

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035579**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.07.09

(51) Int. Cl. *C07D 209/54* (2006.01)
A01N 43/36 (2006.01)

(21) Номер заявки
201890109

(22) Дата подачи заявки
2016.06.20

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

(31) **15173092.6**

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

(32) **2015.06.22**

(33) **EP**

(43) **2018.07.31**

(86) **PCT/EP2016/064132**

(87) **WO 2016/207097 2016.12.29**

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

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

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Изобретение касается нового эффективного алкинил-замещенного 3-фенилпирролидин-2,4-диона общей формулы (I) или его агрохимически приемлемой соли, причем X = C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галоалкил или C₃-C₆-циклоалкил; Y = C₁-C₄-алкил или C₃-C₆-циклоалкил; n=1, 2 или 3; m=1 или 2; R¹ = C₁-C₆-алкил или C₃-C₆-циклоалкил; R² = водород или метил; R³ = C₁-C₃-алкокси-C₁-C₃-алкил или насыщенный 5- или 6-членный гетероцикл с одним атомом кислорода или серы; G = водород, отщепляемая группа L или катион E. Кроме того, изобретение касается применения соединений согласно изобретению для борьбы с сорными растениями и сорными травами в технических культурах.

B1**035579****035579****B1**

Настоящее изобретение касается новых эффективных алкинил-замещенных 3-фенилпирролидин-2,4-дионов общей формулы (I) или их агрохимически приемлемых солей, а также их применения для борьбы с сорными травами и растениями в технических культурах.

Класс соединений 3-арилпирролидин-2,4-диона, а также их получение и применение в качестве гербицидов известны из уровня техники.

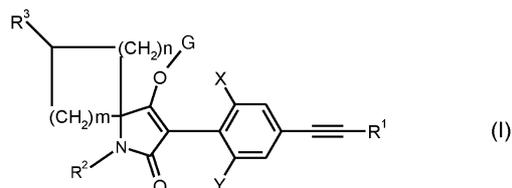
Кроме того, описаны, например, производные бициклические 3-арил-пирролидин-2,4-диона (EP-A-355599, EP-A-415211 и JP-A-12-053670 и др.), а также замещенные моноциклические производные 3-арил-пирролидин-2,4-диона (EP-A-377 893 и EP-A-442077 и др.) с гербицидным, инсектицидным или фунгицидным действием.

Алкинил-замещенный N-фенилпирролидин-2,4-дион с гербицидным действием известен 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 (вида композиции), 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-диона 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 обнаруживают названных недостатков.

Поэтому настоящее изобретение касается нового алкинил-замещенного-N-фенилпирролидин-2,4-диона общей формулы (I)



или его агрохимически приемлемой соли, причем X = C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-галоалкил или C₃-C₆-циклоалкил;

Y = C₁-C₄-алкил или C₃-C₆-циклоалкил;

n=1, 2 или 3;

m=1 или 2;

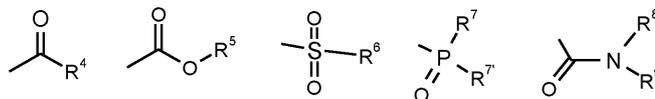
R¹ = C₁-C₆-алкил или C₃-C₆-циклоалкил;

R² = водород или метил;

R³ = C₁-C₃-алкокси-C₁-C₃-алкил или насыщенный 5- или 6-членный гетероцикл с одним атомом кислорода или серы;

G = водород, отщепляемая группа L или катион E;

Причем L = один из следующих остатков:



где R⁴ = C₁-C₄-алкил или C₁-C₃-алкокси-C₁-C₄-алкил;

R⁵ = C₁-C₄-алкил;

R⁶ = C₁-C₄-алкил, незамещенный фенил или фенил, однократно или многократно замещенный галогеном, C₁-C₄-алкилом, C₁-C₄-галоалкилом, C₁-C₄-алкокси, C₁-C₄-галоалкокси, нитро или циано;

R⁷, R^{7'} = независимо друг от друга метокси или этокси;

R⁸ и R⁹ = соответственно независимо друг от друга метил, этил, фенил или образуют совместно 5-, 6- или 7-членное кольцо, или образуют совместно 5-, 6- или 7-членный гетероцикл с одним атомом кислорода или серы;

E = ион щелочного металла, эквивалент иона щелочноземельного металла, эквивалент иона алюминия, эквивалент иона переходного металла, магний-галоген-катион, или

ион аммония, в котором, при необходимости, один, два, три или все четыре атома водорода означают одинаковые или различные остатки из группы водорода, C₁-C₅-алкила, C₁-C₅-алкокси или C₃-C₇-циклоалкила, которые соответственно одно- или многократно замещены фтором, хлором, бромом, циано, гидроксидом или могут быть прерваны одним или несколькими атомами кислорода или серы, или

циклический вторичный или третичный алифатический или гетероалифатический ион аммония, например морфолиний, тиоморфолиний, пиперидиний, пирролидиний, или соответственно протонирован-

ный 1,4-диазацикло[2.2.2]октан (DABCO) или 1,5-диазацикло[4.3.0]ундец-7-ен (DBU), или гетероциклический катион аммония, например соответственно протонированный пиридин, 2-метилпиридин, 3-метилпиридин, 4-метилпиридин, 2,4-диметилпиридин, 2,5-диметилпиридин, 2,6-диметилпиридин, 5-этил-2-метилпиридин, пиррол, имидазол, хинолин, хиноксалин, 1,2-диметилимидазол, 1,3-диметилимидазолий-метилсульфат, или означает ион сульфония.

Соединения согласно изобретению определены формулой (I). Предпочтительные заместители или диапазоны остатков, упомянутых в выше и ниже описанных формулах, далее разъясняют 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-метилбутил. Циклоалкил означает карбоциклическую, ненасыщенную циклическую систему с 3-6 C-атомами, например циклопропил, циклобутил, циклопентил или циклогексил.

Галоген означает фтор, хлор, бром или йод.

Соединения формулы (I) в зависимости от вида заместителей могут присутствовать в различных композициях в виде геометрических и/или оптических изомеров или смесей изомеров, которые, при необходимости, можно разделять обычным способом. Как чистые изомеры, так и смеси таутомеров, изомеров или энантиомеров, их получение и применение, а также содержащие их средства являются предметом данного изобретения. Далее для упрощения, когда говорят о соединениях формулы (I), то имеют в виду как чистые соединения, а также, при необходимости, смеси с различным количеством изомерных и таутомерных соединений.

Предпочтительными являются соединения, в которых

X = C₁-C₄-алкил или C₃-C₆-циклоалкил;

Y = C₁-C₄-алкил или C₃-C₆-циклоалкил;

n=1, 2 или 3;

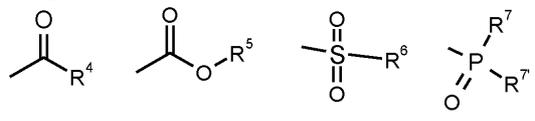
m=1 или 2;

R¹ = метил, этил, изопропил или циклопропил;

R² = водород или метил;

R³ = C₁-C₃-алкокси-C₁-C₃-алкил;

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



где R⁴ = C₁-C₄-алкил;

R⁵ = C₁-C₄-алкил;

R⁶ = C₁-C₄-алкил, незамещенный фенил или фенил, замещенный галогеном, C₁-C₄-алкилом или C₁-C₄-алкокси;

R⁷, R⁷ = независимо друг от друга метокси или этокси;

E = ион щелочного металла, эквивалент иона щелочноземельного металла, эквивалент иона алюминия или эквивалент иона переходного металла или ион аммония, в котором, при необходимости, один, два, три или все четыре атома водорода замещены одинаковыми или различными остатками из группы водорода или C₁-C₅-алкила, или означает третичный алифатический или гетероалифатический ион аммония или гетероциклический катион аммония, например соответственно протонированный пиридин, хинолин, хиноксалин, 1,2-диметилимидазол, 1,3-диметилимидазолий-метилсульфат, или означает ион сульфония.

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

X = метил, этил или циклопропил;

Y = метил или этил;

n=1 или 2;

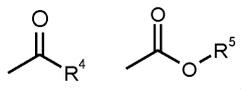
m=1 или 2;

R¹ = метил, этил, изопропил или циклопропил;

R² = водород;

R³ = CH₃CH₂OCH₂- или CH₃OCH₂-;

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



где R⁴ = C₁-C₄-алкил;

R⁵ = C₁-C₄-алкил;

E = ион щелочного металла, эквивалент иона щелочноземельного металла, эквивалент иона алюми-

ния, эквивалент иона переходного металла или магний-галоген-катион, катион тетра-С₁-С₅-алкиламмония или гетероциклический катион аммония, например, соответственно протонированный пиридин или хинолин, или далее означает ион сульфония.

В высшей степени предпочтительными являются соединения формулы (I), в которых

X = метил или этил;

Y = метил или этил;

n=1 или 2;

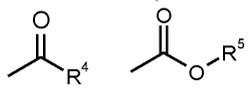
m=1 или 2;

R¹ = метил, этил, изопропил или циклопропил;

R² = водород;

R³ = CH₃CH₂OCH₂- или CH₃OCH₂-;

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



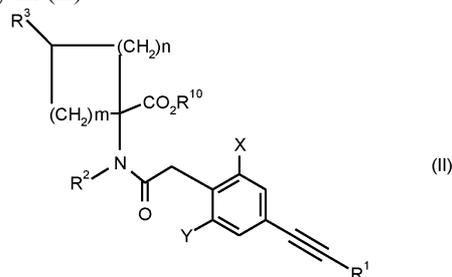
где R⁴ = метил, этил или изопропил;

R⁵ = метил или этил;

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

Получение соединений общей формулы (I) согласно изобретению в принципе известно или их можно получить с помощью способов, известных в литературе, например, с помощью:

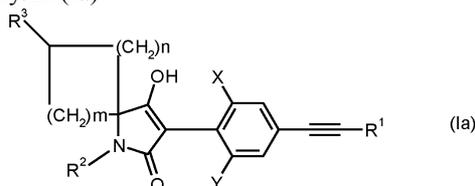
а) соединение общей формулы (II)



в которой X, Y, R¹, R² и R³, а также n и m 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

б) соединение общей формулы (Ia)



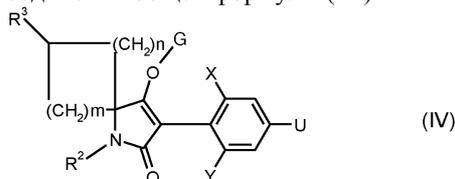
в которой X, Y, R¹, R² и R³, а также n и m имеют вышеприведенные значения, с соединением общей формулы (III)

Hal-L (III),

где L имеет вышеупомянутое значение и Hal означает галоген, предпочтительно может означать хлор, или бром, или сульфогруппу,

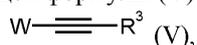
при необходимости, вступает в реакцию в присутствии подходящего растворителя или разбавителя, а также подходящего основания;

(с) в котором превращают соединения общей формулы (IV)



в которой X, Y, R² и R³, m, n и G имеют вышеприведенные значения и U означает подходящую уходящую группу,

с подходящим реагентом алкинила общей формулы (V)

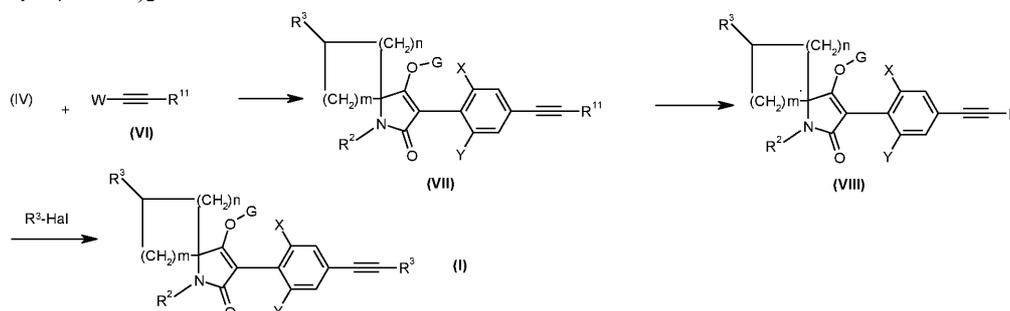


в которой R^3 имеет вышеуказанное значение и W означает водород или подходящую уходящую группу, при необходимости, в присутствии подходящего катализатора и подходящего основания.

В качестве уходящей группы W принимают во внимание, например, такие атомы галогена, как хлор, бром или йод, группы сложных алкилсульфоэфиров, как, например, трифлат, мезилат или нонафлат, хлорид магния, хлорид цинка, остаток триалкилцинка, а также такие остатки борной кислоты, как $B(OH)_2$ или $-B(OAlkyl)_2$. В качестве катализаторов особенно подходят Pd^0 комплексы, причем в большинстве случаев предпочтительным может быть добавление $Cu^{(I)}$ -солей.

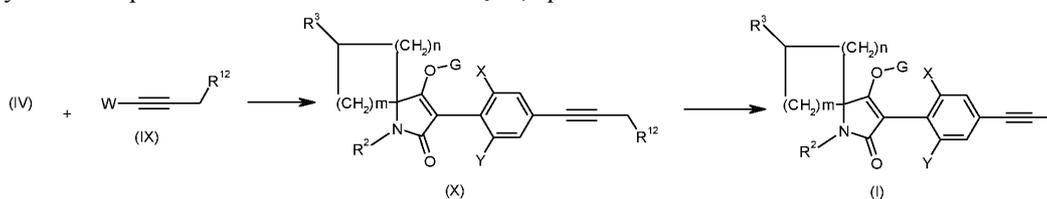
Описанные методы соответствуют технологиям и также известны в литературе под названиями "катализируемая палладием реакция перекрестного сочетания", "сочетание Соногаширы, реакция Негиши, реакция Сузуки, реакция Стилле или сочетание Кумада".

Также альтернативно можно превращать соединение общей формулы (IV) реагентом алкинила общей формулы (VI) аналогично применению ранее описанным методам 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, R^2, R^3, n, m, G и W имеют указанное выше значение и отщепляемая группа R^{11} , например, может означать группу $(C_1-C_4\text{-алкил})_2-OH$.



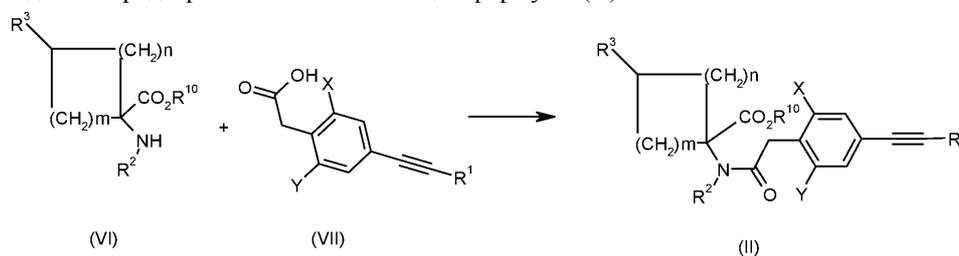
Также эти известные в литературе технологии более подробно описаны, например, в Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2011, 7(55), 426-431 и Catalysis Communications, 2015, 60, 82-87.

Второй альтернативный вариант состоит в том, что соединение общей формулы (IV) превращают с помощью реагента алкинила общей формулы (IX) аналогично ранее описанным методам реакции сочетания. Затем можно отщеплять группу R^{12} в подходящих условиях реакции и соответственно получать соединения согласно изобретению формулы (I) с $R^3 = Me$, причем соответственно X, Y, R^2, n, m, G и W имеют указанные ранее значения. R^{12} означает C_1-C_4 -триалкилсилильный остаток.



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

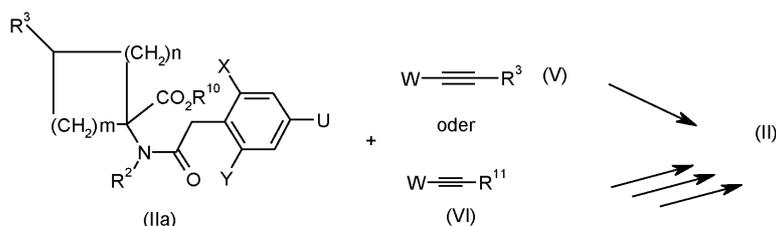
Необходимые предварительные этапы общей формулы (II)



можно проводить с помощью известных способов превращением эфиров аминокислоты общей формулы (VI) фенилуксусной кислотой общей формулы (VII),

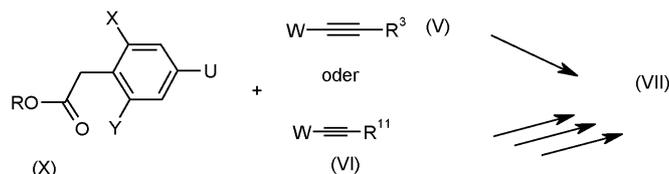
где X, Y, R^1, R^2 и R^3 и R^{10} , а также m и n имеют указанные выше значения, при необходимости, с добавлением дегидратирующего реагента и, при необходимости, в присутствии подходящего растворителя или разбавителя.

Другой вариант получения соединений общей формулы (II) состоит, например, в том, что соединения общей формулы (IIa), в которой $X, Y, R^2, R^3, R^{10}, R^{11}, n$ и m и U имеют указанные выше значения, превращают согласно описанным выше реакциям сочетания.



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.

Но их можно получить с помощью способов, описанных в литературе, например с помощью превращения соединений общей формулы (X), причем X, Y, U, W, R^3 , R^{10} и R^{11} имеют вышеуказанные значения и R = C_1 - C_4 -алкил, или с помощью описанных ранее превращений реагентами общей формулы (V) или (VI).



Соединения формулы (I) согласно изобретению (и/или их соли), называемые вместе далее "соединения согласно изобретению", обнаруживают 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 задачей настоящего изобретения является предоставление способа 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 посевную площадь). 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.

Одnodольные вредные растения видов: *Aegilops* (эгилопс), *Agropyron* (пырей), *Agrostis* (полевица), *Alopecurus* (лисохвост), *Apera* (метлица), *Avena* (овес), *Brachiaria*, *Bromus* (костер), *Cenchrus*, *Commelina* (коммелина), *Cynodon* (свинойрой), *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* (стрелolist), *Scirpus* (камыш), *Setaria* (щетинник), *Sorghum* (сорго).

Двудольные сорные растения видов: *Abutilon* (канатник), *Amaranthus* (амарант), *Ambrosia* (амброзия), *Anoda*, *Anthemis* (пупавка), *Arhanes*, *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), *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 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 сельскохозяйственные полезные или декоративные растения.

Кроме того, соединения согласно изобретению (в зависимости от их соответствующей 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 сокращает или полностью препятствует их распространение.

Благодаря их гербицидным качествам и свойствам, регулирующим рост, биологически активные вещества также можно использовать для борьбы с вредными 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 культур 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 генно-инженерных способов (см., например, EP-A-0221044, EP-A-0131624). Например, описывают следующие случаи:

генно-инженерные изменения культурных растений с целью модификации в растениях синтезированного крахмала (например, WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806);

трансгенные культурные растения, 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);

трансгенные культурные растения, например хлопок, со способностью вырабатывать токсины, продуцируемые бактерией *Bacillus thuringiensis* (БТ-токсины), которые делают растения устойчивыми к определенным вредителям (EP-A-0142924, EP-A-0193259);

трансгенные культурные растения с измененным составом кислоты жирного ряда (WO 91/13972);

культурные растения, измененные благодаря генной инженерии с новыми компонентами и вторичными материалами, например новыми фитоалексинами, которые служат причиной повышенной устойчивости к болезням (EP-A-309862, EP-A-0464461);

растения, измененные благодаря генной инженерии со сниженным фотодоыханием, что способствует повышенным урожаям и повышенной стрессоустойчивостью (EP-A-0305398);

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

трансгенные культурные растения, которые выделяются высокой урожайностью или лучшим качеством;

трансгенные культурные растения, 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 Бер-

лин, Гейдельберг или Christou, "Trends in Plant Science", 1 (1996), 423-431).

Для генно-инженерных 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 адапторы 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 об одностольных, 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 (= посторонних) генов или последовательности генов.

Преимущественно в трансгенных культурах могут применяться соединения согласно изобретению, которые устойчивы к ростовым веществам, как, например, дикамба, или к гербицидам, которые содержат существенные растительные ферменты, как, например, ацетолатат синтаза (АДС), EPSP синтаза, глутамин синтаза (ГС) или гидроксифенилпируват диоксигеназа (ГФПДГ), или к гербицидам из группы сульфанил-мочевины, глифосата, глюфосината или бензоилкоксазола и аналогичным активным действующим веществам.

При применении согласно изобретению биологически активных 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 соединений согласно изобретению в качестве гербицидов для борьбы с вредными растениями в трансгенных культурных растениях.

В предпочтительной форме выполнения данного изобретения соединения общей формулы (I) также можно использовать для борьбы с такими вредными растениями, как, например, растениями из рода полевицы (*Agrostis*), лисохвоста (*Alopecurus*), семейства мятликовых (*Arera*), 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 (*Arera*), 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 нескольким гербицидам, ингибирующим фермент ацетил-СоА-карбоксилазы (ACCCase). Резистентными к ACCСаза-ингибирующим гербицидам, а именно таким, как пинноксаден, клодинафоп-пропаргил, феноксапроп-Р-этил, диклофоп-метил, флуазифоп-Р-бутил, галоксифоп-Р-метил, квизалофоп-Р-этил, пропаквизафоп, цигалофоп-бутил, клетодим, сетоксидим, циклокси-

дим, тралкоксидим или бутроксидим; и/или устойчивыми к глифосату; и/или

резистентными к одному или нескольким гербицидам, ингибирующим фермент ацетолактатсинтазу (ALS), как, например, одному или нескольким гербицидам сульфонилмочевины (например, йодосульфурон-метилу, мезосульфурон-метилу, трибенурон-метилу, триасульфурону, просульфурону, сульфосульфурону, пирazosульфурон-этилу, бенсульфурон-метилу, никосульфурону, флазасульфурону, иофенсульфурону, метсульфурон-метилу, или любому другому гербициду сульфонилмочевины, описанному в "The Pesticide Manual", 15-е изд. (2009) или 16-е изд. (2012), C.D.S. Tomlin, British Crop Protection Council, и/или одному или нескольким гербицидам триазолопиримидина (например, флорасуламу, пироксуламу или феноксуламу), и/или к одному или нескольким гербицидам пиримидинил-(тио или окси)-бензоату (например, биспирибак-натрию или пирифталиду), и/или к одному или нескольким гербицидам сульфониламино-карбонилтриазолинону (например, тиенкарбазон-метилу, пропоксикарбазон-натрию или флукарбазон-натрию), и/или к гербицидам имидазолинона (например, имазамоксу).

Особыми примерами устойчивых к ACCазы-, 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 вредными растениями, которые являются:

резистентными к одному или нескольким 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

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

резистентными к одному или нескольким 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

резистентными к одному или нескольким ингибирующим ACCазу гербицидам (например, выбранным из вышеупомянутого списка) и/или ингибирующим глифосат и/или к одному или нескольким или 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, p. 317-347).

Соединения согласно изобретению по сравнению с соединениями, описанными в стандартных технологиях, например описанными 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 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, принимаются 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 средства для соединений, 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, С. 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.

На базе этих смесей производятся также комбинации с другими веществами, действующими с пестицидами, 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, мефенпир-диэтил, ципросульфамид, изоксадифен-этил, флоквинтосен-мексил и дихлормид.

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 полиоксэтилированные алкилфенолы, полиоксэтилированные алифатические спирты, полиоксэтилированные алифатические амины, полигликольэфир-сульфаты жирного спирта, алкансульфонаты, алкилбензолсульфонаты, лигнинсульфонокислый натрий, 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфокислый натрий, дибутилнафталинсульфонат или также олеолметилтауринкислый натрий. Для изготовления порошков для распыления гербицидные биологически активные вещества тонко измельчают, например, на таком обычном оборудовании, как молотковая дробилка, воздуходушная 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 кальциевые соли алкиларилсульфокислоты, как Са додецилбензолсульфонат или неионные эмульгаторы, как полигликолевый эфир жирной кислоты, алкиларилполигликолевый эфир, полигликолевый эфир жирного спирта, продукты конденсации этиленоксида с пропиленоксидом, алкилполиэфир, сорбитановый эфир, как, например, сорбитановый эфир жирной кислоты, или полиоксэтиленсорбитановый эфир, как, например, полиоксиэтиленсорбитановый эфир жирной кислоты.

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 активно 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, p. 147 и послед., "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5-е изд., McGraw Hill, New York 1973, p. 8-57.

Другие подробности о композициях средств защиты растений см., например, в G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., Нью-Йорк, 1961, p. 81-96 и J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5-е изд., Blackwell Scientific Publications, Оксфорд, 1968, p. 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 действующего вещества составляет, например, 10-90 мас.% остатка к 100 мас.% из обычных компонентов композиции. 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 веществами, действующими с пестицидами, 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.

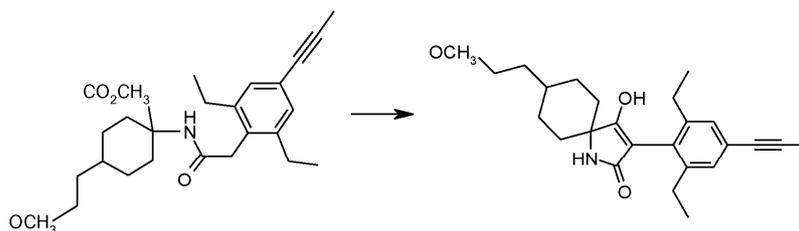
Для применения композиции, находящиеся в обычном виде, разбавляют обычным способом, например порошки для разбрызгивания, эмульгируемые концентраты, дисперсии и вододиспергируемые грануляты разбавляют водой. Пылевидные препараты, грануляты для внесения в почву или для разбрасывания, а также распыляемые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

Следующие примеры разъясняют изобретение.

А. Химические примеры.

Пример I-1.



I-1

1.14 г (2.67 ммоль) из предварительного этапа в растворе 10 мл ДМФ по каплям добавили в раствор 8 мл ДМФ и 748 мг (2.5 экв.) калий-трет-бутилата в течение 30 мин при комнатной температуре и перемешивали в течение 18 ч при этой температуре. Затем в течение 4 ч нагревали до 40°C, удалили растворитель при пониженном давлении и поместили в 100 мл воды. В композиции с помощью 1н. соляной кислоты установили уровень pH 1 и отфильтровали образовавшийся остаток, таким образом получили 1.00 г (95%) необходимого соединения A1 в виде бесцветного масла.

¹H-ЯМР (400 МГц, d₆-DMSO): 3.33 (s, 1H, CH₂-OCH₃), 2.04 (s, 3H, CH₃-C≡C).

По аналогии с примером I-1, а также данными для получения получают следующие соединения согласно изобретению.

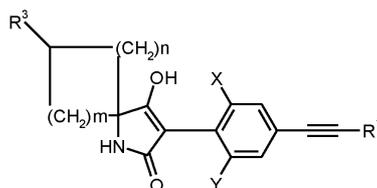
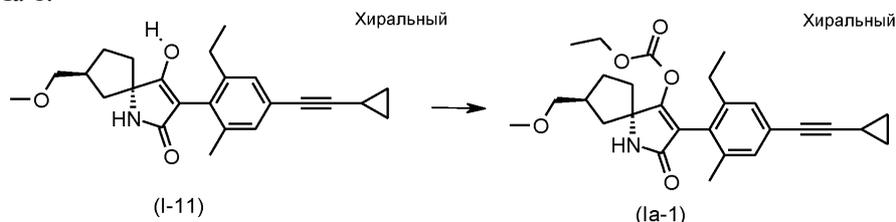


Таблица 1

Прим.-№	n	m	R ³	X	Y	R ¹	Примечание
I-1	2	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Et	Et	Me	но
I-2	2	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	но
I-3	2	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Me	Me	Me	но
I-4	2	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Me	Me	циклопропил	но
I-5	2	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	но
I-6	2	2	-CH ₂ OCH ₃	Et	Et	Me	но
I-7	2	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	циклопропил	но
I-8	2	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Me	циклопропил	но
I-9	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	цис
I-10	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	транс
I-11	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	циклопропил	транс
I-12	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	циклопропил	цис
I-13	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Me	циклопропил	транс
I-14	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Me	циклопропил	цис/транс-смесь

но = не определено.

Пример Ia-1.



1.00 г (2.6 ммоль) соединения согласно изобретению (I-11) с 0.5 мл триэтиламина, а также 1.5 мг DMAP поместили в 8 мл дихлорметана и перемешивали в течение 10 мин при 40°C. Затем по каплям медленно добавили 0.315 г (2.9 ммоль) этилового эфира хлормуравьиной кислоты в 2 мл дихлорметана и затем оставили в течение 6 ч при 40°C и потом перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Смешали с 10 мл раствора гидрокарбоната натрия и отделили органическую фазу. Оставшийся после сгущения остаток очистили с помощью колоночной хроматографии (силикагель, градиент EtOAc/н-гептан) и получили 0.920 г (77%) соединения В1 согласно изобретению, в виде смеси изомеров. Из нее с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (этилацетат/гексан об./об. = 20:80) получили 0.43 г (47%) транс-изомера в виде бесцветных кристаллов с точкой плавления 183-184°C.

По аналогии с примером Ia-1, а также данными для получения получают следующие соединения формулы I-1-b:

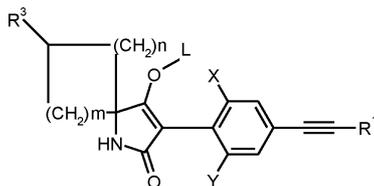
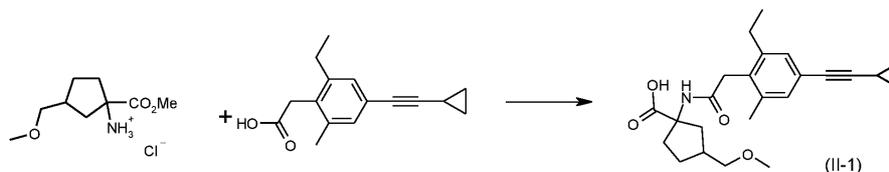


Таблица 2

Прим. №	n	m	R ³	X	Y	R ¹	L	Примечание
Ia-1	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	циклопропил	-COOEt	транс
Ia-2	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Me	циклопропил	-COOEt	но
Ia-3	2	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	транс
Ia-4	2	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃ -	Me	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	но
Ia-5	2	2	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃ -	Et	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	но
Ia-6	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	транс
Ia-7	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	цис
Ia-8	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	транс
Ia-9	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	цис
Ia-10	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	циклопропил	-COCH(CH ₃) ₂	цис/транс-смесь
Ia-11	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	циклопропил	-COCH(CH ₃) ₂	транс
Ia-12	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	циклопропил	-COCH(CH ₃) ₂	цис
Ia-13	2	2	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	Et	Et	Me	-COCH(CH ₃) ₂	но
Ia-14	2	2	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COOEt	но
Ia-15	1	2	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	Et	Me	Me	-COOEt	но
Ia-16	1	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-SO ₂ Me	но
Ia-17	2	2	-CH ₂ OCH ₃	Me	Et	Me	-COOEt	Фр. 197°C

В. Примеры получения (исходные вещества).

Пример II-1.



1.10 г (4.5 ммоль) 4-циклопропилэтинил-2-этил-6-метилфенилуксусной кислоты растворили в 20 мл дихлорметана и смешали с каплей ДМФ. Добавили 0.75 г (1.3 экв.) оксалилхлорида и нагревали до завершения выделения газов обратным потоком до кипения. Затем сгустили реакционный раствор, дважды смешали с двумя порциями дихлорметана по 20 мл и снова сгустили, чтобы поместить в 4 мл дихлорметана (раствор 1). 1.015 г (4.5 ммоль) гидрохлорида метилового эфира 3-метоксиметилциклопентан-аминокислоты, а также 1 г триэтиламина растворили в 20 мл дихлорметана и по каплям добавляли раствор 1 в течение 90 мин. Через 18 ч перемешивания смешали с 50 мл воды, отделили органическую фазу, сгустили и очистили с помощью колоночной хроматографии (силикагель, градиент EtOAc/н-гептан). Получили 1.16 г (62%) необходимого соединения.

По аналогии с примером II-1, а также данными для получения получают следующие соединения формулы (II):

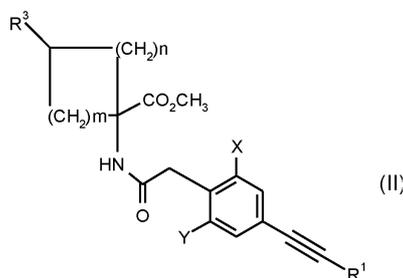
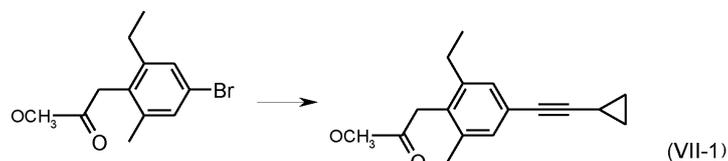


Таблица 3

Прим.-№	n	m	R ³	X	Y	R ¹	Физические данные
II-2	2	1	-CH ₂ CH ₂ OMe	Me	Et	Me	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): 3.70 (s, 3H, OCH ₃), 3.44 (псевдо t, 2H, CH ₂ -OCH ₃), 2.05 (s, 3H, CH ₃ -C≡C)
II-3	2	1	-CH ₂ OMe	Me	Et	Me	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): 3.70 (s, 3H, OCH ₃), 3.07 (d, 2H, CH ₂ -OCH ₃), 2.05 (s, 3H, CH ₃ -C≡C)
II-4	2	1	-CH ₂ CH ₂ OMe	Et	Et	Me	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): 3.67 (s, 3H, OCH ₃), 3.34 (псевдо t, 2H, CH ₂ -OCH ₃), 2.07 (s, 3H, CH ₃ -C≡C)

Пример VII-1.



8.41 г (32.7 ммоль) известного из литературы метилового эфира 4-бром-2,6-диметилфенилуксусной кислоты с 0.1 мол.% дихлорида дихлорбистрифенил-палладия поместили в смесь из 45 мл триэтиламина и 18 мл пиридина и добавили 4.11 г (1.9 экв.) циклопропилацетилена. Нагревали в течение 7.5 ч обратным потоком до кипения и перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Отфильтровали образовавшиеся соли и дважды промыли триэтиламином и диэтиловым эфиром. Маточный раствор сгустили при пониженном давлении, сначала смешали с водой и затем с 32 мл 3%-ного раствора соляной кислоты. Затем экстрагировали этилацетатом и дважды промыли эти органические фазы водой. Сгустили после высушивания органических фаз и очистили образовавшийся остаток с помощью колоночной хроматографии (силикагель, градиент n-гептан/этилацетат). Получили 6.83 г (86%) необходимого соединения.

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 7.07 (s, 2H, Ar-H), 3.67 (s, 5H, OCH₃ и CH₂-Ar), 2.26 (s, 3H, Ar-CH₃), 1.42 (s, 1H, CH-c-Pr).

Пример VII-2.



7.5 г (24.8 ммоль) метилового эфира 2,6-диэтил-4-триметилсилилпропинил-фенилуксусной кислоты растворили в 200 мл этанола и смешали с раствором из 4 экв. гидрохлорида калия в 200 мл этанола. Нагревали в течение 7 ч обратным потоком до кипения, удалили растворитель и смешали с 500 мл воды. Затем с помощью соляной кислоты установили уровень pH 1 и трижды экстрагировали по 100 мл этилацетата. Объединенные органические фазы высушили с сульфатом натрия, сгустили и очистили с помощью колоночной хроматографии (силикагель, градиент EtOAc/n-гептан). Таким образом получают 4.3 г соединения согласно изобретению (VII-2).

¹H-ЯМР (400 МГц, CDCl₃): 7.09 и 7.07 (je s, 1H, Ar-H), 3.70 (s, 2H, CH₂-Ar), 2.62 (q, 2H, Ar-CH₂), 2.29 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.03 (s, 3H, CH₃-C≡C), 1.18 (t, 3H, CH₃-CH₂-Ar).

По аналогии получают следующие соединения:

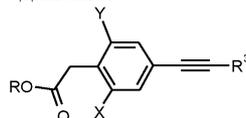


Таблица 4

Прим. -№	R	X	Y	R ³	Физические данные
VII-3	Me	Et	Et	-CH ₂ SiMe ₃	¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): 7.07 (s, 2H, Ar-H), 3.70 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3.64 (s, 3H, OCH ₃), 2.59 (q, 2H, CH ₂ -Ar), 0.16 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃)
VII-4	Me	Me	Et	-CH ₂ SiMe ₃	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): 3.68 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3.66 (s, 3H, OCH ₃), 2.62 (q, 2H, CH ₂ -Ar), 0.16 (s, 9H, Si(CH ₃) ₃)
VII-5	Me	Me	Me	-CH ₂ SiMe ₃	Масло
VII-6	Me	Me	Et	Me	¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): 3.66 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3.64 (s, 3H, OCH ₃), 2.01 (s, 3H, CH ₃ -C≡C)
VII-7	Me	Et	Et	Me	Масло
VII-8	Me	Me	Me	Me	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): 3.68 (s, 3H, OCH ₃), 3.67 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 2.03 (s, 3H, CH ₃ -C≡C)
VII-9	Me	Me	Cl	Me	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): 3.81 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3.67 (s, 3H, OCH ₃), 2.03 (s, 3H, CH ₃ -C≡C)
VII-10	Me	Me	Et	-CH ₂ -C-(OH)(CH ₃) ₂	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): 3.78 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3.75 (s, 3H, OCH ₃), 1.63 (s, 6H, (CH ₃) ₂)
VII-11	Me	Me	Cl	-CH ₂ -C-(OH)(CH ₃) ₂	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): 3.85 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3.68 (s, 3H, OCH ₃), 1.60 (s, 6H, (CH ₃) ₂)
VII-12	Me	Me	Me	-CH ₂ -C-(OH)(CH ₃) ₂	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): 3.67 (s, 5H, OCH ₃ и CH ₂ -Ar), 1.60 (s, 6H, (CH ₃) ₂)
VII-13	H	Et	Et	Me	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): 7.12 (s, 2H, Ar-H), 3.72 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 2.62 (q, 2H, CH ₂ -Ar), 2.03 (s, 3H, Ar-C≡C-CH ₃)
VII-14	H	Me	Me	Me	¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): 7.05 (s, 2H, Ar-H), 3.70 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 3.66 (s, 3H, OCH ₃), 2.01 (s, 3H, Ar-C≡C-CH ₃)
VII-15	H	Me	Et	циклопропил	¹ H-NMR (400 MHz, d ₆ -DMSO): 7.03 (s, 2H, Ar-H), 3.60 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 1.51 (s, 1H, CH-Pr)
VII-16	H	Me	Me	циклопропил	¹ H-NMR (400 MHz, d ₆ -DMSO): 7.03 (s, 2H, Ar-H), 3.57 (s, 2H, CH ₂ -Ar), 1.51 (s, 1H, CH-Pr)

Данные ЯМР выбранных примеров.

ЯМР-способ списков пиков.

¹H-ЯМР-данные выбранных примеров записывают в виде пикового списка ¹H-ЯМР. К каждому сигнальному пику сначала приводят δ-величину в ч./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:

$$\delta_1 (\text{интенсивность}_1); \delta_2 (\text{интенсивность}_2); \dots; \delta_i (\text{интенсивность}_i); \dots; \delta_n$$

(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.

Для калибровки химического сдвига спектров ^1H -ЯМР используем тетраметилсилан и/или химический сдвиг растворителя, особенно в случае спектров, измеряемых в ДМСО. Поэтому в списках пиков ЯМР может, но не должен встречаться пик тетраметилсилана.

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 списках ^1H -ЯМР пиков продемонстрированы обычные пики растворителей, например пики ДМСО в ДМСО- D_6 и пик воды, которые обычно имеют высокую интенсивность.

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

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

Эксперт, который оценивает пики необходимых соединений 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 ^1H -ЯМР.

Остальные подробности списков пиков ^1H -ЯМР можно заимствовать из сообщения об исследованиях базы данных № 564025.

Пример Ia-7: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,261(50,0); 7,101(5,5); 7,084(5,2); 6,877(1,5); 6,851(1,5); 3,644(1,0); 3,456(1,0); 3,447(1,8); 3,438(1,1); 3,434(1,7); 3,425(3,2); 3,416(1,9); 3,406(25,1); 3,403(24,7); 3,375(2,7); 3,366(2,6); 3,352(1,8); 3,348(2,8); 3,343(1,7); 3,338(2,3); 3,324(0,4); 3,146(1,8); 2,981(1,5); 2,573(0,3); 2,565(0,3); 2,554(1,0); 2,548(1,6); 2,535(1,8); 2,530(3,7); 2,517(2,9); 2,513(4,8); 2,496(4,6); 2,478(2,9); 2,471(2,1); 2,465(2,3); 2,452(2,0); 2,446(2,1); 2,434(1,2); 2,428(1,2); 2,415(0,6); 2,409(0,6); 2,371(1,3); 2,344(1,0); 2,337(1,5); 2,314(1,3); 2,310(1,1); 2,287(1,0); 2,280(1,4); 2,253(1,0); 2,210(0,4); 2,199(2,1); 2,190(26,5); 2,178(1,5); 2,053(0,7); 2,046(0,8); 2,034(38,2); 2,017(1,0); 2,011(1,5); 2,004(2,0); 1,987(2,9); 1,969(1,2); 1,962(1,3); 1,953(0,5); 1,935(0,5); 1,887(0,4); 1,860(1,6); 1,843(3,0); 1,833(1,4); 1,825(2,1); 1,780(0,3); 1,705(1,3); 1,701(1,3); 1,696(1,4); 1,692(1,3); 1,667(1,2); 1,662(1,2); 1,658(1,2); 1,571(4,1); 1,256(0,9); 1,193(0,8); 1,185(0,3); 1,174(1,5); 1,155(9,0); 1,148(1,1); 1,136(17,5); 1,129(1,6); 1,118(8,0); 1,110(0,7); 1,014(1,2); 1,012(1,2); 0,996(12,7); 0,992(12,1); 0,984(1,7); 0,978(11,7); 0,975(11,7); 0,967(13,4); 0,966(15,7); 0,950(12,3); 0,948(14,3); 0,008(0,9); 0,000(32,2); -0,009(0,9)$

Пример I-1: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,758(0,9); 7,350(0,6); 7,265(50,0); 7,146(15,1); 7,127(0,4); 7,070(0,3); 6,407(1,1); 4,727(1,0); 3,444(2,5); 3,428(6,1); 3,413(3,5); 3,395(1,5); 3,379(0,7); 3,323(0,9); 3,310(36,6); 3,287(6,8); 2,879(7,4); 2,785(6,2); 2,516(0,6); 2,496(1,1); 2,478(1,8); 2,460(4,1); 2,445(4,4); 2,442(4,4); 2,436(1,6); 2,427(4,3); 2,417(1,3); 2,409(2,0); 2,399(0,6); 2,391(0,9); 2,381(0,4); 2,372(0,4); 2,269(0,3); 2,217(0,4); 2,212(0,4); 2,063(0,7); 2,049(28,3); 2,039(1,9); 2,023(0,7); 1,999(0,7); 1,985(1,3); 1,975(1,3); 1,951(1,9); 1,941(2,2); 1,918(1,1); 1,908(1,7); 1,883(1,7); 1,855(1,8); 1,699(1,3); 1,646(0,4); 1,630(0,6); 1,615(0,5); 1,580(2,3); 1,543(4,0); 1,527(4,1); 1,512(2,0); 1,479(0,7); 1,199(0,4); 1,182(0,6); 1,170(0,7); 1,164(0,8); 1,134(2,0); 1,131(1,9); 1,116(2,4); 1,113(2,3); 1,103(15,7); 1,092(2,1); 1,084(32,7); 1,065(14,5); 0,008(0,6); 0,000(28,3); -0,008(0,9)$

Пример Ia-13: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,264(22,2); 7,141(18,0); 5,298(18,0); 4,031(3,7); 4,013(12,5); 3,995(12,6); 3,977(3,8); 3,424(2,9); 3,409(6,7); 3,394(3,1); 3,306(50,0); 2,589(0,5); 2,570(1,6); 2,551(3,2); 2,532(5,5); 2,521(1,9); 2,513(5,3); 2,502(5,2); 2,495(2,0); 2,484(5,6); 2,465(3,1); 2,446(1,6); 2,427(0,5); 2,049(34,9); 2,036(0,4); 1,931(0,9); 1,921(1,6); 1,894(4,7); 1,863(3,3); 1,682(2,7); 1,651(4,7); 1,521(2,8); 1,509(4,8); 1,499(2,9); 1,197(0,7); 1,190(0,9); 1,177(20,5); 1,165(2,9); 1,158(44,3); 1,146(2,1); 1,139(20,3); 1,133(15,1); 1,124(1,3); 1,115(27,9); 1,106(1,1); 1,097(13,0); 1,083(0,4); 1,038(0,6); 0,901(1,1); 0,882(0,5); 0,008(0,4); 0,000(13,6); -0,009(0,4)$

Пример Ia-5: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,266(0,4); 7,265(0,6); 7,262(45,3); 7,258(0,9); 7,256(0,5); 7,255(0,4); 7,126(13,8); 6,711(1,4); 5,299(2,1); 3,444(2,8); 3,429(6,6); 3,414(3,2); 3,326(50,0); 2,587(0,4); 2,568(1,4); 2,549(2,7); 2,534(1,6); 2,531(4,7); 2,517(4,3); 2,512(4,6); 2,500(7,0); 2,493(1,9); 2,482(4,3); 2,480(4,9); 2,465(1,5); 2,461(2,7); 2,447(0,3); 2,442(1,4); 2,424(0,5); 2,046(29,5); 1,919(1,6); 1,887(1,7); 1,838(0,9); 1,828(0,7); 1,804(2,3); 1,795(1,9); 1,771(1,6); 1,761(1,3); 1,691(2,5); 1,659(1,5); 1,594(16,1); 1,592(14,8); 1,554(0,6); 1,539(2,6); 1,524(3,9); 1,510(2,4); 1,498(0,9); 1,486(0,8); 1,460(0,4); 1,181(0,5); 1,169(17,2); 1,163(2,1); 1,150(38,2); 1,137(2,4); 1,131(17,5); 1,120(0,8); 1,110(1,1); 1,103(1,2); 1,077(0,5); 1,038(0,9); 1,025(0,4); 1,010(0,4); 0,999(0,6); 0,993(0,5); 0,978(45,5); 0,961(45,0); 0,901(0,5); 0,008(0,7); 0,000(24,5); -0,009(0,7)$

Пример I-9: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 10,713(0,9); 7,069(0,5); 7,057(0,6); 3,339(0,4); 3,315(50,0); 3,251(4,2); 3,246(0,7); 2,510(6,2); 2,505(13,7); 2,500(19,3); 2,496(13,6); 2,491(6,2); 2,385(0,5); 2,367(0,5); 2,029(3,6); 1,025(0,5); 1,022(0,5); 1,007(1,0); 1,003(1,0); 0,988(0,5); 0,984(0,5)$

<p>Пример Ia-8: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,270(0,3); 7,269(0,4); 7,268(0,5); 7,267(0,7); 7,266(1,0); 7,263(50,0); 7,258(0,5); 7,127(4,7); 7,103(4,7); 6,999(0,3); 6,583(2,2); 4,131(0,5); 4,113(0,5); 4,037(2,6); 4,028(0,3); 4,019(8,7); 4,001(9,3); 3,983(3,1); 3,403(0,7); 3,401(1,0); 3,393(0,7); 3,385(0,7); 3,377(0,9); 3,370(2,3); 3,362(2,3); 3,354(2,7); 3,348(29,4); 3,342(30,6); 3,334(2,5); 3,328(2,9); 3,322(0,9); 3,311(0,7); 3,306(0,7); 2,548(0,5); 2,537(0,8); 2,529(1,0); 2,518(1,6); 2,511(1,8); 2,499(2,4); 2,492(2,1); 2,481(2,2); 2,475(2,2); 2,465(1,6); 2,456(1,8); 2,446(1,4); 2,438(0,9); 2,428(0,8); 2,419(0,5); 2,409(0,4); 2,303(0,5); 2,284(0,6); 2,279(0,7); 2,270(0,6); 2,260(0,7); 2,251(0,8); 2,245(1,0); 2,239(0,6); 2,227(0,9); 2,220(0,7); 2,211(0,8); 2,205(0,9); 2,191(12,4); 2,182(13,6); 2,054(0,9); 2,046(3,5); 2,041(35,7); 2,021(0,9); 2,013(1,3); 2,008(0,5); 2,001(1,4); 1,993(0,7); 1,980(1,3); 1,956(2,3); 1,933(3,4); 1,926(2,4); 1,917(1,2); 1,901(1,8); 1,893(0,5); 1,867(0,6); 1,862(0,9); 1,849(1,1); 1,829(1,5); 1,816(0,9); 1,796(0,6); 1,677(0,4); 1,663(0,7); 1,658(0,5); 1,652(0,5); 1,644(0,9); 1,639(0,8); 1,631(1,0); 1,625(0,8); 1,620(1,2); 1,608(13,3); 1,588(0,6); 1,278(0,7); 1,260(1,5); 1,242(0,7); 1,163(5,8); 1,157(5,3); 1,144(13,0); 1,139(11,5); 1,126(13,3); 1,120(5,4); 1,109(22,0); 1,091(10,3); 0,008(0,8); 0,000(27,5); -0,009(0,7)$</p>
<p>Пример Ia-9: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,270(0,3); 7,269(0,4); 7,268(0,4); 7,267(0,5); 7,267(0,7); 7,266(1,0); 7,263(50,0); 7,259(1,5); 7,258(0,5); 7,257(0,3); 7,125(3,8); 7,101(3,8); 6,999(0,3); 6,920(1,3); 6,909(1,3); 4,131(0,5); 4,113(0,5); 4,035(1,7); 4,021(1,1); 4,017(5,5); 4,015(3,5); 4,003(1,2); 3,999(5,6); 3,985(0,5); 3,982(1,8); 3,461(0,8); 3,458(0,9); 3,453(0,9); 3,449(0,8); 3,438(1,4); 3,435(1,5); 3,430(1,5); 3,427(1,4); 3,410(23,2); 3,408(23,1); 3,381(2,1); 3,373(2,2); 3,355(3,8); 3,349(3,7); 2,555(0,7); 2,537(1,3); 2,518(2,3); 2,499(2,5); 2,479(1,9); 2,474(1,4); 2,460(1,2); 2,455(1,3); 2,449(1,2); 2,442(0,7); 2,436(0,8); 2,422(0,9); 2,416(1,4); 2,406(1,1); 2,388(0,7); 2,378(0,7); 2,372(1,1); 2,344(0,7); 2,218(0,3); 2,196(19,0); 2,182(1,3); 2,139(0,6); 2,118(0,9); 2,103(0,4); 2,094(0,8); 2,073(1,0); 2,058(0,7); 2,046(3,6); 2,039(29,0); 2,016(0,6); 2,008(1,0); 2,002(0,8); 1,987(0,4); 1,981(0,5); 1,963(0,3); 1,940(0,4); 1,877(1,0); 1,859(1,0); 1,847(1,9); 1,829(1,8); 1,812(0,7); 1,713(0,5); 1,706(0,9); 1,701(1,0); 1,679(0,6); 1,673(0,9); 1,666(0,9); 1,585(12,2); 1,321(0,6); 1,303(1,3); 1,290(1,5); 1,286(1,6); 1,278(2,4); 1,264(5,9); 1,260(6,0); 1,242(1,5); 1,174(0,3); 1,164(7,9); 1,158(1,0); 1,145(17,2); 1,139(2,0); 1,132(6,1); 1,130(6,7); 1,126(8,2); 1,120(1,2); 1,114(12,2); 1,112(12,7); 1,096(5,7); 1,094(5,8); 0,899(3,4); 0,882(12,6); 0,864(4,7); 0,008(0,8); 0,000(28,7); -0,008(0,8)$</p>
<p>Пример I-10: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 10,693(0,5); 7,068(0,5); 7,057(0,5); 3,326(50,0); 3,295(0,4); 3,283(0,4); 3,278(0,4); 3,246(4,0); 2,510(4,1); 2,505(9,0); 2,501(12,7); 2,496(9,0); 2,491(4,1); 2,370(0,3); 2,035(1,3); 2,029(3,5); 1,024(0,4); 1,020(0,4); 1,005(1,0); 1,001(0,9); 0,986(0,4); 0,983(0,4)$</p>
<p>Пример I-12: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 10,728(1,0); 8,135(1,3); 7,736(0,9); 7,411(1,5); 7,046(6,0); 7,029(6,0); 4,175(0,4); 4,157(1,1); 4,140(1,1); 4,122(0,4); 3,465(15,7); 3,422(0,7); 3,359(1,0); 3,342(1,4); 3,336(3,5); 3,320(4,2); 3,305(3,4); 3,293(0,7); 3,282(1,3); 3,263(0,9); 3,249(39,5); 3,244(7,7); 3,125(0,5); 2,835(0,5); 2,523(0,7); 2,510(16,7); 2,505(36,2); 2,501(50,0); 2,496(35,7); 2,492(16,2); 2,395(1,9); 2,375(11,0); 2,358(5,9); 2,339(2,6); 2,323(0,7); 2,224(1,0); 2,212(1,0); 2,201(0,9); 2,190(1,6); 2,178(1,2); 2,167(0,8); 2,155(0,8); 2,090(0,6); 2,074(0,5); 2,064(0,6); 2,054(0,7); 2,046(0,8); 2,023(21,6); 2,006(1,6); 1,995(0,7); 1,987(0,7); 1,978(0,6); 1,910(0,7); 1,897(0,9); 1,892(1,0); 1,880(1,1); 1,867(1,1); 1,862(1,1); 1,849(0,5); 1,801(0,3); 1,654(1,0); 1,637(1,1); 1,623(0,9); 1,588(0,8); 1,558(1,7); 1,545(2,3); 1,537(2,7); 1,533(1,8); 1,524(3,6); 1,516(1,7); 1,512(2,3); 1,504(2,1); 1,491(1,9); 1,470(1,1); 1,455(1,0); 1,437(0,9); 1,262(1,2); 1,245(2,4); 1,227(1,1); 1,059(0,4); 1,016(4,9); 1,013(5,1); 0,998(10,3); 0,994(10,5); 0,979(4,8); 0,975(4,7); 0,896(1,8); 0,885(4,7); 0,879(6,0); 0,870(2,7); 0,865(4,8); 0,858(5,5); 0,849(2,2); 0,833(0,3); 0,725(2,2); 0,716(6,0); 0,713(3,5); 0,710(5,3); 0,704(5,8); 0,697(5,5); 0,687(1,6); 0,008(0,4); 0,000(15,1); -0,009(0,5)$</p>

<p>Пример Ia-12: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,263(50,0); 7,112(6,7); 7,090(6,5); 6,981(0,3); 6,518(2,7); 4,033(3,0); 4,015(9,5); 3,998(9,8); 3,980(3,2); 3,420(0,3); 3,400(5,5); 3,392(0,8); 3,383(0,8); 3,375(1,4); 3,368(2,9); 3,360(2,6); 3,347(25,6); 3,341(26,0); 3,333(2,8); 3,327(3,1); 3,321(0,9); 3,310(0,8); 3,304(0,7); 2,537(0,9); 2,526(1,1); 2,518(1,7); 2,508(2,1); 2,500(2,5); 2,489(3,0); 2,482(2,7); 2,470(2,8); 2,464(2,3); 2,454(2,1); 2,445(1,9); 2,436(1,8); 2,427(1,2); 2,417(1,0); 2,408(0,8); 2,398(0,7); 2,380(0,3); 2,299(0,5); 2,279(0,7); 2,275(0,7); 2,265(0,7); 2,256(0,9); 2,246(0,9); 2,240(1,2); 2,223(1,1); 2,215(0,9); 2,206(0,9); 2,201(0,9); 2,180(15,1); 2,170(14,7); 2,156(0,7); 2,111(0,3); 2,066(0,3); 2,050(0,7); 2,030(1,6); 2,017(1,0); 2,009(1,6); 1,997(1,8); 1,976(1,6); 1,951(2,7); 1,928(4,3); 1,921(2,8); 1,912(1,5); 1,896(2,0); 1,888(0,5); 1,857(1,2); 1,844(1,6); 1,823(2,0); 1,810(1,1); 1,790(0,8); 1,675(0,5); 1,661(0,9); 1,643(1,1); 1,638(0,9); 1,629(1,1); 1,618(1,2); 1,605(1,2); 1,591(7,3); 1,471(0,8); 1,458(1,7); 1,451(1,8); 1,446(1,1); 1,438(2,9); 1,425(1,9); 1,417(1,9); 1,405(1,0); 1,254(0,6); 1,156(6,3); 1,150(5,4); 1,137(14,3); 1,132(20,5); 1,115(24,6); 1,097(10,8); 0,881(1,7); 0,875(1,4); 0,868(3,6); 0,861(6,1); 0,854(3,7); 0,847(3,7); 0,841(6,0); 0,833(3,1); 0,827(1,5); 0,821(1,2); 0,809(3,1); 0,800(6,1); 0,795(5,9); 0,787(6,0); 0,782(5,1); 0,773(1,1); 0,769(1,3); 0,008(0,7); 0,000(25,7); -0,008(0,8)$</p>
<p>Пример I-11: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 10,699(2,1); 7,918(1,5); 7,046(6,7); 7,029(7,0); 3,398(23,7); 3,336(0,8); 3,316(1,0); 3,305(0,8); 3,292(3,2); 3,280(4,1); 3,276(3,7); 3,263(3,9); 3,258(1,8); 3,248(9,0); 3,244(42,4); 2,533(0,4); 2,523(0,7); 2,509(16,9); 2,505(36,1); 2,501(50,0); 2,496(36,3); 2,492(17,2); 2,452(0,6); 2,397(1,4); 2,379(3,9); 2,361(4,1); 2,339(1,6); 2,327(0,5); 2,188(0,3); 2,146(0,4); 2,136(0,5); 2,122(0,7); 2,114(1,1); 2,103(1,1); 2,093(1,2); 2,084(1,0); 2,073(0,8); 2,061(0,8); 2,026(15,4); 2,022(16,9); 1,980(0,5); 1,960(1,1); 1,949(0,7); 1,940(1,2); 1,929(1,3); 1,909(1,2); 1,890(0,5); 1,831(1,0); 1,825(0,9); 1,799(2,1); 1,793(1,3); 1,773(1,3); 1,767(1,1); 1,653(1,0); 1,636(1,6); 1,620(1,5); 1,602(1,7); 1,588(1,3); 1,569(1,3); 1,558(1,7); 1,545(2,4); 1,537(2,3); 1,533(1,6); 1,524(3,7); 1,516(1,2); 1,512(2,1); 1,504(2,2); 1,491(1,4); 1,482(0,9); 1,476(0,9); 1,469(1,2); 1,457(1,2); 1,446(1,1); 1,438(0,8); 1,415(0,4); 1,016(5,6); 1,012(5,3); 0,997(11,8); 0,993(11,0); 0,978(5,5); 0,974(4,9); 0,896(2,0); 0,886(5,2); 0,879(6,6); 0,870(2,9); 0,865(5,2); 0,858(5,9); 0,849(2,3); 0,833(0,4); 0,813(0,3); 0,726(2,4); 0,717(6,5); 0,710(5,8); 0,704(6,2); 0,698(5,9); 0,687(1,8); 0,008(0,6); 0,000(19,1); -0,008(0,6)$</p>
<p>Пример Ia-11: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,969(1,5); 7,283(2,0); 7,272(0,3); 7,271(0,4); 7,270(0,5); 7,269(0,7); 7,267(5,3); 7,266(4,9); 7,264(48,0); 7,263(50,0); 7,2585(1,0); 7,2576(0,7); 7,257(0,6); 7,256(0,4); 7,254(0,3); 7,111(8,0); 7,089(8,2); 6,920(2,7); 6,907(2,7); 6,231(0,7); 4,246(0,4); 4,229(1,3); 4,211(1,3); 4,193(0,5); 4,031(3,1); 4,014(9,8); 3,996(10,1); 3,978(3,4); 3,639(0,4); 3,454(1,5); 3,450(1,7); 3,432(2,8); 3,427(2,7); 3,407(43,9); 3,379(4,0); 3,370(4,2); 3,354(5,4); 3,353(5,4); 3,348(5,7); 3,142(0,7); 2,980(0,6); 2,565(0,4); 2,546(1,4); 2,527(2,8); 2,509(4,8); 2,490(5,2); 2,470(3,6); 2,464(2,6); 2,451(2,5); 2,445(4,0); 2,433(1,7); 2,423(8,3); 2,422(8,5); 2,411(2,6); 2,401(2,0); 2,383(1,3); 2,373(1,2); 2,367(1,9); 2,340(1,3); 2,232(0,4); 2,212(0,5); 2,185(34,6); 2,171(2,9); 2,134(1,2); 2,113(1,6); 2,097(0,7); 2,089(1,4); 2,068(1,9); 2,052(1,0); 2,027(2,1); 2,005(1,5); 1,999(1,5); 1,985(0,9); 1,979(0,9); 1,957(0,7); 1,934(0,8); 1,901(0,5); 1,891(0,5); 1,873(1,7); 1,855(1,9); 1,843(3,9); 1,825(3,6); 1,808(1,4); 1,696(2,0); 1,665(1,9); 1,586(15,8); 1,471(0,9); 1,458(1,9); 1,450(2,0); 1,445(1,2); 1,437(3,4); 1,425(2,2); 1,417(2,2); 1,404(1,2); 1,341(1,4); 1,323(2,7); 1,305(1,3); 1,259(0,3); 1,186(0,4); 1,158(11,7); 1,139(30,8); 1,119(33,8); 1,101(11,5); 1,083(0,4); 0,878(1,5); 0,872(1,4); 0,865(4,1); 0,859(7,3); 0,852(3,6); 0,844(4,6); 0,839(6,5); 0,830(3,2); 0,826(1,7); 0,818(1,3); 0,807(3,3); 0,799(8,3); 0,794(6,8); 0,787(7,5); 0,781(5,3); 0,771(1,4); 0,768(1,5); 0,008(0,7); 0,001(25,5); 0,000(27,0); -0,007(0,8)$</p>
<p>Пример Ia-1: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,269(0,3); 7,2684(0,3); 7,2676(0,4); 7,267(0,6); 7,266(0,8); 7,262(50,0); 7,109(4,9); 7,087(4,8); 6,491(2,1); 4,025(2,8); 4,007(9,1); 3,989$</p>

(9,2);3,972(2,9);3,381(0,6);3,350(45,3);3,332(9,5);3,230(0,5);3,214(0,5);2,542(0,8);2,523(1,4);2,505(2,3);2,485(2,7);2,466(2,7);2,446(2,5);2,428(1,5);2,409(0,8);2,186(22,5);2,159(0,4);2,060(0,8);2,039(1,5);2,019(2,1);1,999(1,1);1,904(1,1);1,781(0,8);1,770(0,7);1,757(1,7);1,747(2,0);1,736(2,1);1,725(2,1);1,719(1,9);1,708(1,4);1,692(1,0);1,678(1,2);1,660(3,4);1,634(2,9);1,616(1,2);1,575(9,9);1,470(0,7);1,458(1,4);1,450(1,5);1,445(0,9);1,437(2,4);1,431(0,8);1,424(1,5);1,417(1,6);1,404(0,9);1,254(1,4);1,187(0,3);1,158(8,1);1,139(17,2);1,119(13,9);1,101(19,6);1,083(9,2);0,881(1,5);0,875(1,2);0,868(2,9);0,861(4,9);0,854(2,8);0,847(3,1);0,841(4,8);0,833(2,5);0,827(1,2);0,820(1,0);0,808(2,6);0,800(4,6);0,795(4,5);0,788(4,7);0,782(4,1);0,773(0,9);0,769(1,1);0,008(0,9);0,004(0,3);0,000(32,8);-0,005(0,8);-0,0056(0,6);-0,0065(0,5);-0,008(1,1)
Пример I-7: ¹ H-NMR (MHz, CDCl ₃): δ= 8,015(0,6);7,520(0,3);7,372(2,6);7,261(50,0);7,190(0,5);7,110(5,1);7,095(5,2);7,033(0,3);6,296(1,3);3,887(0,9);3,670(0,5);3,623(0,4);3,343(31,5);3,331(7,2);3,326(2,4);3,309(0,3);3,249(6,3);3,233(6,6);3,192(0,5);3,115(0,4);2,931(0,3);2,883(19,6);2,845(1,6);2,790(17,4);2,758(0,6);2,649(0,4);2,630(0,4);2,493(0,4);2,475(1,0);2,463(1,1);2,457(2,4);2,445(2,7);2,438(2,6);2,426(2,8);2,419(1,1);2,408(1,2);2,397(0,3);2,390(0,4);2,301(0,4);2,288(0,9);2,226(0,4);2,167(0,6);2,157(0,4);2,129(0,4);2,107(21,4);2,035(0,5);1,982(1,4);1,966(1,4);1,938(2,6);1,923(2,3);1,896(2,0);1,773(0,5);1,735(0,8);1,724(0,7);1,652(0,8);1,644(1,0);1,636(0,9);1,614(2,7);1,587(1,9);1,468(0,8);1,455(1,6);1,449(3,1);1,443(1,2);1,435(2,9);1,428(1,1);1,422(1,8);1,414(1,8);1,402(0,9);1,255(0,9);1,237(0,3);1,225(0,4);1,210(0,5);1,193(1,1);1,182(2,3);1,174(1,2);1,153(2,0);1,122(1,7);1,109(1,0);1,098(8,4);1,090(1,8);1,079(17,4);1,060(7,8);0,887(1,3);0,874(3,1);0,868(4,9);0,859(3,4);0,854(3,4);0,847(4,2);0,839(2,5);0,821(1,0);0,805(1,1);0,800(2,4);0,791(4,7);0,786(4,5);0,779(4,9);0,773(4,5);0,768(1,7);0,760(1,2);0,008(0,7);0,000(29,2);-0,008(1,0)
Пример Ia-6: ¹ H-NMR (MHz, CDCl ₃): δ= 7,261(50,0);7,104(7,2);7,086(7,4);6,630(2,5);3,398(1,2);3,395(1,3);3,373(0,8);3,357(1,1);3,350(3,2);3,340(37,2);3,330(38,8);3,321(4,1);3,315(5,2);3,298(0,9);3,291(0,4);2,561(1,6);2,548(0,9);2,543(4,2);2,537(1,3);2,526(6,1);2,518(2,3);2,508(5,7);2,500(3,2);2,491(4,5);2,481(3,1);2,471(2,8);2,460(2,6);2,452(2,4);2,441(2,2);2,433(1,4);2,423(1,3);2,415(0,8);2,404(0,7);2,227(0,7);2,207(1,1);2,204(1,1);2,187(20,0);2,179(19,1);2,151(1,8);2,142(0,8);2,132(1,0);2,122(1,2);2,099(1,1);2,036(48,2);2,020(1,9);2,001(1,5);1,987(1,9);1,967(1,7);1,947(1,3);1,930(2,4);1,920(3,6);1,914(2,5);1,896(3,5);1,887(0,7);1,864(2,5);1,847(1,1);1,839(2,8);1,830(2,4);1,820(1,3);1,815(1,6);1,805(1,7);1,797(1,1);1,782(0,7);1,651(0,5);1,638(0,5);1,628(1,1);1,615(1,1);1,610(1,1);1,605(1,1);1,590(5,4);1,577(1,1);1,564(0,8);1,554(0,5);1,541(0,4);1,258(0,8);1,244(0,3);1,154(7,0);1,148(7,2);1,135(15,4);1,129(15,5);1,116(6,9);1,110(6,8);1,012(17,4);1,010(19,4);0,995(17,9);0,992(19,8);0,987(16,8);0,982(16,6);0,970(15,6);0,964(16,4);0,948(0,8);0,008(0,8);0,000(33,3);-0,002(12,6);-0,008(0,9)
Пример Ia-16: ¹ H-NMR (MHz, CDCl ₃): δ= 7,267(0,3);7,2666(0,5);7,262(37,0);7,256(0,4);7,212(2,5);7,174(7,3);7,149(7,2);7,068(0,7);7,016(0,4);4,054(0,4);4,037(0,7);4,021(0,4);3,615(0,6);3,388(2,7);3,370(2,8);3,352(14,9);3,327(1,9);3,315(50,0);3,220(9,3);3,205(9,5);2,859(1,1);2,777(0,6);2,598(0,3);2,579(1,0);2,561(2,1);2,542(3,7);2,530(1,3);2,523(3,6);2,511(3,6);2,504(1,4);2,493(3,8);2,474(2,2);2,462(0,4);2,455(1,3);2,440(43,2);2,422(12,1);2,378(0,3);2,323(0,3);2,263(0,3);2,241(0,6);2,222(34,1);2,115(0,4);2,101(0,5);2,088(0,7);2,063(2,3);2,044(48,1);2,022(1,2);2,009(1,3);1,999(1,9);1,976(2,7);1,965(5,5);1,951(2,9);1,940(4,0);1,929(3,1);1,915(3,0);1,878(0,6);1,867(0,5);1,830(0,6);1,818(0,6);1,748(0,6);1,737(0,8);1,706(2,3);1,700(2,3);1,690(2,0);1,673(3,6);1,652(1,8);1,644(2,1);1,622(2,1);1,588(0,7);1,570(0,6);1,555(0,5);1,448(0,3);1,430(0,3);1,252(1,0);1,240(0,9);1,207(2,2);1,191(13,5);1,172(29,8);1,153(12,9);1,089(0,4);1,076(0,4);1,070(1,0);1,051(1,0);1,032(0,4);0,983(0,8);0,965(1,5);0,946(0,6);0,008(0,6);0,000(22,0);-0,008(0,6)

<p>Пример Ia-10: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,262(50,0); 7,205(1,0); 7,070(18,7); 6,916(3,0); 6,371(1,5); 4,055(0,6); 4,051(0,7); 4,037(0,6); 4,033(0,9); 4,029(2,2); 4,026(3,5); 4,011(6,9); 4,008(10,9); 3,994(7,0); 3,990(11,0); 3,976(2,3); 3,972(3,6); 3,450(1,7); 3,442(1,8); 3,428(3,3); 3,419(3,1); 3,406(4,0); 3,402(43,0); 3,389(1,0); 3,378(3,4); 3,370(3,8); 3,367(3,0); 3,356(2,5); 3,345(28,5); 3,333(2,5); 3,327(0,9); 3,310(0,8); 2,529(0,6); 2,511(1,4); 2,501(1,1); 2,491(1,6); 2,485(1,1); 2,472(1,3); 2,455(0,4); 2,423(2,7); 2,395(1,7); 2,389(2,9); 2,362(1,8); 2,285(0,6); 2,266(0,8); 2,261(0,8); 2,252(0,7); 2,242(0,8); 2,233(1,1); 2,228(0,9); 2,209(0,9); 2,193(3,2); 2,184(1,7); 2,170(28,2); 2,166(41,9); 2,157(16,1); 2,129(0,5); 2,112(1,9); 2,091(2,5); 2,070(0,6); 2,051(1,8); 2,029(1,8); 2,018(1,4); 2,009(1,7); 2,001(2,0); 1,990(0,6); 1,979(1,3); 1,957(0,5); 1,939(4,2); 1,917(3,7); 1,883(0,6); 1,866(1,5); 1,855(1,4); 1,842(3,2); 1,836(2,8); 1,830(1,5); 1,821(3,8); 1,801(1,5); 1,789(0,5); 1,702(1,3); 1,698(1,4); 1,694(1,4); 1,676(0,6); 1,669(1,3); 1,664(1,6); 1,644(0,7); 1,634(0,6); 1,625(0,5); 1,620(0,7); 1,611(0,5); 1,606(0,4); 1,601(0,5); 1,587(10,7); 1,460(1,0); 1,447(2,0); 1,439(2,1); 1,434(1,3); 1,426(3,7); 1,420(1,2); 1,414(2,2); 1,406(2,4); 1,393(1,2); 1,264(0,8); 1,154(0,8); 1,134(12,9); 1,116(24,5); 1,114(16,6); 1,098(11,4); 1,096(8,0); 0,899(0,4); 0,882(1,4); 0,874(1,0); 0,871(1,5); 0,862(2,4); 0,853(5,5); 0,847(2,6); 0,844(3,5); 0,841(2,4); 0,837(4,0); 0,834(4,0); 0,831(5,0); 0,827(2,1); 0,823(2,7); 0,813(1,5); 0,810(1,0); 0,794(3,6); 0,786(6,2); 0,781(5,7); 0,774(7,1); 0,768(5,2); 0,760(1,2); 0,755(1,3); 0,008(0,7); 0,000(29,1); -0,008(0,9)$</p>
<p>Пример I-14: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 10,713(0,6); 7,898(0,3); 7,713(0,6); 7,267(0,6); 7,249(2,4); 7,230(1,7); 7,181(1,8); 7,163(1,5); 7,142(0,8); 7,029(12,1); 3,423(8,7); 3,361(0,6); 3,338(2,1); 3,324(2,4); 3,321(2,3); 3,307(2,1); 3,293(1,4); 3,282(1,5); 3,276(1,3); 3,265(1,3); 3,250(25,1); 3,245(15,9); 2,544(0,3); 2,509(15,6); 2,504(35,2); 2,499(50,0); 2,495(35,5); 2,490(16,0); 2,377(0,5); 2,358(0,7); 2,335(0,6); 2,299(7,3); 2,226(1,0); 2,202(0,9); 2,192(1,4); 2,168(0,9); 2,123(0,5); 2,095(0,6); 2,071(2,4); 2,037(28,1); 2,016(1,1); 2,005(0,7); 1,988(0,8); 1,963(0,4); 1,911(0,7); 1,882(0,7); 1,833(0,6); 1,801(0,8); 1,775(0,6); 1,651(1,0); 1,635(0,7); 1,619(0,9); 1,593(0,5); 1,564(0,8); 1,552(1,1); 1,539(2,0); 1,531(1,6); 1,527(1,0); 1,519(3,1); 1,511(1,1); 1,506(1,7); 1,498(1,8); 1,486(1,3); 1,472(1,1); 1,457(0,9); 1,439(0,8); 0,895(1,4); 0,884(3,7); 0,878(4,9); 0,868(2,0); 0,864(3,8); 0,857(4,3); 0,848(1,7); 0,718(1,7); 0,709(4,8); 0,702(4,2); 0,697(4,6); 0,690(4,3); 0,680(1,2); 0,008(0,7); 0,000(27,3); -0,009(0,8)$</p>
<p>Пример I-8: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 10,635(5,0); 10,594(1,4); 8,044(2,8); 7,948(0,7); 7,268(0,7); 7,249(2,0); 7,230(1,8); 7,181(2,0); 7,163(1,6); 7,142(0,9); 7,124(0,3); 7,026(13,8); 6,979(0,3); 3,362(1,3); 3,343(1,6); 3,320(49,2); 3,259(8,3); 3,235(28,7); 3,165(4,9); 3,149(5,1); 2,509(16,1); 2,504(35,7); 2,500(50,0); 2,495(35,5); 2,490(16,1); 2,299(7,7); 2,280(0,6); 2,210(0,7); 2,076(2,5); 2,044(42,1); 1,898(1,3); 1,874(2,0); 1,840(1,2); 1,716(1,5); 1,686(1,7); 1,551(1,4); 1,539(2,0); 1,530(2,1); 1,526(1,5); 1,518(3,4); 1,506(1,9); 1,498(1,8); 1,485(1,0); 1,396(2,0); 1,358(2,3); 1,324(1,8); 1,294(1,6); 1,261(0,5); 0,894(1,6); 0,883(4,0); 0,877(5,2); 0,868(2,4); 0,863(4,2); 0,856(4,6); 0,847(1,9); 0,718(1,9); 0,709(5,2); 0,703(4,6); 0,697(5,0); 0,690(4,7); 0,680(1,5); 0,008(0,5); 0,000(14,6); -0,009(0,4)$</p>
<p>Пример Ia-2: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, CDCl_3): $\delta = 7,261(37,4); 7,206(0,8); 7,070(14,2); 6,859(2,2); 4,131(0,6); 4,113(0,6); 4,050(0,6); 4,032(0,7); 4,024(3,2); 4,007(9,8); 3,989(10,0); 3,971(3,2); 3,693(0,6); 3,350(2,3); 3,333(38,7); 3,303(0,4); 3,300(0,4); 3,232(8,1); 3,217(8,2); 2,358(0,3); 2,324(0,3); 2,298(0,4); 2,195(3,2); 2,167(50,0); 2,044(2,9); 2,005(0,4); 1,948(2,1); 1,926(3,3); 1,913(2,6); 1,901(4,1); 1,890(2,1); 1,867(2,0); 1,857(1,5); 1,704(3,4); 1,667(2,8); 1,650(1,0); 1,642(0,9); 1,628(0,7); 1,587(10,7); 1,460(0,7); 1,447(1,4); 1,439(1,5); 1,435(0,9); 1,426(2,6); 1,420(0,8); 1,414(1,5); 1,406(1,6); 1,393(0,9); 1,277(1,1); 1,259(2,0); 1,241(1,3); 1,237(1,0); 1,204(2,3); 1,195(1,7); 1,173(2,0); 1,165(1,6); 1,152(0,9); 1,132(10,7); 1,114(21,5); 1,101(1,7); 1,096(9,9); 1,084(0,6); 0,899(0,5); 0,882(1,5); 0,874(1,5); 0,867(1,6); 0,861(3,3); 0,855(5,1); 0,847(3,4); 0,841(3,2); 0,834(4,1); 0,826(2,5); 0,814(1,1); 0,794(3,2); 0,786(5,0); 0,781(4,6); 0,774(5,4); 0,768(4,5); 0,761(1,1); 0,755(1,2); 0,008(0,7); 0,000(19,8); -0,0002(22,6); -0,009(0,7)$</p>
<p>Пример I-13: $^1\text{H-NMR}$ (MHz, $d_6\text{-DMSO}$): $\delta = 10,689(0,9); 7,897(0,6); 7,030(3,7); 3,326(50,0); 3,293(0,8); 3,282(0,8); 3,276(1,0); 3,265(0,8); 3,250(2,5); 3,245(9,6); 2,509(12,0); 2,505(26,9); 2,500(38,0); 2,496(26,8); 2,491(12,0); 2,072(0,6); 2,041(5,9); 2,036(6,6); 1,831(0,3); 1,799(0,5); 1,774(0,4); 1,651(0,3); 1,635(0,3); 1,601(0,3); 1,540(0,5); 1,532(0,4); 1,519(0,9); 1,507(0,5); 1,499(0,5); 1,486(0,4); 0,895(0,4); 0,885(1,1); 0,878(1,5); 0,869(0,6); 0,864(1,2); 0,858(1,3); 0,848(0,5); 0,719(0,6); 0,709(1,5); 0,703(1,3); 0,697(1,4); 0,690(1,3); 0,680(0,4); 0,000(5,2)$</p>

С. Примеры композиций.

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. лигнинсульфоокислого калия и 1 мас.ч. олеинметилтауринкислого натрия в качестве смачивающей жидкости и диспергатора и измельчении в штифтовой дробилке.

в) Получают легкодиспергируемый в воде дисперсионный концентрат при смешивании 20 мас.ч. соединения формулы (I) и/или его солей с 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.

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

e) 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,

и 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.

D. Биологические данные.

1. Влияние гербицидов или переносимость культурными растениями в предвсходный 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, 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. Зрительная оценка ущерба экспериментальным растениям по сравнению с необработанными контрольными растениями проводится после 3 недель после начала эксперимента (гербицидное влияние в процентах (%): 100% результат = растения погибли, 0% результат = как контрольные растения).

Нежелательные растения/сорняки:

ALOMY: *Alopecurus myosuroides* SETVI: *Setaria viridis*.

AMARE: *Amaranthus retroflexus* AVEFA: *Avenafatua*.

CYPES: *Cyperus esculentus* ECHCG: *Echinochloa crus-galli*.

LOLMU: *Lolium multiflorum* STEME: *Stellaria media*.

VERPE: *Veronicapersica* VIOTR: *Viola tricolor*.

POLCO: *Polygonum convolvulus*.

Таблица 5

Эффективность в предвсходный период

Прим.- №	Дозировка [г/га]	ALOMY	AVEFA	CYPES	ECHCG	LOLMU	SETVI	AMARE	VIOTR	VERPE
I-1	320	100	80		100	100	100			
	80	80			100	100	100			
I-2	320	100	100	100	100	100	100			100
	80	100	80		100	100	100			
I-5	320	100	100	100	100	100	100			80
	80	100	100		100	100	100			
I-7	320	100			100	100	100			
	80	80			100	100	90			
I-8	320	100			100	100	90			90
	80	90			100	90	80			
I-9	320	100	90		100	100	100			
	80	100			100	80	90			
I-10	320	100	100		100	100	100			
	80	90	80		100	100	80			
I-11	320	100	80	100	100	100	100			80
	80	100			100	100	90			
I-12	320	100	80		100	100	100			
	80		100		90	100	90			
I-13	320	100			100	90	100			
	80				100		90			
I-14	320	100	80		100	100	90			
	80				100		90			

Таблица 6

Эффективность в предвсходный период

Прим.- №	Дозировка [г/га]	ALOMY	AVEFA	CYPES	ECHCG	LOLMU	SETVI	AMARE	VIOTR	VERPE
Ia-1	320	100	90		100	100	100			90
	80	90	80		100	100	100			
Ia-2	320	100		100	100	80	100			
	80	80			100		90			
Ia-3	320	100	90		100	100	100			90
	80	90	80		100	100	100			
Ia-4	320	80			100	90	100		100	90
	80				100		100			
Ia-5	320	100	100	100	100	100	100	100		100
	80	100	80	100	100	100	100			
Ia-6	320	100	90		100	100	100			
	80	100	90		100	100	100			
Ia-7	80	100			100	100	100			
Ia-8	320	100	90		100	100	100			
	80	100	90		100	100	80			
Ia-10	320	100		80	100	100	100			
	80	90			100	80	90			
Ia-11	320	100	80		100	100	100			
	80	100			100	100	100			
Ia-12	320	100	90		100	100	100			
	80	100			100	100	90			
Ia-13	320	100	100		100	100	100			
	80	100	80		100	100	100			
Ia-14	320	100	80	100	100	100	100			
	80	80	80		100	90	100			
Ia-16	320	90			100	90	90			
	80	90			90		90			

Как показывают результаты из табл. 5 и 6, соединения согласно изобретению обнаруживают хорошую гербицидную эффективность в предвсходовый период против широкого спектра сорняков. Например, соединения № I-1, I-2, I-5, I-9, I-10, I-11, I-12, I-14, Ia-1, Ia-2, Ia-3, Ia-5, Ia-6, Ia-8, Ia-9, Ia-10, Ia-11, Ia-12, Ia-13 и Ia-14, при норме расхода 320 г/га обнаруживают соответственно 80-100%-ную эффективность против *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum* и *Setaria viridis*. Соединения I-7, I-8, I-13, Ia-4 и Ia-16 при норме расхода 320 г/га напротив показывают соответственно 80-100%-ную эффективность против *Alopecurus myosuroides*, *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 или переносимость культурными растениями в послевсходовый период.

Семена одно- или двудольных сорных или культурных растений раскладывают в горшки из древесного волокна в песчаную землю, укрывают землей и выращивают 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).

Таблица 7

Эффективность в послевсходовый период

Прим.- №	Дозировка [г/га]	ALOMY	AVEFA	ECHG	LOLMU	SETVI	POLCO	VERPE
I-1	80	90	90	100	90	100		
	20			100	90	90		
I-2	80	100	100	100	100	100		
	20	90	90	100	90	100		
I-5	80	100	100	100	100	100		
	20	90	90	100	90	90		
I-7	80	100	100	100	100	100	80	
	20	90		100	90	100		
I-8	80	100	80	100	90	100		
	20	90		100	90	100		
I-9	80	100	100	100	100	100		
	20	100	90	100	100	100		
I-10	80	100	100	100	100	100		
	20	100	100	100	100	90		
I-11	80	100	100	100	100	100		
	20	80	80	100	90	100		
I-12	80	90	80	100	90	100		
	20		80	100		100		
I-13	80	80		90	90	90		
	20			90		90		
I-14	80	80		100	90	90		
	20			90	90	90		

Таблица 8

Действие в послевсходовый период

Прим.- №	Дозировка [г/га]	ALOMY	AVEFA	ECHCG	LOLMU	SETVI	POLCO	VERPE
Ia-1	80	80		100		90		
	20			90				
Ia-2	80			80		80		
Ia-3	80	100		100	100	100		90
	20	90		90		90		
Ia-6	80	100		100	90	100		
	20			100	90			
Ia-7	80	100		100	100	80		
	20			90				
Ia-8	80	100	100	100	100	100		
	20	100		100	100	100		
Ia-9	80	100	90	100	90	100		
	20	100	90	100	90	100		
Ia-10	80	80		90	90	100		
	20			90	80	100		
Ia-11	80	90		100	90	90		
	20			100		80		
Ia-12	80	90	100	100	100	100		
	20	90	100	100	90	100		
Ia-13	80			100		80		
	20			80				

Как показывают результаты из табл. 7 и 8, соединения согласно изобретению обнаруживают хорошую гербицидную эффективность в послевсходовый период против широкого спектра сорняков. Например, соединения № I-1, I-2, I-5, I-7, I-8, I-9, I-10, I-11, I-12, I-13, I-14, Ia-3, Ia-6, Ia-7, Ia-8, Ia-9, Ia-11 и Ia-12 при норме расхода 80 г/га обнаруживают соответственно 80-100%-ную эффективность против *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.

По сравнению с существующими технологиями (WO 2015/040114, соединение 42.03) соединения данного изобретения обнаруживают как в предвсходовый, так и в послевсходовый период улучшенную гербицидную эффективность, как следует из табл. 9.

Таблица 9

Сравнительные данные эффективности
в предвсходовый период

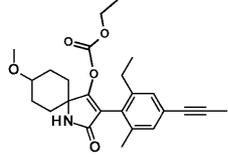
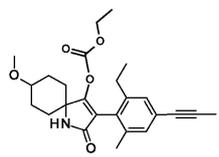
Прим.-№	Дозировка (г а.в./га)	AVEFA	CYPES	SETVI
Ia-17	20	60	100	100
WO 2015/040114 	20	50	0	80

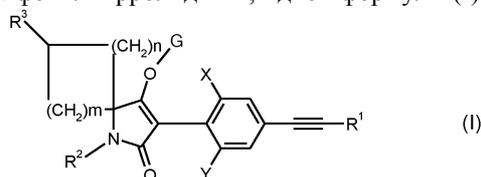
Таблица 10

Сравнительные данные эффективности
в послевсходовый период

Прим.-№	Дозировка (г а.в./га)	ALOMY	AVEFA	PHBPU
I-5	20	90	90	30
WO 2015/040114 	20	80	70	0

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Алкинил-замещенный N-фенилпирролидин-2,4-дион формулы (I)



или его агрохимически приемлемая соль,

причем R^2 = водород или метил;

X и Y независимо друг от друга определены соответственно как метил, этил или циклопропил;

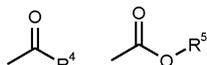
R^1 = метил, этил, изопропил или циклопропил;

n и m определены соответственно независимо друг от друга как 1 или 2;

R^3 = C_1 - C_3 -алкокси- C_1 - C_3 -алкил;

G = водород или

отщепляемая группа L, выбранная из



причем R^4 = метил, этил или изопропил и R^5 = метил или этил.

2. Соединение общей формулы (I) по п.1 или его агрохимически приемлемая соль, причем

X = метил, этил или циклопропил;

Y = метил или этил;

R^1 = метил, этил, изопропил или циклопропил и

R^3 = $CH_3CH_2OCH_2$ - или CH_3OCH_2 .

3. Соединение общей формулы (I) по п.1 или 2 или его агрохимически приемлемая соль, причем X = метил и Y = этил.

4. Соединение общей формулы (I) по одному из пп.1-3 или его агрохимически приемлемая соль, причем

X = метил, этил или циклопропил;

Y = метил, этил;

R^1 = метил, этил, изопропил или циклопропил и

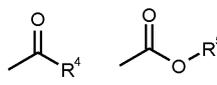
R^2 = водород;

R^3 = $CH_3CH_2OCH_2$ - или CH_3OCH_2 ;

n и m соответственно независимо друг от друга означают 1 или 2;

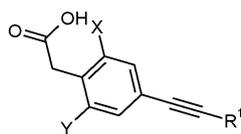
G = водород или

отщепляемая группа L, выбранная из



причем R^4 = метил, этил или изопропил и R^5 = метил или этил.

5. Алкинил-замещенная фенилуксусная кислота общей формулы (VII)



(VII)

причем X = метил, этил или циклопропил;

Y = метил или этил и

R¹ = метил, этил, изопропил или циклопропил,

причем исключают соединение 2,6-диметил-4-пропаргилфенилуксусную кислоту.

6. Гербицидная композиция для борьбы с сорными растениями и травами в культурах полезных растений, содержащая соединение общей формулы (I) по одному из пп.1-4 или его агрохимически приемлемую соль и агрохимически приемлемый наполнитель, разбавитель и/или растворитель.

7. Способ борьбы с нежелательным растительным покровом, причем соединение по одному из пп.1-4 наносят на растения, части растений, семена растений, с которыми необходимо бороться, или на площадь, на которой произрастают нежелательные растения.

8. Способ по п.7, причем нежелательный растительный покров выбирают из однодольных злаковых сорных растений.

9. Способ по п.7 или 8, причем борются с растительным покровом устойчивых трав в полезных растениях, и причем соединение по одному из пп.1-4 наносят в виде гербицидной композиции по п.6 на уничтожаемые сорняки.

10. Способ по п.9, причем полезные растения выбирают из пшеницы, ячменя, ржи, овса, риса, сахарной свеклы, сои, рапса, подсолнечника и кукурузы.

11. Применение соединений формулы (I) или их агрохимически приемлемых солей по пп.1-4 для борьбы с вредными растениями.

12. Применение по п.11 для борьбы с вредными растениями в культурах полезных растений.

13. Применение по п.12, отличающееся тем, что полезные растения являются трансгенными полезными растениями.

