и др., "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5-е изд., McGraw-Hill, Нью-Йорк 1973, стр. 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, стр. 81-96 и J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5-е изд., Blackwell Scientific Publications, Оксфорд, 1968, стр. 101-103.

Агрохимические композиции присутствуют, как правило, в количестве 0.1-99 мас.%, предпочтительно 0.1-95 мас.% соединений согласно изобретению.

В порошках для опыливания концентрация активного вещества составляет, например, 10-90 мас.% остатка к 100 мас.% из обычных компонентов препаративной формы. В эмульгируемых концентратах концентрация биологически активного вещества может составлять примерно 1-90, предпочтительно 5-80 мас.%. Пылевидные композиции содержат 1-30 мас.% биологически активного вещества, предпочтительно, по меньшей мере, 5-20 мас.% биологически активного вещества, растворы для рассыпания содержат, примерно 0.05-80, 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 антитранспиранты и средства, влияющие на уровень pH и вязкость.

На базе этих смесей производятся также комбинации с другими пестицидно действующими веществами, как, например, инсектидами, акарицидами, гербицидами, фунгицидами, а также с защитными средствами, растворителями и/или регуляторами роста, например, в форме готовой смеси или смеси в резервуаре.

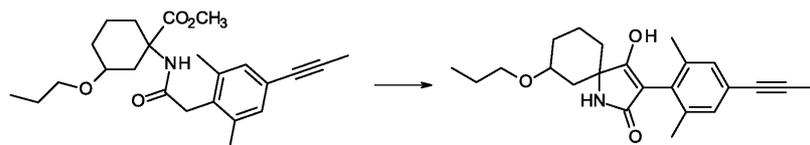
Для применения композиции, находящиеся в обычном виде, разбавляют обычным способом, например порошки для разбрызгивания, эмульгируемые концентраты, дисперсии и вододиспергируемые грануляты разбавляют водой. Пылевидные препараты, грануляты для внесения в почву или для разбрасывания, а также распыляемые 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 активного вещества, однако предпочтительно составляет 0,005-750 г/га.

Следующие примеры дополнительно разъясняют данное изобретение.

А. Химические примеры.

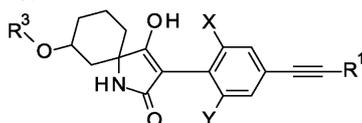
Пример D3. 3-[2,6-Диметил-4-(проп-1-ин-1-ил)фенил]-4-гидрокси-7-пропокси-1-азаспиро[4.5]дец-3-ен-2-он



1.50 г (3.75 ммоль) метил-1-([2,6-диметил-4-(проп-1-ин-1-ил)фенил]ацетил)амино-3-пропоксициклогексанкарбоксилата в 10 мл ДМФ в течение 30 мин при комнатной температуре во каплям добавили к раствору 1.05 г калий-трет-бутилата (9.2 ммоль) в 5 мл ДМФ и размешивали в течение ночи при этой температуре. Смесь вылили на ледяную воду, с помощью 2N соляной кислоты установили уровень pH 1 и откачали образовавшийся осадок. После высушивания получили 1.18 г (86%) упомянутого в заголовке соединения в виде бесцветных кристаллов с T_f 219°C.

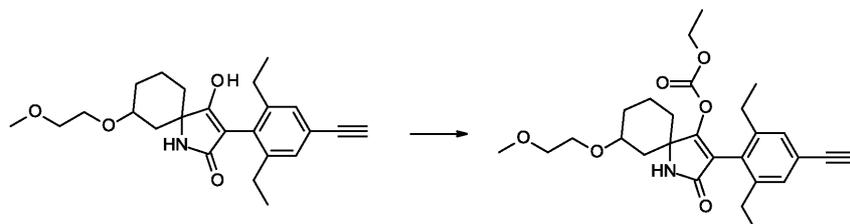
Таблица 7. Примеры № D1-D14.

По аналогии с примером D3, а также в соответствии с данными для получения получают следующие соединения согласно изобретению:



Пример №	R ³	X	Y	R ¹	¹ H-ЯМР [400 МГц, δ в ч./млн., d ₆ -ДМСО] или температура плавления [°C]
D1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	T_f 235 °C
D2	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	T_f 285 °C
D3	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	T_f 219 °C
D4	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	T_f 135-136 °C
D5	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	δ = 1.01 (mc, 6H), 1.55-1.80 (m, 4H), 2.02 (s, 3H), 2.37 (mc, 4H), 3.25 (s, 3H), 3.41 (mc, 2H), 3.48-3.61 (m, 3H), 7.05 (s, 2H)
D6	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	δ = 1.08 (mc, 1H) 1.30 (mc, 1H), 1.58-1.82 (m, 4H), 2.02 (mc, 9H), 3.24 (s, 3H), 3.41 (mc, 2H), 3.52 (mc, 2H), 3.57 (mc, 1H), 7.05 (s, 2H)
D7	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	
D8	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	δ = 1.00 (mc, 3H), 2.05 (s, 3H), 2.40 (mc, 2H), 3.25 (s, 3H), 3.40 (mc, 2H), 3.47-3.62 (m, 3H), 7.05 (s, 1H), 7.07 (s, 1H)
D9	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	δ = 1.02 (mc, 3H), 1.60-1.88 (m, 5H), 2.05 und 2.08 (je s, Σ3H), 2.43 (mc, 2H), 3.22 (s, 3H), 3.40-3.62 (m, 3H), 4.08 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.16 (s, 1H)
D10	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	δ = 1.05 (mc, 6H), 2.40 (mc, 4H), 3.24 (s, 3H), 3.41 (mc, 2H), 3.45-3.65 (m, 3H), 4.09 (s, 1H), 7.15 (s, 2H)
D11	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	δ = 0.86 (t, 3H), 1.02 (t, 3H), 1.09 (mc, 1H), 1.29 (mc, 1H), 1.48 (quint., 2H), 2.02 (s, 3H), 2.40 (mc, 2H), 3.55 (mc, 1H), 7.06 (s, 1H), 7.07 (s, 1H)
D12	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	
D13	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	δ = 1.31 (mc, 2H), 2.08 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 3.40 (mc, 2H), 3.52 (mc, 2H), 3.59 (mc, 1H), 4.09 (s, 1H), 7.15 (s, 2H)
D14	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	H	

Пример P7. 3-(4-Этинил-2,6-диэтилфенил)-4-гидрокси-7-(2-метоксиэтокси)-1-азаспиро[4.5]дец-3-ен-2-он

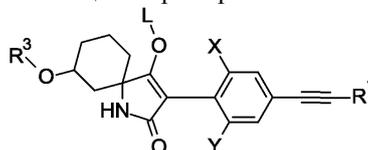


176 мг (0.44 ммоль) 3-(4-этинил-2,6-диэтилфенил)-4-гидрокси-8-метокси-1-аза-спиро[4.5]дец-3-ен-2-она с 0.5 мл триэтиламина поместили в 8 мл дихлорметана и размешивали в течение 10 мин при 40°C. Затем медленно по каплям добавили 58 мг (0.53 ммоль) этилового эфира хлормуравьиной кислоты в 3 мл дихлорметана и потом перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре. После промывания 10

мл раствора гидрокарбоната натрия и 10 мл воды, высушивания (над сульфатом магния) и отгонки растворителя сырьевой продукт очистили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (этилацетат/н-гептан). Таким образом получили 70 мг (33%) упомянутого в заголовке соединения в виде бесцветного твердого вещества.

По аналогии с примером P7, а также в соответствии с данными для получения получают следующие соединения согласно изобретению.

Таблица 8. Примеры № P1-P23

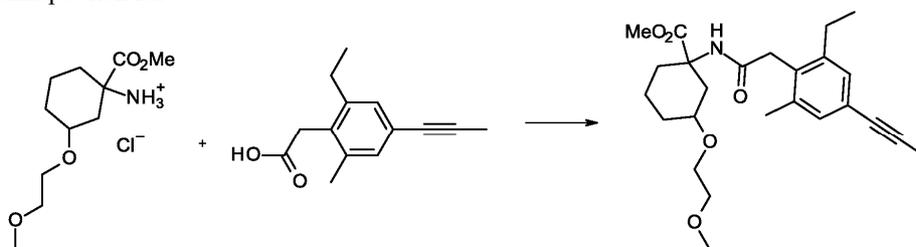


Пример №	R ³	X	Y	R ¹	L	¹ H-ЯМР [400 МГц, δ в ч./млн., CDCl ₃] или температура плавления [°C]
P1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	
P2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	
P3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	COiPr	Fp. 206 °C
P4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	Fp. 202 °C
P5	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	CO ₂ C ₂ H ₅	Fp. 173 °C
P6	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	COiPr	Fp. 208 °C
P7	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	δ = 1.15 (mc, 9H), 1.80 (mc, 2H), 1.99 (mc, 2H), 2.20 (mc, 2H), 2.52 (mc, 4H), 3.05 (s, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.46 (mc, 1H), 3.52 (mc, 2H), 4.02 (q, 2H), 7.23 (s, 2H)
P8	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	COiPr	δ = 0.98 (d, 3H), 1.18 (mc, 6H), 2.45-2.60 (m, 5H), 3.04 (s, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.48 (mc, 1H), 3.51 (mc, 2H), 3.56-3.70 (m, 2H), 7.22 (s, 2H)
P9	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	δ = 1.10-1.19 (mc, 6H), 1.72-1.88 (m, 2H), 1.90-2.05 (m, 2H), 2.50 (mc, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.52 (mc, 2H), 4.01 (q, 2H)
P10	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	COiPr	δ = 0.98 (mc, 6H), 1.15 (mc, 3H), 1.90-2.05 (m, 2H), 2.19 und 2.22 (je s, Σ 3H), 2.50 (mc, 3H), 3.02 (s, 1H), 3.39 (s, 3H), 3.40-3.72 (m, 5H)
P11	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CO ₂ C ₂ H ₅	δ = 1.12 (t, 3H), 1.80 (mc, 2H), 1.99 (mc, 2H), 2.19 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 3.02 (s, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.48 (mc, 1H), 3.51 (mc, 2H), 3.63 (mc, 2H), 4.02 (q, 2H), 7.22 (s, 1H), 7.24 (s, 1H)
P12	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	COiPr	δ = 0.97 (d, 6H), 1.12 (mc, 6H), 2.05 (s, 3H), 2.49 (mc, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.45 (mc, 1H), 3.52 (mc, 2H), 3.48-3.70 (m, 2H), 7.12 (s, 2H)
P13	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	δ = 1.10-1.18 (mc, 6H), 2.02 (s, 3H), 2.48 (mc, 2H), 3.38 (s, 3H), 4.02 (q, 2H), 7.10 (mc, 2H)
P14	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ iPr	δ = 1.08 (mc, 6H), 2.00 (s, 3H), 2.18 (mc, 6H), 3.47 (s, 3H), 3.43 (mc, 1H), 3.51 mc, 2H), 3.62 (mc, 2H), 4.62 (mc, 1H), 7.07 (s, 2H)

P15	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	δ = 1.12 (t, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.18 (mc, 6H), 3.38 (s, 3H), 3.43 (mc, 1H), 3.51 (mc, 2H), 3.62 (mc, 2H), 4.00 (q, 2H), 7.08 (s, 2H)
P16	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	δ = 1.23 (mc, 2H), 1.48 (mc, 2H), 1.79 (mc, 2H), und 1.99 (mc, 2H), 2.02 (s, 3H), 2.18 (mc, 6H), 3.38 (s, 3H), 3.47 (mc, 1H), 3.51 (mc, 2H), 3.58 (s, 3H), 3.55-3.70 (m, 2H), 7.08 (s, 2H)
P17	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	COiPr	δ = 1.00 (d, 6H), 1.91-2.05 (m, 2H), 2.19 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 2.52 (hept, 1H), 3.01 (s, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.45 (mc, 1H), 3.51 (mc, 2H), 3.63 (mc, 2H), 7.18 (s, 2H)
P18	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	
P19	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	
P20	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	
P21	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	COiPr	δ = 0.89-1.02 (m, 6H), 1.12 (mc, 3H), 2.02 (s, 3H), 2.18 und 2.20 (je s, Σ3H), 2.40-2.58 (m, 2H), 3.35-3.49 (m, 2H), 7.09 (s, 1H), 7.11 (s, 1H)
P22	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	
P23	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	COiPr	

Примеры получения (исходные вещества).

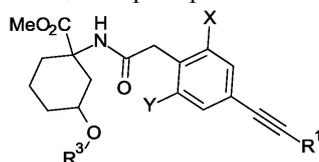
Пример G24. Метил-1-({[2-этил-6-метил-4-(проп-1-ин-1-ил)фенил]ацетил}амино)-3-(2-метоксиэтокси)циклогексанкарбоксилат



1.00 г (4.6 ммоль) 2-этил-6-метил-4-пропинилфенилуксусной кислоты растворили в 25 мл дихлорметана и смешали с каплей ДМФ. Добавили 1.25 г (9.88 ммоль) оксалилхлорида и нагревали до завершения выделения газов обратным потоком до кипения. Затем сгустили реакционный раствор, дважды смешали с двумя порциями дихлорметана по 30 мл и снова сгустили, чтобы поместить в 4 мл дихлорметана (раствор 1). 1.33 г (5 ммоль) цис-3-метоксиэтокси-1-(метоксикарбонил)циклогексанамииний хлорида, а также 1 г триэтиламина растворили в 20 мл дихлорметана и по каплям в течение 90 мин добавляли раствор 1. Через 18 ч перемешивания смешали с 50 мл воды, отделили органическую фазу, сгустили и очистили с помощью колоночной хроматографии (силикагель, градиент этилацетат/н-гептан). Получили 1.71 г (87%) необходимого вещества.

По аналогии с примером G24, а также в соответствии с данными для получения получают следующие соединения.

Таблица 9. Примеры № G1-G30



Пример №	R ³	X	Y	R ¹	¹ H-ЯМР (400 МГц, δ в ч./млн., CDCl ₃) или температура плавления
G1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	
G2	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
G3	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
G4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
G5	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
G6	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	
G7	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	
G8	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	H	
G9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
G10	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Fp. 158 °C
G11	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
G12	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	
G13	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	
G14	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
G15	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
G16	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Fp. 145 °C
G17	n-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
G18	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	
G19	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	
G20	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
G21	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
G22	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	δ = 1.22 (мс, 6H), 2.62 (мс, 2H), 3.35 (с, 3H), 3.68 (с, 2H), 7.20 (с, 2H)
G23	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	δ = 2.01 (с, 3H), 2.33 (с, 6H), 3.47 (с, 3H), 3.53-3.70 (м, 3H), 3.70 (с, 2H), 7.07 (с, 2H)
G24	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	δ = 1.21 (т, 3H), 2.05 (с, 3H), 2.18 (с, 3H), 2.52 (q, 2H), 3.37 (с, 3H), 3.48 (мс, 4H), 3.62 (с, 2H), 7.17 (с, 1H), 7.19 (с, 1H)
G25	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	Fp. 154-155 °C
G26	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃	H	
G27	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
G28	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
G29	n-C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	
G30	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	

В. Примеры препаративных форм.

а) Получают dust при смешивании 10 мас.ч. соединения формулы (I) и/или его солей и 90 мас.ч. талька в виде инертного вещества и измельчают в ударной мельнице.

б) Получают легкодиспергируемый в воде порошок для смачивания при смешивании 25 мас.ч. соединения формулы (I) и/или его солей, 64 мас.ч. каолин-содержащего кварца в качестве инертного вещества, 10 мас.ч. лигнинсульфокислого калия и 1 мас.ч. олеинметилтауринкислого натрия в качестве смачивающей жидкости и диспергатора и измельчили в штифтовой дробилке.

в) Получают легкодиспергируемый в воде дисперсионный концентрат при смешивании 20 мас.ч. соединения формулы (I) и/или его солей и 6 мас.ч. алкилфенолполигликолевого эфира (®Triton X 207), 3 мас.ч. изотридеканолполигликолевого эфира (8 EO) и 71 мас.ч. парафинового минерального масла (диапазон кипения, например примерно 255-277°C) и измельчении в шаровой мельнице до тонкости помола менее 5 мкм.

г) Получают эмульсионный концентрат из 15 мас.ч. соединения формулы (I) и/или его солей и 75 мас.ч. циклогексанона в качестве растворителя и 10 мас.ч. оксетилированного нонилфенола в качестве эмульгатора.

д) Диспергируемый в воде гранулят получают при смешивании 75 мас.ч. соединения формулы (I) и/или его солей,

10 мас.ч. лигнинсульфокислого 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.

f) Диспергируемый в воде гранулят также получают при гомогенизировании

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

5 мас.ч. 2,2' динатфалинметан 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 данные.

1) Влияние гербицидов в предвсходовый период.

Семена одно- или двудольных сорных или культурных растений раскладывают в горшки из древесного волокна в песчаную землю и укрывают землей. Затем соединения согласно изобретению, 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 ставят в теплицу и содержат 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.

Нежелательные растения/сорняки:

лисохвост	<i>Alopecurus myosuroides</i>	щетинник зеленый	<i>Setaria viridis</i>
мышехвостиковидный (ALOMY)		(SETVI**)	
AMARE:	<i>Amaranthus retroflexus</i>	AVEFA:	<i>Avena fatua</i>
CYPES:	<i>Cyperus esculentus</i>	ежовник обыкновенный (ECHCG*)	<i>Echinochloa crus-galli</i>
LOLMU:	<i>Lolium multiflorum</i>	STEME:	<i>Stellaria media</i>
VERPE:	<i>Veronica persica</i>	VIOTR:	<i>Viola tricolor</i>
POLCO:	<i>Polygonum convolvulus</i>		

Таблица 10. Действие в предвсходовый период

Пример №	Дозировка [г а.в./га]	Гербицидное действие [%] на					
		ALOMY	AVEFA	CYPES	ECHCG	LOLMU	SETVI
D1	320	100	100		100	100	100
	80	100	80		100	100	100
D2	320	100	100		100	100	100
	80	100	80		100	100	100
D3	320	100	100		100	100	100
	80	100	80		100	100	100
D4	320			100	100	80	80
	80						
D5	320	100	100		100	100	100
	80	100	100		100	100	100
D6	320	100	100	90	100	100	100
	80	100	100		100	100	100
D7	320	100	100		100	100	100
	80	100			100	100	100
D8	320	100	100	100	100	100	100
	80	100	100		100	100	100
D10	320	100	100		100		100
	80	90	90		100		100
P1	320	100	100	100	100	100	100
	80	100	80	100	100	100	100
P2	320	100	100		100	100	100
	80	100	100		100	100	100
P3	320	100	80		100	100	100
	80	90			100	100	100
P4	320	100	100		100	100	100
	80	100	100		100	100	100
P5	320	100	80		100	100	100
	80	80			90	90	90
P6	320	80			90	100	100
	80						
P12	320	100	100		100	100	100
	80	100	100		100	100	100
P13	320	100	100	90	100	100	100
	80	100	100		100	100	100
P14	320	100	100		100	100	100
	80	100	100		100	100	100
P15	320	100	100		100	100	100
	80	100	100		100	100	100
P16	320	100	100		100	100	
	80	100	100		100	100	

Как показывают результаты табл. 10, соединения согласно изобретению имеют хорошую гербицидную эффективность в предвсходовый период против широкого спектра сорняков. Например, соединения D1-D8, D10, P1-P6 и P12-P16 при норме расхода 320 г/га соответственно показывают 80-100%-ную эффективность по отношению к *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* и *Setaria viridis*. Поэтому соединения согласно изобретению подходят для способов обработки в

предвсходовый период для борьбы с ростом нежелательных растений.

2) Влияние гербицидов в послевсходовый период.

Семена одно- или двудольных сорных или культурных растений раскладывают в горшки из древесного волокна в песчаную землю и укрывают землей и выращивают в теплице в хороших условиях для роста. Через 2-3 недели после посева экспериментальные растения обрабатывают 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.

Таблица 11. Действие в послевсходовый период

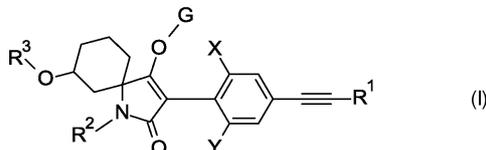
Пример №	Дозировка [г а.в./га]	Гербицидное действие [%] на						
		ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLMU	SETVI	AMARE	POLCO
D1	80	100		100	90	100		
	20	80		100		90		
D2	80	90		100	100	90		
	20			90				
D3	80		90	100	100	100	90	
	20			100	80	80		
D5	80	100	100	100	100	100		
	20	100	100	100	100	100		
D6	80	100	100	100	100	100	80	80
	20	100	100	100	100	100	80	
D7	80	100	100	100	100	100		
	20	100	100	100	100	100		
D8	80	100	100	100	100	100		
	20	100	100	100	100	100		
D10	80	90	90	90				
	20	90	80	90				
P1	80					100		
	20							
P2	80			80				
	20							
P3	80			90				
	20							
P4	80	100	100	100	100	100	80	
	20			100	100	100		
P12	80	100	100	100	100	100		
	20	100	100	100	100	100		
P13	80	100	100	100	100	100		
	20	100	100	100	100	100		
P14	80	100	90	100	100	100		
	20	100	90	100	100	90		
P15	80	100	100	100	100	100	80	80
	20	100	100	100	100	100	80	
P16	80	100	100	100	100	100	80	
	20	100	100	100	100	100	80	

Как показывают результаты табл. 11, соединения согласно изобретению имеют хорошую гербицидную эффективность в послевсходовый период против широкого спектра сорняков. Например, соединения D1-D8, D10, P1-P4 и P12-P16 при норме расхода 80 г/га соответственно показывают 80-100%-ную

эффективность по отношению к *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* и *Setaria viridis*. Поэтому соединения согласно изобретению подходят для способов обработки в послевсходовый период для борьбы с ростом нежелательных растений.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Алкинилзамещенный-N-фенилпирролидин-2,4-дион общей формулы (I)



или его соль, причем

X - C₁-C₄-алкил или C₃-C₆-циклоалкил;

Y - C₁-C₄-алкил или C₃-C₆-циклоалкил;

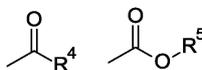
R¹ - водород, метил, этил, изопропил или циклопропил;

R² - водород;

R³ - C₁-C₆-алкил или C₁-C₄-алкокси-C₂-C₄-алкил;

G - водород, отщепляемая группа L или катион E, где

L - один из следующих остатков



где R⁴ - метил, этил или изопропил;

R⁵ - метил или этил; и

E - катион натрия, калия, триметиламмония, пиридиния, хинолиния или триметилсульфония или эквивалент иона кальция или магния.

2. Соединение по п.1, причем R¹ - метил, этил, изопропил или циклопропил.

3. Соединение по п.1 или 2, причем R³ - C₁-C₄-алкил или C₁-C₃-алкокси-C₂-C₄-алкил.

4. Соединение по одному из пп.1-3, причем X - метил, этил или циклопропил и Y - метил или этил.

5. Соединение по одному из пп.1-4, причем X - метил, этил или циклопропил, Y - метил или этил и R² - водород.

6. Гербицидная композиция, содержащая соединение общей формулы (I) по одному из пп.1-5 или его агрохимически приемлемую соль, и агрохимически приемлемый наполнитель, разбавитель и/или растворитель.

7. Гербицидная композиция по п.6, содержащая по меньшей мере одно дополнительное агрохимически активное вещество, выбранное из группы инсектицидов, акарицидов, гербицидов, фунгицидов, защитных средств и регуляторов роста.

8. Гербицидная композиция по п.7, содержащая защитное средство.

9. Гербицидная композиция по одному из пп.6-8, содержащая дополнительный гербицид.

10. Способ борьбы с нежелательным ростом растений, в котором соединение по одному из пп.1-5 наносят на растения, части растений, семена растений, с которыми необходимо бороться, или на площадь, на которой произрастают нежелательные растения.

11. Способ по п.10, в котором нежелательные растения выбирают из однодольных злаковых сорных растений.

12. Способ по п.10 или 11, в котором борются с ростом сорняков в полезных растениях, и причем гербицидную композицию, содержащую соединение общей формулы (I) по одному из пп.1-5, наносят на сорные растения, с которыми необходимо бороться.

13. Способ по п.12, в котором полезные растения выбирают из пшеницы, ячменя, ржи, овса, риса, сахарной свеклы, сои, рапса, подсолнечника и кукурузы.

14. Применение соединений формулы (I) или их агрохимически приемлемых солей по пп.1-5 для борьбы с сорными растениями.

15. Применение по п.14, отличающееся тем, что соединение формулы (I) или его агрохимически приемлемую соль используют для борьбы с сорными растениями в культурах полезных растений.

16. Применение по п.15, отличающееся тем, что полезные растения представляют собой трансгенные полезные растения.

