

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091917** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.01.18

(51) Int. Cl. *C07D 221/20* (2006.01)
A01N 43/42 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2019.02.14

(54) ГЕРБИЦИДНЫЕ 3-АЗАСПИРО[5.5]УНДЕКАН-8,10-ДИОНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

(31) 1802558.5

(32) 2018.02.16

(33) GB

(86) PCT/EP2019/053741

(87) WO 2019/158666 2019.08.22

(71) Заявитель:
ЗИНГЕНТА ПАРТИСИПЕЙШНС АГ
(CH)

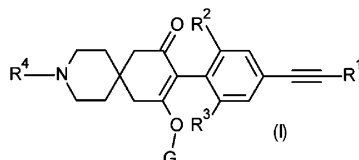
(72) Изобретатель:

Хеннеси Алан Джозеф, Джонс
Элизабет Перл, Хатису Сюдзи,
Уиллетс Найджел Джеймс, Дейл
Сюзанна, Грегори Александер
Уильям, Холсби Айан Томас Тинмут,
Бхоноах Юнас, Комас-Барсело Жулия
(GB)

(74) Представитель:

Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к соединениям формулы (I)



где R^1 , R^2 , R^3 , R^4 и G определены в данном документе. Настоящее изобретение дополнительно относится к гербицидным композициям, которые содержат соединение формулы (I), к их применению для контроля сорняков, в частности, в сельскохозяйственных культурах полезных растений.

A1

202091917

202091917

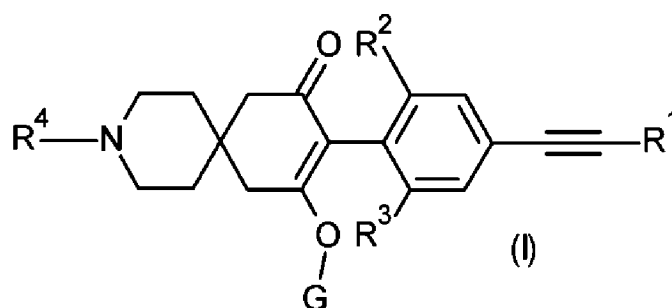
A1

ГЕРБИЦИДНЫЕ 3-АЗАСПИРО[5.5]УНДЕКАН-8,10-ДИОНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к новым гербицидным соединениям, к способам их получения, к гербицидным композициям, которые содержат новые соединения, и к их применению для контроля сорняков.

Гербицидные циклические дионовые соединения, замещенные фенилом, который имеет алкинил-содержащий заместитель, раскрыты, например, в WO 2014/096289 и WO 2015/197468. Настоящее изобретение относится к новым гербицидным циклогександионовым производным с улучшенными свойствами.

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением предусмотрено соединение формулы (I),



где

R^1 представляет собой метил;

R^2 представляет собой метил или метокси;

R^3 представляет собой метил или метокси;

R^4 выбран из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_4 алкила, C_1 - C_4 алкокси-, C_1 - C_4 галогеналкила, $-C(=O)C_1$ - C_4 алкила и $-C(=O)C_1$ - C_4 галогеналкила;

G выбран из группы, состоящей из водорода, $-(CH_2)_n-R^a$, $-C(O)-R^a$, $-C(O)-O-R^d$, $-C(O)-S-R^d$, $-C(O)NR^aR^a$, $-S(O)_2-C_1$ - C_8 алкила и C_1 - C_8 алкокси- C_1 - C_3 алкил-;

R^a независимо выбран из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_8 алкила, C_1 - C_3 галогеналкила, C_2 - C_8 алкенила, C_2 - C_8 алкинила, C_3 - C_6 циклоалкила и фенила;

R^d выбран из группы, состоящей из C_1 - C_8 алкила, C_1 - C_3 галогеналкила, C_2 - C_8 алкенила, C_2 - C_8 алкинила, C_3 - C_6 циклоалкила и фенила; и

$n = 0, 1$ или 2 ;

или его приемлемая с точки зрения сельского хозяйства соль.

Алкильные группы (например, C₁-C₆алкил) включают, например, метил (Me, CH₃), этил (Et, C₂H₅), *n*-пропил (*n*-Pr), изопропил (*i*-Pr), *n*-бутил (*n*-Bu), изобутил (*i*-Bu), *втор*-бутил (*s*-Bu) и *трет*-бутил (*t*-Bu).

5 Алкенильные и алкинильные фрагменты могут находиться в форме прямых или разветвленных цепей, и алкенильные фрагменты, если необходимо, могут находиться либо в (*E*)- либо в (*Z*)-конфигурации. Примеры представляют собой винил, аллил и пропаргил. Алкенильные и алкинильные фрагменты могут содержать одну или несколько двойных и/или тройных связей в любой комбинации.

10 Галоген (или галогено) охватывает фтор, хлор, бром или йод. То же самое, соответственно, применимо к галогену в контексте других определений, таких как галогеналкил.

Галогеналкильные группы (например, C₁-C₆галогеналкил) представляют собой, например, фторметил, дифторметил, трифторметил, хлорметил, дихлорметил, трихлорметил, 2,2,2-трифторэтил, 2-фторэтил, 2-хлорэтил, пентафторэтил, 1,1-дифтор-
15 2,2,2-трихлорэтил, 2,2,3,3-тетрафторэтил и 2,2,2-трихлорэтил, гептафтор-*n*-пропил и перфтор-*n*-гексил.

Алкоксигруппы (например, C₁-C₄алкокси-) представляют собой, например, метокси, этокси, пропокси, изопропокси, *n*-бутокси, изобутокси, *втор*-бутокси или *трет*-бутокси, предпочтительно метокси и этокси.

20 Алкоксиалкильные группы (например, C₁-C₈алкокси-C₁-C₃алкил-) включают, например, метоксиметил, метоксиэтил, этоксиметил, этоксиэтил, *n*-пропоксиметил, *n*-пропоксиэтил, изопропоксиметил или изопропоксиэтил.

Циклоалкильные группы (например, C₃-C₆циклоалкил-) включают, например, циклопропил (*c*-пропил, *c*-Pr), циклобутил (*c*-бутил, *c*-Bu), циклопентил (*c*-пентил) и
25 циклогексил (*c*-гексил) и могут быть замещенными или незамещенными, как указано.

Настоящее изобретение также относится к приемлемым с точки зрения сельского хозяйства солям соединений формулы (I). Такие соли включают соли, которые способны образовываться с аминами, основаниями щелочных металлов и щелочноземельных металлов или основаниями четвертичного аммония. Среди
30 гидроксидов щелочных металлов и щелочноземельных металлов в качестве солеобразователей особо следует отметить гидроксиды лития, натрия, калия, магния и кальция, а в особенности – гидроксиды натрия и калия. Соединения формулы (I) в соответствии с настоящим изобретением также включают гидраты, которые могут быть образованы в ходе солеобразования.

Примеры аминов, подходящих для образования солей аммония, включают аммиак, а также первичные, вторичные и третичные C_1 - C_{18} алкиламины, C_1 - C_4 гидроксиалкиламины и C_2 - C_4 алкоксиалкиламины, например, метиламин, этиламин, *n*-пропиламин, изопропиламин, четыре изомера бутиламина, *n*-амиламин, изоамиламин, 5 гексиламин, гептиламин, октиламин, нониламин, дециламин, пентадециламин, гексадециламин, гептадециламин, октадециламин, метилэтиламин, метилизопропиламин, метилгексиламин, метилнониламин, метилпентадециламин, метилоктадециламин, этилбутиламин, этилгептиламин, этилоктиламин, гексилгептиламин, гексилоктиламин, диметиламин, диэтиламин, ди-*n*-пропиламин, 10 диизопропиламин, ди-*n*-бутиламин, ди-*n*-амиламин, диизоамиламин, дигексиламин, дигептиламин, диоктиламин, этаноламин, *n*-пропаноламин, изопропаноламин, *N,N*-диэтанолламин, *N*-этилпропаноламин, *N*-бутилэтанолламин, аллиламин, *n*-бут-2-ениламин, *n*-пент-2-ениламин, 2,3-диметилбут-2-ениламин, дибут-2-ениламин, *n*-гекс-2-ениламин, пропилендиамин, триметиламин, триэтиламин, три-*n*-пропиламин, 15 триизопропиламин, три-*n*-бутиламин, триизобутиламин, три-*втор*-бутиламин, три-*n*-амиламин, метоксиэтиламин и этоксиэтиламин; гетероциклические амины, например, пиридин, хинолин, изохинолин, морфолин, пиперидин, пирролидин, индолин, хинуклидин и азепин; первичные ариламины, например анилины, метоксианилины, этоксианилины, *о*-, *м*- и *п*-толуидины, фенилендиамины, бензидины, нафтиламины и *о*-, 20 *м*- и *п*-хлоранилины; но особенно триэтиламин, изопропиламин и диизопропиламин.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения R^2 представляет собой метил.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения R^3 представляет собой метил.

25 В другом варианте осуществления настоящего изобретения R^3 представляет собой метокси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения R^2 представляет собой метил, и R^3 представляет собой метил.

30 В одном варианте осуществления настоящего изобретения R^2 представляет собой метил, и R^3 представляет собой метокси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения R^2 представляет собой метокси, и R^3 представляет собой метокси.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения R^4 представляет собой C_1 - C_2 алкокси- (например, метокси или этокси).

В другом варианте осуществления настоящего изобретения R^4 представляет собой $-C(=O)C_1-C_3$ алкил (например, $-C(=O)$ метил, $-C(=O)$ этил, $-C(=O)$ изопропил).

В другом варианте осуществления настоящего изобретения R^4 представляет собой $-C(=O)C_1-C_3$ галогеналкил, более предпочтительно $-C(=O)C_1-C_2$ фторалкил (например $-C(=O)CH_2F$, $-C(=O)CHF_2$, $-C(=O)CF_3$).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения G выбран из группы, состоящей из водорода, C_1-C_8 алкила (например, метила, этила, *n*-пропила, изопропила, *n*-бутила, *трет*-бутила, C_2-C_8 алкенила (например, винила), C_2-C_8 алкинила (например, пропаргила), $-C(O)C_1-C_8$ алкила (более предпочтительно $-C(O)C_1-C_6$ алкила, например, $-C(O)$ изопропила и $-C(O)$ *трет*-бутила) и $-C(O)-O-C_1-C_8$ алкила (более предпочтительно $-C(O)-O-C_1-C_6$ алкила, например, $-C(O)-O$ -метила). В предпочтительном варианте осуществления G представляет собой водород.

В зависимости от природы заместителей соединения формулы (I) могут существовать в различных изомерных формах. Если G представляет собой, например, водород, соединения формулы (I) могут существовать в различных таутомерных формах.

Настоящее изобретение охватывает все такие изомеры и таутомеры и их смеси во всех количественных соотношениях. Кроме того, если заместители содержат двойные связи, то могут существовать *цис*- и *транс*-изомеры. Эти изомеры также находятся в пределах объема заявленных соединений формулы (I). Соединения формулы (I) могут содержать асимметричные центры и могут быть представлены в виде одного энантиомера, пар энантиомеров в любой пропорции или, при наличии более одного асимметричного центра, содержать диастереоизомеры во всех возможных соотношениях. Как правило, один из энантиомеров характеризуется повышенной биологической активностью по сравнению с другими вариантами.

Соединения формулы (I) согласно настоящему изобретению можно применять сами по себе в качестве гербицидов, но обычно их составляют в гербицидные композиции с применением вспомогательных средств для составления, таких как носители, растворители и поверхностно-активные средства (SFA). Таким образом, настоящее изобретение дополнительно предусматривает гербицидную композицию, содержащую гербицидное соединение по любому из пунктов формулы изобретения и приемлемое с точки зрения сельского хозяйства вспомогательное средство для составления. Композиция может быть представлена в форме концентратов, которые разбавляют перед применением, хотя также можно получать готовые к применению

композиции. Конечное разбавление обычно выполняют с использованием воды, но также его можно выполнять с использованием вместо воды или в дополнение к воде, например, жидких удобрений, питательных микроэлементов, биологических организмов, масла или растворителей.

5 Гербицидные композиции, как правило, содержат от 0,1 до 99% по весу, в частности от 0,1 до 95% по весу соединений формулы (I) и от 1 до 99,9% по весу вспомогательного средства для составления, которое предпочтительно включает от 0 до 25% по весу поверхностно-активного вещества.

10 Композиции можно выбрать из множества типов составов, многие из которых известны из Руководства по разработке и применению спецификаций FAO по препаратам для защиты растений (Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999). Таковые включают распыляемые порошки (DP), растворимые порошки (SP), водорастворимые гранулы (SG), диспергируемые в воде гранулы (WG), смачиваемые порошки (WP), гранулы (GR) (с
15 медленным или быстрым высвобождением), растворимые концентраты (SL), смешиваемые с маслом жидкости (OL), жидкости, применяемые в сверхнизком объеме (UL), эмульгируемые концентраты (EC), диспергируемые концентраты (DC), эмульсии (как типа "масло в воде" (EW), так и типа "вода в масле" (EO)), микроэмульсии (ME), суспензионные концентраты (SC), аэрозоли, капсульные суспензии (CS) и составы для
20 обработки семян. Выбранный тип состава в любом случае будет зависеть от конкретного предусматриваемого назначения, а также физических, химических и биологических свойств соединения формулы (I).

Распыляемые порошки (DP) можно получать посредством смешивания соединения формулы (I) с одним или несколькими твердыми разбавителями (например,
25 природными глинами, каолином, пиррофиллитом, бентонитом, глиноземом, монтмориллонитом, кизельгуром, мелом, диатомовыми землями, фосфатами кальция, карбонатами кальция и магния, серой, известью, тонкодисперсными порошками, тальком и другими органическими и неорганическими твердыми носителями) и механического измельчения смеси в мелкий порошок.

30 Растворимые порошки (SP) можно получать путем смешивания соединения формулы (I) с одной или несколькими растворимыми в воде неорганическими солями (такими как бикарбонат натрия, карбонат натрия или сульфат магния) или с одним или несколькими растворимыми в воде органическими твердыми веществами (такими как полисахарид) и необязательно с одним или несколькими смачивающими средствами,

одним или несколькими диспергирующими средствами или смесью указанных средств для улучшения диспергируемости/растворимости в воде. Затем смесь измельчают до мелкодисперсного порошка. Подобные композиции можно также гранулировать с образованием водорастворимых гранул (SG).

5 Смачиваемые порошки (WP) можно получать посредством смешивания соединения формулы (I) с одним или несколькими твердыми разбавителями или носителями, одним или несколькими смачивающими средствами и предпочтительно одним или несколькими диспергирующими средствами, а также необязательно с одним или несколькими суспендирующими средствами для облегчения диспергирования в
10 жидкостях. Затем смесь измельчают до мелкодисперсного порошка. Подобные композиции также можно гранулировать с образованием диспергируемых в воде гранул (WG).

Гранулы (GR) могут быть образованы либо посредством гранулирования смеси соединения формулы (I) и одного или нескольких порошкообразных твердых
15 разбавителей или носителей, либо из предварительно образованных пустых гранул посредством абсорбции соединения формулы (I) (или его раствора в подходящем средстве) в пористом гранулированном материале (таком как пемза, аттапульгитовые глины, фуллерова земля, кизельгур, диатомовые земли или измельченные кукурузные початки) или посредством адсорбции соединения формулы (I) (или его раствора в
20 подходящем средстве) на твердом зернистом материале (таком как пески, силикаты, минеральные карбонаты, сульфаты или фосфаты) и высушивания в случае необходимости. Средства, которые обычно применяют для облегчения абсорбции или адсорбции, включают растворители (такие как алифатические и ароматические нефтяные растворители, спирты, простые эфиры, кетоны и сложные эфиры) и средства,
25 способствующие прилипанию (такие как поливинилацетаты, поливиниловые спирты, декстрины, сахара и растительные масла). В гранулы также можно включать одну или несколько других добавок (например, эмульгирующее средство, смачивающее средство или диспергирующее средство).

Диспергируемые концентраты (DC) можно получать посредством растворения
30 соединения формулы (I) в воде или органическом растворителе, таком как кетон, спирт или гликолевый эфир. Данные растворы могут содержать поверхностно-активное средство (например, для улучшения разбавления водой или предотвращения кристаллизации в резервуаре опрыскивателя).

Эмульгируемые концентраты (ЕС) или эмульсии типа "масло в воде" (EW) можно получать посредством растворения соединения формулы (I) в органическом растворителе (необязательно содержащем одно или несколько смачивающих средств, одно или несколько эмульгирующих средств или смесь указанных средств).

5 Подходящие органические растворители для применения в ЕС включают ароматические углеводороды (такие как алкилбензолы или алкилнафталины, например, SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 и SOLVESSO 200; причем SOLVESSO является зарегистрированной торговой маркой), кетоны (такие как циклогексанон или метилциклогексанон) и спирты (такие как бензиловый спирт, фурфуроловый спирт или
10 бутанол), N-алкилпирролидоны (такие как N-метилпирролидон или N-октилпирролидон), диметилами́ды жирных кислот (такие как диметиламид C₈-C₁₀жирной кислоты) и хлорированные углеводороды. ЕС-продукт может самопроизвольно образовывать эмульсию при добавлении в воду с получением эмульсии, обладающей достаточной стабильностью, что позволяет наносить ее
15 распылением с помощью соответствующего оборудования.

Получение EW включает получение соединения формулы (I) либо в виде жидкости (если оно не является жидкостью при комнатной температуре, его можно расплавить при допустимой температуре, как правило, ниже 70°C), либо в растворе (посредством растворения его в соответствующем растворителе), а затем
20 эмульгирование полученной жидкости или раствора в воде, содержащей одно или несколько SFA, с высоким усилием сдвига с получением эмульсии. Подходящие растворители для применения в EW включают растительные масла, хлорированные углеводороды (такие как хлорбензолы), ароматические растворители (такие как алкилбензолы или алкилнафталины) и другие соответствующие органические
25 растворители, которые характеризуются низкой растворимостью в воде.

Микроэмульсии (ME) можно получать путем смешивания воды со смесью одного или нескольких растворителей с одним или несколькими SFA с самопроизвольным образованием термодинамически стабильного изотропного жидкого состава. Соединение формулы (I) изначально присутствует либо в воде, либо в смеси
30 растворитель/SFA. Подходящие растворители для применения в ME включают растворители, описанные в данном документе выше для применения в ЕС или в EW. ME может представлять собой систему либо типа "масло в воде", либо типа "вода в масле" (при этом система может быть определена посредством измерений электрической проводимости) и может быть подходящей для смешивания

водорастворимых и маслорастворимых пестицидов в этом же составе. МЕ является подходящей для разбавления в воде, при этом она либо остается в виде микроэмульсии, либо образует обычную эмульсию типа "масло в воде".

5 Суспензионные концентраты (SC) могут содержать водные или неводные суспензии мелкоизмельченных нерастворимых твердых частиц соединения формулы (I). SC можно получать посредством размалывания в шаровой или бисерной мельнице твердого соединения формулы (I) в подходящей среде, необязательно с одним или несколькими диспергирующими средствами, с получением тонкодисперсной суспензии соединения. В композицию можно включать одно или несколько смачивающих средств, 10 а также можно включать суспендирующее средство для снижения скорости оседания частиц. Альтернативно соединение формулы (I) можно подвергать сухому помолу и добавлять в воду, содержащую средства, описанные в данном документе выше, с получением требуемого конечного продукта.

15 Аэрозольные составы содержат соединение формулы (I) и подходящий газ-вытеснитель (например, *n*-бутан). Соединение формулы (I) также можно растворять или диспергировать в подходящей среде (например, в воде или в смешивающейся с водой жидкости, такой как *n*-пропанол) с получением композиций, предназначенных для применения в не находящихся под давлением насосах для опрыскивания с ручным управлением.

20 Капсульные суспензии (CS) можно получать аналогично получению составов EW, но с дополнительной стадией полимеризации с получением водной дисперсии капель масла, в которой каждая капля масла инкапсулируется полимерной оболочкой и содержит соединение формулы (I) и необязательно его носитель или разбавитель. Полимерную оболочку можно получать либо с помощью осуществления реакции 25 межфазной поликонденсации, либо с помощью процедуры коацервации. Композиции могут обеспечивать контролируемое высвобождение соединения формулы (I), и их можно применять для обработки семян. Соединение формулы (I) также может быть составлено в биоразлагаемой полимерной матрице с обеспечением медленного контролируемого высвобождения соединения.

30 Композиция может включать одну или несколько добавок для улучшения биологического действия композиции, например, посредством улучшения смачивания, удержания на поверхностях или распределения по поверхностям; устойчивости к смыванию дождем с обработанных поверхностей или же поглощения или подвижности соединения формулы (I). Такие добавки включают поверхностно-активные средства

(SFA), добавки для опрыскивания на основе масел, например, определенных минеральных масел или природных растительных масел (таких как соевое и рапсовое масло), и их смеси с другими вспомогательными средствами, усиливающими биологическое действие (ингредиентами, которые могут способствовать действию соединения формулы (I) или модифицировать это действие).

Смачивающие средства, диспергирующие средства и эмульгирующие средства могут представлять собой SFA катионного, анионного, амфотерного или неионного типа.

Подходящие SFA катионного типа включают соединения четвертичного аммония (например, бромид цетилтриметиламмония), имидазолины и соли аминов.

Подходящие анионные SFA включают соли щелочных металлов и жирных кислот, соли алифатических сложных моноэфиров серной кислоты (например, лаурилсульфат натрия), соли сульфонированных ароматических соединений (например, додецилбензолсульфонат натрия, додецилбензолсульфонат кальция, бутилнафталинсульфонат и смеси диизопропил- и триизопропилнафталинсульфонатов натрия), эфирсульфаты, эфирсульфаты спиртов (например, лаурет-3-сульфат натрия), эфиркарбоксилаты (например, лаурет-3-карбоксилат натрия), сложные эфиры фосфорной кислоты (продукты реакции между одним или несколькими жирными спиртами и фосфорной кислотой (преимущественно сложные моноэфиры) или пентаоксидом фосфора (преимущественно сложные диэфиры), например, при реакции между лауриловым спиртом и тетрафосфорной кислотой; дополнительно эти продукты могут быть этоксилированы), сульфосукцинаматы, парафин- или олефинсульфонаты, таураты и лигносульфонаты.

Подходящие SFA амфотерного типа включают бетаины, пропионаты и глицинаты.

Подходящие SFA неионогенного типа включают продукты конденсации алкиленоксидов, таких как этиленоксид, пропиленоксид, бутиленоксид или их смеси, с жирными спиртами (такими как олеиловый спирт или цетиловый спирт) или с алкилфенолами (такими как октилфенол, нонилфенол или октилкрезол); неполные сложные эфиры, полученные из длинноцепочечных жирных кислот или ангидридов гексита; продукты конденсации указанных неполных сложных эфиров с этиленоксидом; блок-сополимеры (содержащие этиленоксид и пропиленоксид); алканоламиды; сложные эфиры с простой структурой (например, сложные эфиры жирной кислоты и полиэтиленгликоля); аминоксиды (например, лаурилдиметиламиноксид); и лецитины.

Подходящие суспендирующие средства включают гидрофильные коллоиды (такие как полисахариды, поливинилпирролидон или натрий-карбоксиметилцеллюлоза) и набухающие глины (такие как бентонит или аттапульгит).

Композиция по настоящему изобретению может дополнительно содержать по меньшей мере один дополнительный пестицид. Например, соединения согласно настоящему изобретению также можно применять в комбинации с другими гербицидами или регуляторами роста растений. В предпочтительном варианте осуществления дополнительным пестицидом является гербицид и/или антидот гербицида. Примеры таких смесей (в которых "I" представляет собой соединение формулы (I)) представляют собой: I + ацетохлор, I + ацифлуорфен, I + ацифлуорфен-натрий, I + аклонифен, I + акролеин, I + алахлор, I + аллоксидим, I + аметрин, I + амикарбазон, I + амидосульфурон, I + аминопиралид, I + амитрол, I + анилофос, I + асулам, I + атразин, I + азафенидин, I + азимсульфурон, I + ВСРС, I + бефлубутамид, I + беназолин, I + бенкарбазон, I + бенфлуралин, I + бенфуресат, I + бенсульфурон, I + бенсульфурон-метил, I + бенсулид, I + бентазон, I + бензфендизон, I + бензобициклон, I + бензофенап, I + бициклопирон, I + бифенокс, I + биланафос, I + биспирибак, I + биспирибак-натрий, I + буру, I + бромацил, I + бромобутид, I + бромоксинил, I + бутахлор, I + бутамифос, I + бутралин, I + бутроксидим, I + бутилат, I + какодиловую кислоту, I + хлорат кальция, I + кафенстрол, I + карбетамид, I + карфентразон, I + карфентразон-этил, I + хлорфлуренол, I + хлорфлуренол-метил, I + хлоридазон, I + хлоримурон, I + хлоримурон-этил, I + хлоруксусную кислоту, I + хлоротолурон, I + хлорпрофам, I + хлорсульфурон, I + хлортал, I + хлортал-диметил, I + цинидон-этил, I + цинметилин, I + циносульфурон, I + цисанилид, I + клетодим, I + клодинафоп, I + клодинафоп-пропаргил, I + кломазон, I + кломепроп, I + клопиралид, I + клорансулам, I + клорансулам-метил, I + цианазин, I + циклоат, I + циклопиранил, I + циклосульфамурон, I + циклоксидим, I + цигалофоп, I + цигалофоп-бутил, I + 2,4-D, I + даимурон, I + далапон, I + дазомет, I + 2,4-DB, I + I + десмедифам, I + дикамбу, I + дихлобенил, I + дихлорпроп, I + дихлорпроп-Р, I + диклофоп, I + диклофоп-метил, I + диклосулам, I + дифензокват, I + дифензокват метилсульфат, I + дифлуфеникан, I + дифлуфензопир, I + димефурон, I + димепиперат, I + диметахлор, I + диметаметрин, I + диметенамид, I + диметенамид-Р, I + диметипин, I + диметиларсиновую кислоту, I + динитрамин, I + динотерб, I + дифенамид, I + дипропетрин, I + дикват, I + дикват дибромид, I + дитиопир, I + диурон, I + эндотал, I + ЕРТС, I + эспрокарб, I + эталфлуралин, I + этаметсульфурон, I + этаметсульфурон-метил, I + этефон, I +

этофумезат, I + этоксифен, I + этокисульфурон, I + этобензанид, I + феноксапроп-Р, I +
 феноксапроп-Р-этил, I + фенквинотрион, I + фентразамид, I + сульфат железа, I +
 флампроп-М, I + флазасульфурон, I + флорпирауксифен, I + флорасулам, I + флуазифоп,
 I + флуазифоп-бутил, I + флуазифоп-Р, I + флуазифоп-Р-бутил, I + флуазолат, I +
 5 флукарбазон, I + флукарбазон-натрий, I + флусетосульфурон, I + флухлоралин, I +
 флуфенацет, I + флуфенпир, I + флуфенпир-этил, I + флуметралин, I + флуметсулам, I +
 флумиклорак, I + флумиклорак-пентил, I + флумиоксазин, I + флумипропин, I +
 флуометурон, I + флуорогликофен, I + флуорогликофен-этил, I + флуоксапроп, I +
 флупоксам, I + флупропацил, I + флупропанат, I + флупирсульфурон, I +
 10 флупирсульфурон-метил-натрий, I + флуренол, I + флуридон, I + флурохлоридон, I +
 флуорокспир, I + флуртамон, I + флутиацет, I + флутиацет-метил, I + фомесафен, I +
 форамсульфурон, I + фосамин, I + глюфосинат, I + глюфосинат-аммоний, I + глифосат,
 I + галауксифен, I + галосульфурон, I + галосульфурон-метил, I + галоксифоп, I +
 галоксифоп-Р, I + гексазинон, I + имазаметабенз, I + имазаметабенз-метил, I +
 15 имазамокс, I + имазапик, I + имазапир, I + имазаквин, I + имазетапир, I +
 имазосульфурон, I + инданофан, I + индазифлам, I + йодметан, I + йодосульфурон, I +
 йодосульфурон-метил-натрий, I + иоксинил, I + изопротурон, I + изоурон, I + изоксабен,
 I + изоксахлортол, I + изоксафлютол, I + изоксапирифоп, I + карбутилат, I + лактофен, I
 + ленацил, I + линурон, I + мекопроп, I + мекопроп-Р, I + мефенацет, I + мефлуидид, I +
 20 мезосульфурон, I + мезосульфурон-метил, I + мезотрион, I + метам, I + метамифоп, I +
 метамитрон, I + метазахлор, I + метабензтиазурон, I + метазол, I + метиларсоновую
 кислоту, I + метилдимрон, I + метилизотиоцианат, I + метолахлор, I + S-метолахлор, I +
 метосулам, I + метоксурон, I + метрибузин, I + метсульфурон, I + метсульфурон-метил,
 I + молинат, I + монолинурон, I + напроанилид, I + напропамид, I + напропамид-М, I +
 25 напталам, I + небурон, I + никосульфурон, I + н-метилглифосат, I + нонановую кислоту,
 I + норфлуразон, I + олеиновую кислоту (жирные кислоты), I + орбенкарб, I +
 ортосульфамурон, I + оризалин, I + оксадиаргил, I + оксадиазон, I + оксасульфурон, I +
 оксазикломефон, I + оксифлуорфен, I + паракват, I + паракват дихлорид, I + пебулат, I +
 пендиметалин, I + пеноксулам, I + пентахлорфенол, I + пентанохлор, I + пентоксазон, I
 30 + петоксамид, I + фенмедифам, I + пихлорам, I + пиколинафен, I + пиноксаден, I +
 пиперофос, I + претилахлор, I + примисульфурон, I + примисульфурон-метил, I +
 продиамин, I + профоксидим, I + прогексадион-кальций, I + прометон, I + прометрин, I
 + пропахлор, I + пропанил, I + пропаквизафоп, I + пропазин, I + профам, I +
 пропизохлор, I + пропоксикарбазон, I + пропоксикарбазон-натрий, I + пропизамид, I +

просульфокарб, I + просульфурон, I + пираклонил, I + пирафлуфен, I + пирафлуфен-
 этил, I + пирасульфотол, I + пиразолинат, I + пиразосульфурон, I + пиразосульфурон-
 этил, I + пиразоксифен, I + пирибензоксим, I + пирибутикарб, I + пиридафол, I +
 пиридат, I + пирифталид, I + пириминобак, I + пириминобак-метил, I + пиримисульфан,
 5 I + пиритиобак, I + пиритиобак-натрий, I + пироксасульфон, I + пироксулам, I +
 квинклорак, I + квинмерак, I + квинокламин, I + квизалофоп, I + квизалофоп-Р, I +
 римсульфурон, I + сафлуфенацил, I + сетоксидим, I + сидурон, I + симазин, I +
 симетрин, I + хлорат натрия, I + сулькотрион, I + сульфентразон, I + сульфометурон, I +
 сульфометурон-метил, I + сульфосат, I + сульфосульфурон, I + серную кислоту, I +
 10 тебутиурон, I + тефурилтрион, I + темботрион, I + тепралоксидим, I + тербацил, I +
 тербуметон, I + тербутилазин, I + тербутрин, I + тенилхлор, I + тиазопир, I +
 тифенсульфурон, I + тиенкарбазон, I + тифенсульфурон-метил, I + тиобенкарб, I +
 толпиралат, I + топрамезон, I + тралкоксидим, I + триаллат, I + триасульфурон, I +
 триазифлам, I + трибенурон, I + трибенурон-метил, I + трихлопир, I + триэтазин, I +
 15 трифлорисульфурон, I + трифлорисульфурон-натрий, I + трифлудимоксазин, I +
 трифлуралин, I + трифлусульфурон, I + трифлусульфурон-метил, I +
 тригидрокситриазин, I + тринексапак-этил, I + тритосульфурон, I + сложный этиловый
 эфир [3-[2-хлор-4-фтор-5-(1-метил-6-трифторметил-2,4-диоксо-1,2,3,4-
 тетрагидропиримидин-3-ил)фенокси]-2-пиридилокси]уксусной кислоты (CAS RN
 20 353292-31-6). Соединения по настоящему изобретению можно также комбинировать с
 гербицидными соединениями, раскрытыми в WO 06/024820 и/или WO 07/096576.

Смешиваемые компоненты для соединения формулы (I) также могут находиться
 в форме сложных эфиров или солей, как упоминается, например, в The Pesticide Manual,
 Sixteenth Edition, British Crop Protection Council, 2012.

25 Соединение формулы (I) также можно применять в смесях с другими
 агрохимическими средствами, такими как фунгициды, нематоциды или инсектициды,
 примеры которых приведены в The Pesticide Manual.

Соотношение в смеси соединения формулы (I) и смешиваемого компонента
 предпочтительно составляет от 1: 100 до 1000:1.

30 Смеси преимущественно можно применять в упомянутых выше составах (в
 случае чего "активный ингредиент" относится к соответствующей смеси соединения
 формулы (I) со смешиваемым компонентом).

Соединения формулы (I) в соответствии с настоящим изобретением можно
 также применять в комбинации с одним или несколькими антидотами. Аналогично

смеси соединения формулы (I) согласно настоящему изобретению с одним или несколькими дополнительными гербицидами также можно применять в комбинации с одним или несколькими антидотами. Антидотами могут быть AD 67 (MON 4660), беноксакор, клоквинтосет-мексил, ципросульфамид (CAS RN 221667-31-8), дихлормид, 5 фенхлоразол-этил, фенклорим, флуксофеним, фурилазол и соответствующий R-изомер, изоксацифен-этил, мефенпир-диэтил, оксабетринил, N-изопропил-4-(2-метоксибензоилсульфамоил)бензамид (CAS RN 221668-34-4). Другие возможные варианты включают соединения-антидоты, раскрытые, например, в EP0365484, например, N-(2-метоксибензоил)-4-[(метиламинокарбонил)амино]бензолсульфонамид. 10 Особенно предпочтительными являются смеси соединения формулы (I) с ципросульфамидом, изоксацифен-этилом, клоквинтосет-мексилом и/или N-(2-метоксибензоил)-4-[(метил-аминокарбонил)амино]бензолсульфонамидом.

Антидоты для соединения формулы (I) также могут находиться в форме сложных эфиров или солей, как упоминается, например, в The Pesticide Manual, 16th 15 Edition (BCPC), 2012. Ссылка на клоквинтосет-мексил также относится к его соли с литием, натрием, калием, кальцием, магнием, алюминием, железом, аммонием, четвертичным аммонием, сульфонием или фосфонием, как раскрыто в WO 02/34048, а ссылка на фенхлоразол-этил также относится к фенхлоразолу и т. д.

Предпочтительно соотношение в смеси соединения формулы (I) и антидота 20 составляет от 100:1 до 1:10, в частности от 20:1 до 1:1.

Смеси преимущественно можно применять в вышеупомянутых составах (в случае чего выражение "активный ингредиент" относится к соответствующей смеси соединения формулы (I) с антидотом).

Кроме того, настоящее изобретение дополнительно предусматривает способ 25 контроля сорняков в месте произрастания культурных растений и сорняков, при этом способ включает применение по отношению к месту произрастания достаточного для контроля сорняков количества композиции в соответствии с настоящим изобретением. "Контроль" означает уничтожение, уменьшение или замедление роста или предупреждение или уменьшение прорастания. Обычно растениями, подлежащими 30 контролю, являются нежелательные растения (сорняки). "Место произрастания" означает территорию, на которой растения произрастают или будут произрастать.

Нормы применения соединений формулы (I) могут варьировать в широких пределах и зависят от характера почвы, способа применения (до или после появления всходов; протравливание семян; внесение в борозду для семян; применение при

беспашотной обработке и т. д.), культурного растения, сорняка(-ов), который(-е) подлежит(-ат) контролю, преобладающих климатических условий и других факторов, определяемых способом применения, временем применения и целевой сельскохозяйственной культурой. Соединения формулы (I) в соответствии с настоящим изобретением, как правило, применяют при норме от 10 до 2000 г/га, в частности от 50 до 1000 г/га.

Применение обычно осуществляют посредством распыления композиции, как правило, с помощью установленного на тракторе опрыскивателя для больших площадей, но также можно применять и другие способы, такие как опыление (для порошков), капельный полив или орошение.

Полезные растения, по отношению к которым можно применять композицию в соответствии с настоящим изобретением, включают сельскохозяйственные культуры, такие как зерновые, например, ячмень и пшеница, хлопчатник, масличный рапс, подсолнечник, маис, рис, разновидности сои, сахарная свекла, сахарный тростник и дерновой покров.

Культурные растения могут также включать деревья, такие как плодовые деревья, пальмовые деревья, кокосовые пальмы или другие орехоплодные культуры. Также включены вьющиеся растения, такие как виноград, плодовые кустарники, плодовые растения и овощные культуры.

Следует понимать, что сельскохозяйственные культуры также включают такие сельскохозяйственные культуры, которым придали толерантность к гербицидам или классам гербицидов (например, ALS-, GS-, EPSPS-, PPO-, ACCаза- и HPPD-ингибиторы) с помощью традиционных способов селекции или с помощью генетической инженерии. Примером сельскохозяйственной культуры, которой придали толерантность к имидазолинонам, например имазамоксу, с помощью традиционных способов селекции, является сурепица (канола) Clearfield®. Примеры сельскохозяйственных культур, которым придали толерантность к гербицидам с помощью способов генной инженерии, включают, например, устойчивые к глифосату и глюфосинату сорта маиса, коммерчески доступные под товарными знаками RoundupReady® и LibertyLink®.

Под сельскохозяйственными культурами также следует понимать те, которым с помощью способов генетической инженерии была придана устойчивость к вредоносным насекомым, например, Bt-маис (устойчивый к мотыльку кукурузному), Bt-хлопчатник (устойчивый к долгоносику хлопковому), а также разновидности Bt-картофеля (устойчивые к колорадскому жуку). Примерами Bt-маиса являются гибриды

маиса Bt 176 NK® (Syngenta Seeds). Токсин Bt представляет собой белок, который в природе образуют почвенные бактерии *Bacillus thuringiensis*. Примеры токсинов или трансгенных растений, способных синтезировать такие токсины, описаны в EP-A-451878, EP-A-374753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 и EP-A-427529.

- 5 Примерами трансгенных растений, содержащих один или несколько генов, кодирующих устойчивость к насекомым, и экспрессирующих один или несколько токсинов, являются KnockOut® (маис), Yield Gard® (маис), NuCOTIN33B® (хлопчатник), Bollgard® (хлопчатник), NewLeaf® (разновидности картофеля), NatureGard® и Protexcta®. Растительные культуры или их семенной материал могут
10 быть устойчивыми к гербицидам и в то же время устойчивыми к поеданию насекомыми (трансгенные объекты с "пакетированными" генами). Например, семя может обладать способностью экспрессировать инсектицидный белок Cry3, в то же время будучи толерантным к глифосату.

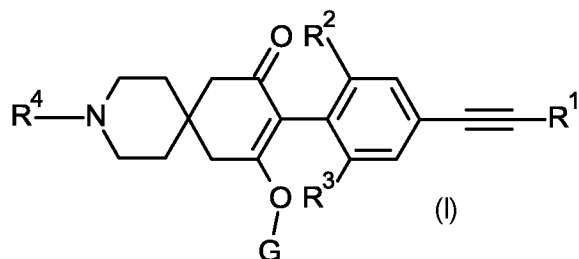
- Также следует понимать, что сельскохозяйственные культуры включают те,
15 которые получены традиционными способами селекции или генетической инженерии и обладают так называемыми привнесенными признаками (например, улучшенной стабильностью при хранении, более высокой питательной ценностью и улучшенным вкусом).

- Другие полезные растения включают газонную траву, например, на гольф-
20 площадках, лужайках, в парках и на обочинах дороги или коммерчески выращиваемую для газона, и декоративные растения, такие как цветы или кустарники.

- Композиции можно применять для контроля нежелательных растений (обобщенно "сорняков"). Сорняки, подлежащие контролю, могут представлять собой как виды однодольных растений, например, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Avena*, *Brachiaria*,
25 *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Lolium*, *Monochoria*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria* и *Sorghum*, так и виды двудольных растений, например, *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Conyza*, *Galium*, *Ipomoea*, *Nasturtium*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Veronica*, *Viola* и *Xanthium*. Было показано, что соединения по настоящему изобретению характеризуются особенно
30 хорошей активностью в отношении некоторых видов травянистых сорняков, в частности, *Lolium Perenne*. Сорняки также могут включать растения, которые можно считать культурными растениями, но которые произрастают за пределами посевной площади ("беглецы"), или которые произрастают из семян, оставшихся от предыдущего

посева другой сельскохозяйственной культуры ("растения-самосевы"). Такие растения-самосевы или беглецы могут быть толерантными к некоторым другим гербицидам.

Соединения по настоящему изобретению можно получать в соответствии со следующими схемами.



5

Соединения формулы (I), где G является отличным от водорода, можно получать путем обработки соединения формулы (I), где G представляет собой водород, реагентом G-Z, где G-Z представляет собой алкилирующее средство, такое как алкилгалогенид, ацилирующее средство, такое как хлорангидрид или ангидрид кислоты, сульфонилирующее средство, такое как сульфонилхлорид, карбамилирующее средство, такое как карбамоилхлорид, или карбонизирующее средство, такое как хлорформат, с применением известных способов.

10

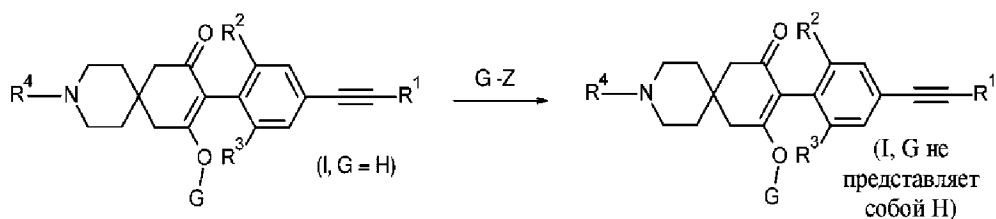
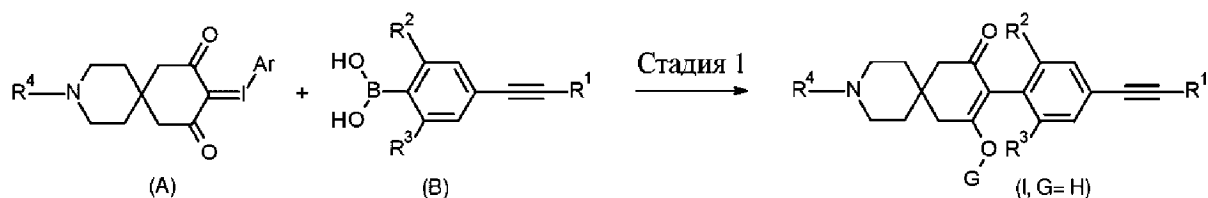


Схема 1

15

Соединения формулы (I) можно получать путем осуществления реакции илида йодония формулы (A), где Ar представляет собой необязательно замещенную фенильную группу, и арилбороновой кислоты формулы (B) в присутствии подходящего палладиевого катализатора, основания и в подходящем растворителе.



20

Схема 2

Подходящие палладиевые катализаторы, как правило, представляют собой комплексы палладия(II) или палладия(0), например дигалогениды палладия(II), ацетат палладия(II), сульфат палладия(II), дихлорид бис(трифенилфосфин)-палладия(II),

дихлорид бис(трициклопентилфосфин)палладия(II), дихлорид бис(трициклогексилфосфин)палладия(II), бис(дибензилиденацетон)палладий(0) или тетракис-(трифенилфосфин)палладий(0). Палладиевый катализатор также можно получать "*in situ*" из соединений палладия(II) или палладия(0) путем образования

5 комплекса с необходимыми лигандами, посредством, например, объединения соли палладия(II), которая подлежит связыванию в комплекс, например дихлорида палладия(II) (PdCl_2) или ацетата палладия(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), вместе с необходимым лигандом, например трифенилфосфином (PPh_3), трициклопентилфосфином, трициклогексилфосфином, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенилом или 2-

10 дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенилом, и выбранным растворителем, с соединением формулы (N), арилбороновой кислотой формулы (O) и основанием. Также подходящими являются бидентатные лиганды, например, 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен или 1,2-бис(дифенилфосфино)этан. Посредством нагревания реакционной среды комплекс палладия(II) или комплекс палладия(0),

15 необходимый для реакции сочетания C-C, образуется таким образом "*in situ*", а затем инициирует реакцию сочетания C-C.

Палладиевые катализаторы применяют в количестве от 0,001 до 50 мол. %, предпочтительно в количестве от 0,1 до 15 мол. %, в пересчете на соединение формулы (N). Реакция также может осуществляться в присутствии других добавок, таких как

20 соли тетракиламмония, например тетрабутиламмония бромид. Предпочтительно палладиевый катализатор представляет собой ацетат палладия, основание представляет собой гидроксид лития, и растворитель представляет собой водный 1,2-диметоксиэтан.

Соединение формулы (A) можно получать из 1,3-дионового соединения формулы (C) путем обработки реагентом на основе гипервалентного йода, таким как

25 (диацетокси)йодбензол или йодозилбензол, и основанием, таким как водный раствор карбоната натрия, гидроксида лития или гидроксида натрия, в растворителе, таком как вода или водный раствор спирта, такой как водный раствор этанола, с применением известных процедур.

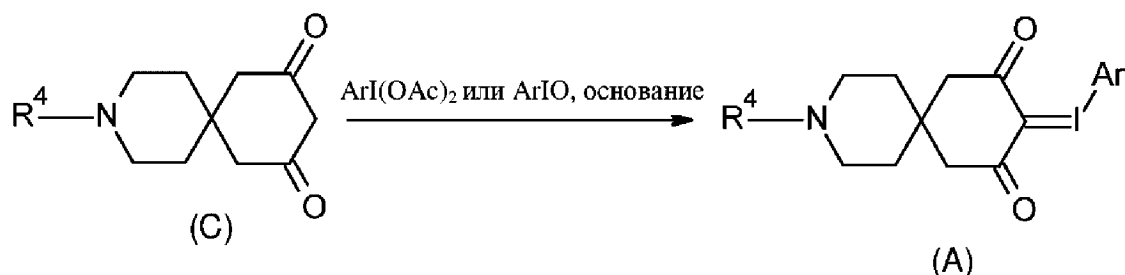


Схема 3

Альтернативно пропиновая группа может быть добавлена в последовательность синтеза позже путем пропинилирования с декарбоксилированием, такого как на стадии 2 ниже.

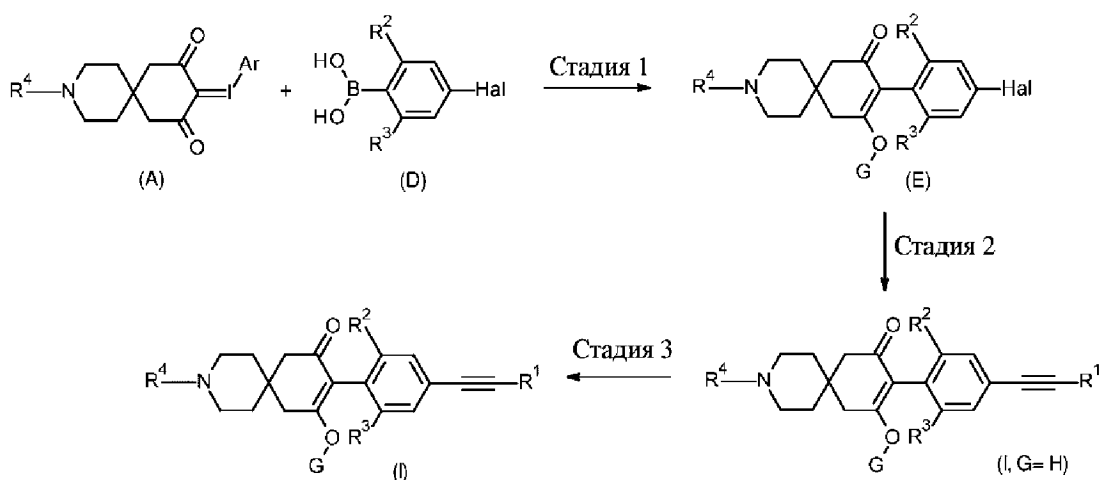


Схема 4

Бороновые кислоты могут быть получены с помощью способов, таких как на схеме 5 ниже. Например, соединение формулы (B) или (D) можно получать из арилгалогенида формулы (F) или (H) с помощью известных способов. Например, арилгалогенид формулы (F или H) может быть обработан галогенидом алкиллития или алкилмагния в подходящем растворителе, предпочтительно диэтиловом эфире или тетрагидрофуране, при температуре от -80°C до 30°C, и полученный реагент на основе арилмагния или ариллития можно затем вводить в реакцию с триалкилборатом (предпочтительно триметилборатом) с получением арилдиалкилбороната, который можно гидролизовать с получением бороновой кислоты формулы (B) или (D) в кислотных условиях.

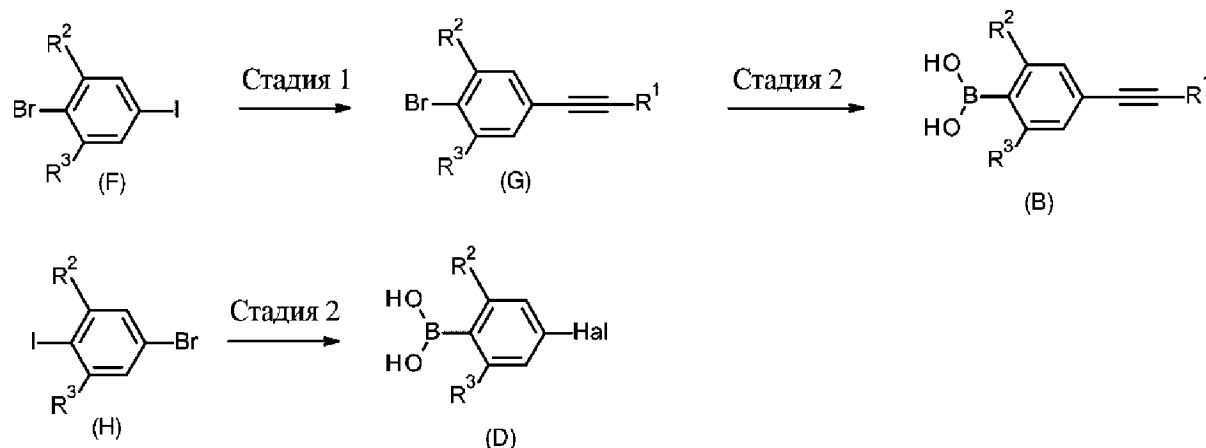


Схема 5

Соединения формулы (I) также можно получать с помощью реакции сочетания с Pb, как показано на схеме ниже, путем осуществления реакции соединения формулы (D) с образованием свинецорганического реагента формулы (J) и последующей реакции с 1,3-дионом (C) в условиях, описанных, например, в J. Pinhey, *Pure and Appl. Chem.*, (1996), 68 (4), 819 и в M. Moloney et al., *Tetrahedron Lett.*, (2002), 43, 3407. Подходящие триарилвисмутные соединения в условиях, описанных, например, в A. Yu. Fedorov *et al.*, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, (2005), 54 (11), 2602, и в P. Koech и M. Krische, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004), 126 (17), 5350 и ссылках в них, могут применяться в качестве сопутствующих процедур.

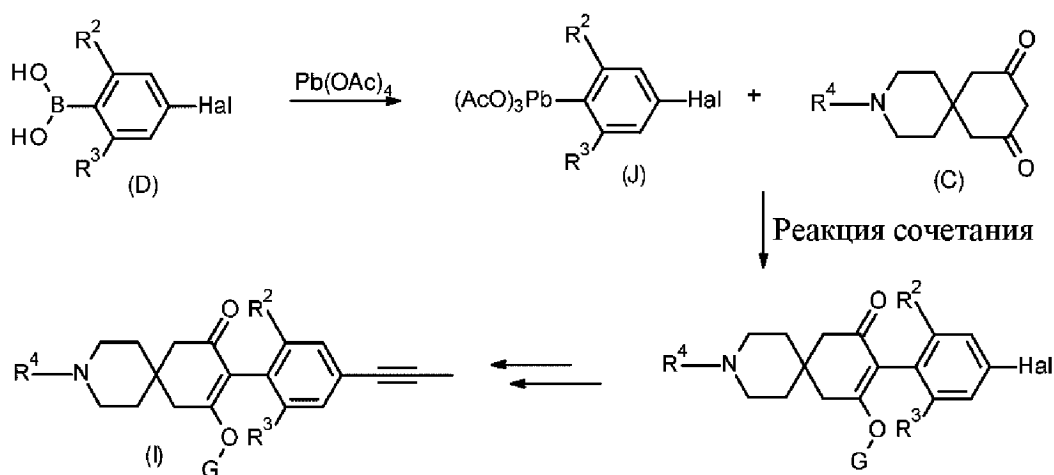


Схема 6

Соединения типа (I) также могут быть получены с помощью реакции сочетания с палладием, как показано на схеме ниже, где бороновая кислота типа (B) подвергается сочетанию с приемлемым образом защищенным галогеналкеном типа (K) в реакции сочетания типа Сузуки.

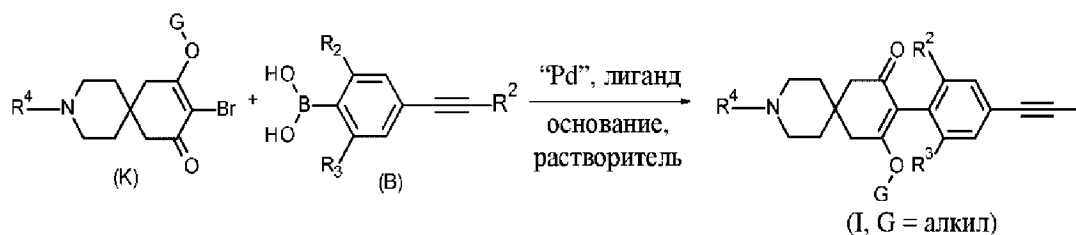


Схема 7

В подходящих условиях подходящий 1,3-дион может также непосредственно сочетаться с содержащим галоген соединением (например, формулы (L)) при палладиевом катализе. Пропинилирование промежуточного соединения (M), как описано ранее, обеспечивает получение соединений типа (I).

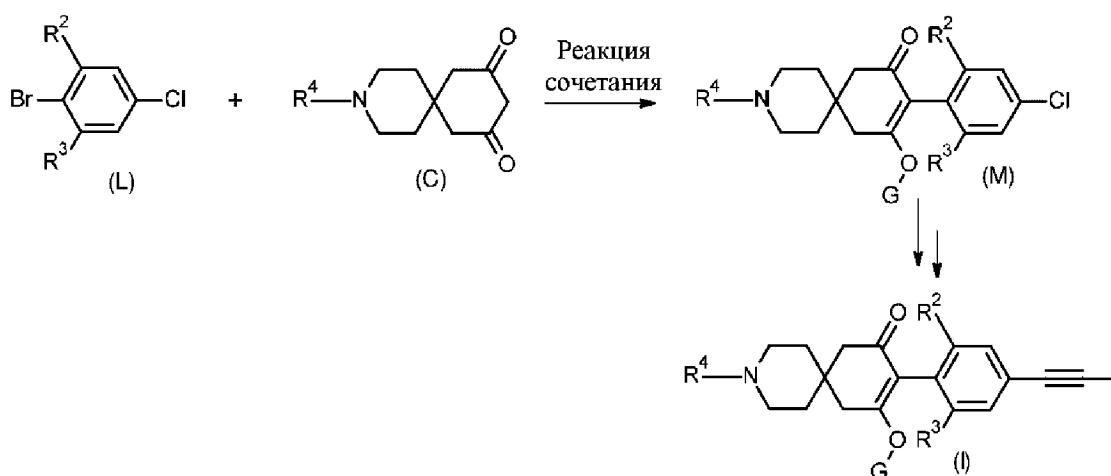


Схема 8

Соединение формулы (I, G = H) можно получать путем циклизации соединения формулы (N), где R представляет собой водород или алкильную группу, предпочтительно в присутствии кислоты или основания, и необязательно в присутствии подходящего растворителя с помощью способов, аналогичных способам, описанным в T. Wheeler, US 4209532. Соединения формулы (N) были, в частности, разработаны в качестве промежуточных соединений в синтезе соединений формулы (I).

Соединение формулы (N), где R представляет собой водород, можно циклизировать в кислотных условиях, предпочтительно в присутствии сильной кислоты, такой как серная кислота, полифосфорная кислота или реагент Итона, необязательно в присутствии подходящего растворителя, такого как уксусная кислота, толуол или дихлорметан.

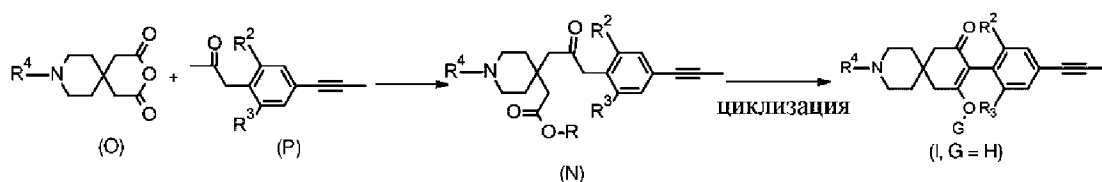


Схема 9

Соединения типа (I) можно также получать с помощью функционализации на поздней стадии с применением подходящей защитной группы, как показано на схеме ниже. Соединение (Q) можно превращать в промежуточное соединение (R) с помощью описанных способов, и затем защитную группу (такую как показанная ВОС-группа) можно удалять (в кислотных условиях в данном примере). Затем промежуточное соединение (S) можно непосредственно превращать в соединения (например, (U)) или подвергать двойной реакции как по атомам кислорода, так и по атомам азота с получением соединений типа (T). Соединения типа (T) можно легко превращать в любое соединение типа (I) – например, сложный енольный эфир (T) можно селективно гидролизовать с получением соединения (U, где G=H), которое можно затем превращать в соединение (U, где G является отличным от H) с помощью способов, описанных ранее.

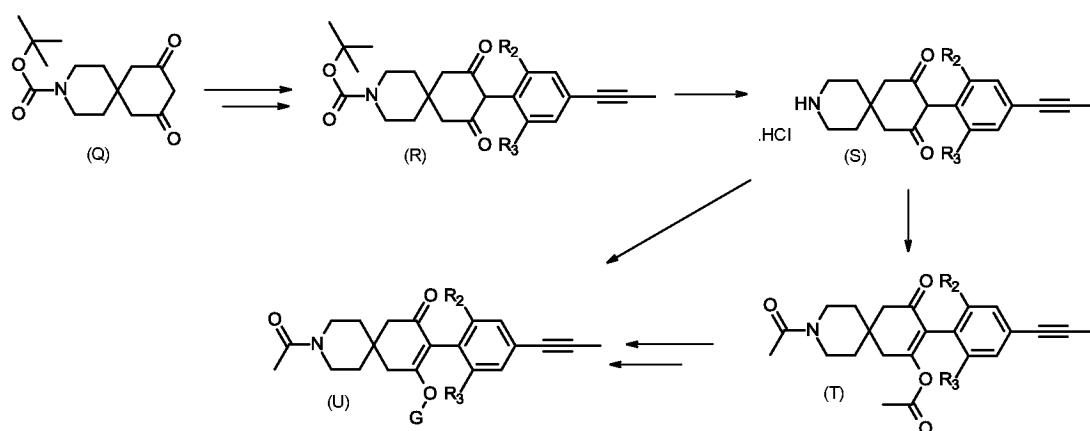


Схема 10

1,3-Дионы, такие как данные, можно получать с применением способов, таких как способы, показанные ниже. Таким образом, коммерчески доступные кетоны (например, типа (V)) можно превращать в промежуточное соединение (W) и затем превращать в промежуточное соединение (X), и, наконец, декарбоксилирование обеспечивает получение промежуточного соединения (Q) (такие способы описаны в WO 2008/110308).

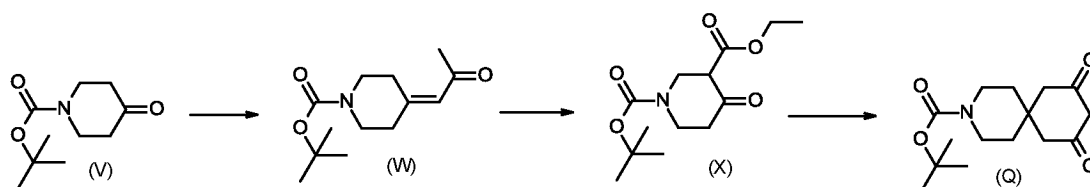
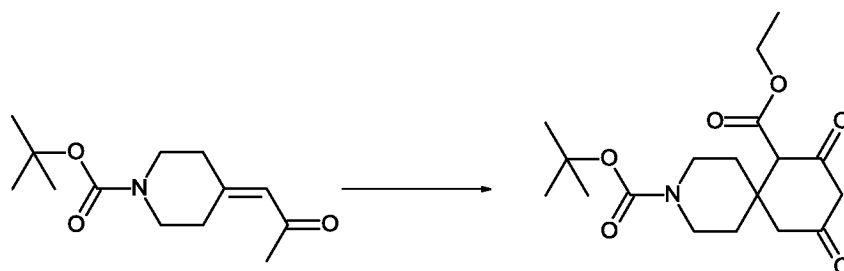


Схема 11

В следующих неограничивающих примерах представлены конкретные способы синтеза для иллюстративных соединений по настоящему изобретению, указанных в таблицах 1 и 2 ниже.

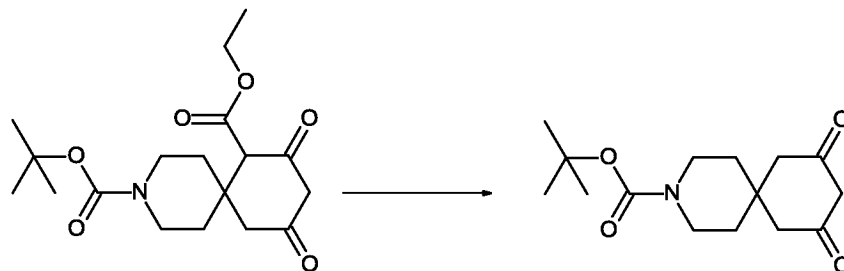
Пример 1. Синтез [3-ацетил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-инилфенил)-10-оксо-3-азаспиро[5.5]ундец-8-ен-8-ил]ацетата (соединения А2) и [3-ацетил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-инилфенил)-10-оксо-3-азаспиро[5.5]ундец-8-ен-8-ил]ацетата (соединения Р4)

Стадия 1. Синтез О3-трет-бутил-О11-этил-8,10-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-3,11-дикарбоксилата



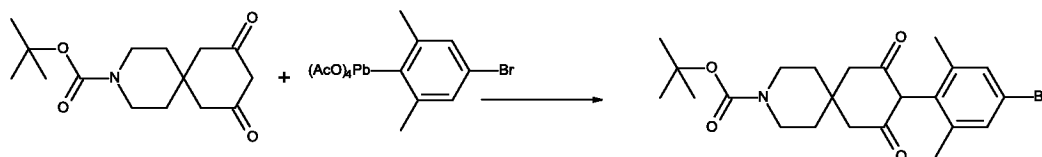
трет-Бутил-4-ацетонилиденпиперидин-1-карбоксилат (12,9 г, 54,0 ммоль) растворяли в этаноле (100 мл) и добавляли диэтилпропандиоат (54,12 ммоль). Реакционную смесь обрабатывали раствором этоксида натрия, который был получен путем добавления натрия (54,1 ммоль) в этанол (30 мл) при комнатной температуре. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов, затем нагревали с обратным холодильником в течение 1 часа. После охлаждения реакционную смесь концентрировали *in vacuo* с получением О3-трет-бутил-О11-этил-8,10-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-3,11-дикарбоксилата в виде масла, которое применяли на следующей стадии без дополнительной очистки.

Стадия 2. Синтез трет-бутил-8,10-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-3-карбоксилата



Неочищенный ОЗ-трет-бутил-О11-этил-8,10-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-3,11-дикарбоксилат из стадии 1 растворяли в водном растворе NaOH (12 М, 5 мл) и перемешивали в течение 5 часов. Реакционную смесь подкисляли до pH 6 путем добавления конц. HCl при 0°C и экстрагировали с помощью EtOAc. Органические вещества высушивали и концентрировали *in vacuo* с получением желтого твердого вещества, при растирании которого получали бледно-розовый порошок трет-бутил-8,10-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-3-карбоксилата. Водный слой дополнительно подкисляли до pH 2 путем добавления конц. HCl и экстрагировали с помощью EtOAc. Органические вещества высушивали и концентрировали *in vacuo* с получением бледно-желтого твердого вещества, при растирании которого с простым эфиром получали дополнительную партию бледно-желтого порошка трет-бутил-8,10-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-3-карбоксилата (3,914 г, 13,91 ммоль). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, только кетоны) 3,51 - 3,25 (m, 6H), 2,69 - 2,54 (m, 4H), 1,47 - 1,43 (m, 9H), 1,44 - 1,39 (m, 4H).

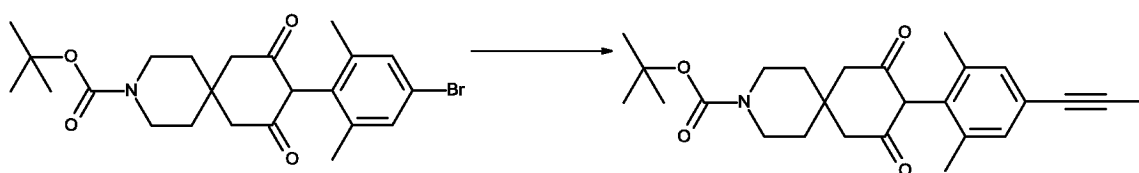
Стадия 3. Синтез трет-бутил-9-(4-бром-2,6-диметилфенил)-8,10-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-3-карбоксилата



трет-Бутил-8,10-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-3-карбоксилат (0,5 г, 1,8 ммоль) и DMAP (1,1 г, 8,9 ммоль) растворяли в хлороформе (20 мл). Реакционную смесь перемешивали в атмосфере азота в течение 10 минут и добавляли толуол (5 мл) с последующим добавлением [диацетокси-(4-бром-2,6-диметилфенил)плюмбил]ацетата (1,2 г, 2,1 ммоль). Полученную суспензию нагревали в атмосфере азота при 75°C в течение 3 часов и затем оставляли охлаждаться до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывали с помощью 2 М HCl (50 мл), и при перемешивании

образовывался белый осадок. Смесь фильтровали, и органическую фазу отделяли, и водн. слой экстрагировали с помощью DCM. Объединенные органические вещества высушивали (MgSO_4), выпаривали и очищали с помощью колоночной флэш-хроматографии (градиентное элюирование: 5-100% EtOAc:изогексан) с получением трет-бутил-9-(4-бром-2,6-диметилфенил)-8,10-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-3-карбоксилата (0,51 г, 1,1 ммоль). ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3OD) 7,25 - 7,10 (m, 2H), 3,54 - 3,43 (m, 4H), 2,61 - 2,52 (m, 4H), 2,05 - 1,98 (m, 7H), 1,72 - 1,56 (m, 4H), 1,48 - 1,39 (m, 9H).

Стадия 4. Синтез трет-бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-инилфенил)-8,10-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-3-карбоксилата

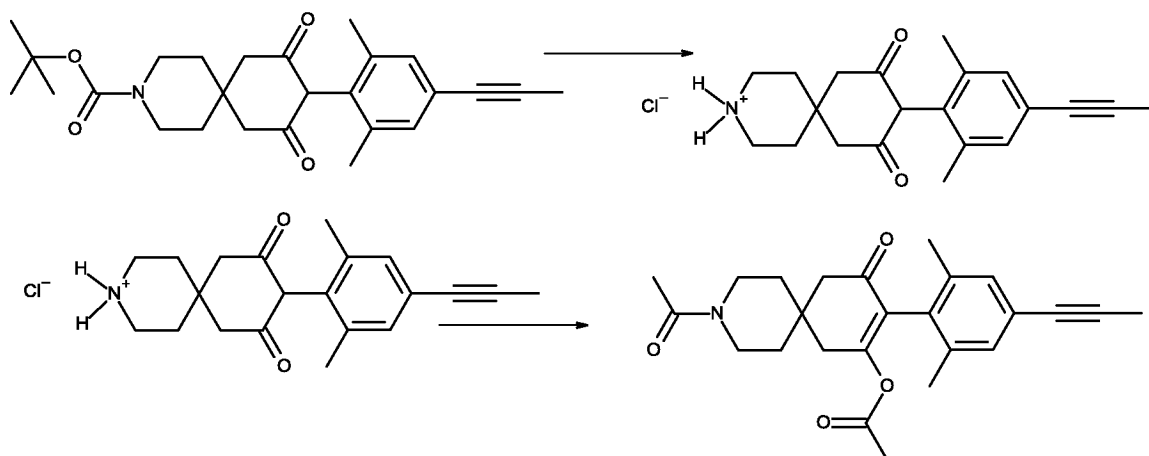


4-Дифенилфосфанилбутил(дифенил)фосфан (32 мг, 0,075 ммоль), дихлорбис(трифенилфосфин)палладий(II) (26 мг, 0,0373 ммоль) и бут-2-иновую кислоту (346 мг, 0,894 ммоль) помещали во флакон для микроволновой обработки.

Добавляли раствор трет-бутил-9-(4-бром-2,6-диметилфенил)-8,10-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-3-карбоксилата (0,346 г, 0,745 ммоль) в DMSO (6 мл/ммоль) с последующим добавлением DBU (0,34 г, 2,24 ммоль) и реакционную смесь нагревали под действием микроволнового излучения при 110°C в течение 45 минут. Реакционную смесь разбавляли с помощью 2 М HCl и экстрагировали с помощью DCM.

Органические вещества высушивали и концентрировали *in vacuo* с получением оранжевой смолы, которую очищали с помощью флэш-хроматографии с получением (градиентное элюирование: 10-100% EtOAc в изогексане) трет-бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-инилфенил)-8,10-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-3-карбоксилата (0,193 г, 0,456 ммоль). ^1H ЯМР (400 МГц, CD_3OD) 7,07 - 6,93 (m, 2H), 3,52 - 3,45 (m, 4H), 2,62 - 2,53 (m, 4H), 2,02 - 1,98 (m, 9H), 1,70 - 1,60 (m, 4H), 1,51 - 1,42 (m, 9H).

Стадия 5. Синтез 9-(2,6-диметил-4-проп-1-инилфенил)-3-азаспиро[5.5]ундекан-8,10-диона гидрохлорида с последующим синтезом [3-ацетил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-инилфенил)-10-оксо-3-азаспиро[5.5]ундец-8-ен-8-ил]ацетата (соединения Р4)



5

трет-Бутил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-инилфенил)-8,10-диоксо-3-азаспиро[5.5]ундекан-3-карбоксилат (0,193 г, 0,456 ммоль) перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре в 4 М HCl в 1,4-диоксане (4 мл, 16 ммоль). Реакционную смесь концентрировали *in vacuo* с получением 9-(2,6-диметил-4-проп-1-инилфенил)-3-азаспиро[5.5]ундекан-8,10-диона гидрохлорида в виде белого твердого вещества.

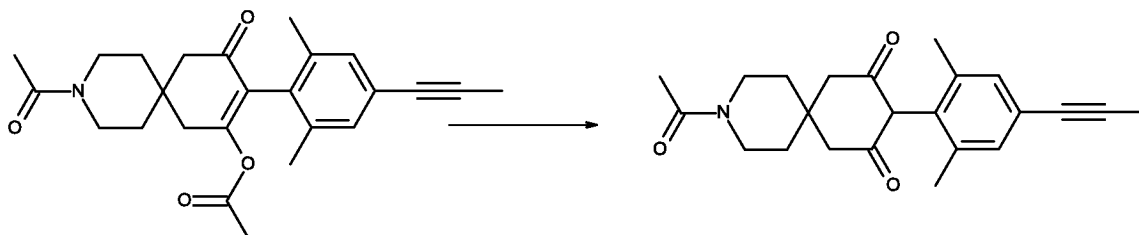
10

Указанное выше твердое вещество растворяли в дихлорметане (5 мл) и добавляли ацетилхлорид (1,14 ммоль) с последующим добавлением N,N-диэтилэтанамина (0,912 ммоль). После перемешивания при комнатной температуре в течение 1 часа 30 минут добавляли дополнительную порцию N,N-диэтилэтанамина (0,912 ммоль) и ацетилхлорида (1,14 ммоль) и реакционную смесь перемешивали в течение дополнительных 3 часов. Реакционную смесь разбавляли с помощью 2 М HCl и экстрагировали с помощью DCM. Органические вещества высушивали и концентрировали *in vacuo* с получением оранжевой смолы, которую очищали с помощью флэш-хроматографии (градиентное элюирование: 5-100% EtOAc:изогексан, затем 20% MeOH в DCM) с получением [3-ацетил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-инилфенил)-10-оксо-3-азаспиро[5.5]ундец-8-ен-8-ил]ацетата (0,1637 г, 0,4017 ммоль). ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ = 7,10 - 7,03 (s, 2H), 3,80 - 3,66 (m, 1H), 3,62 - 3,45 (m, 3H), 2,75 - 2,70 (d, 2H), 2,62 - 2,58 (d, 2H), 2,13 - 2,10 (s, 3H), 2,04 - 2,02 (s, 3H), 2,03 - 2,01 (s, 6H), 1,88 - 1,86 (m, 3H), 1,85 - 1,77 (m, 1H), 1,76 - 1,61 (m, 3H)

20

25

Стадия 7. Синтез 3-ацетил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-инилфенил)-3-азаспиро[5.5]ундекан-8,10-диона (соединения A2)

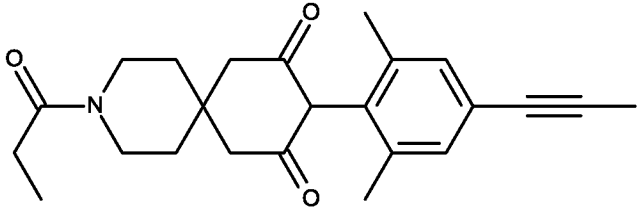
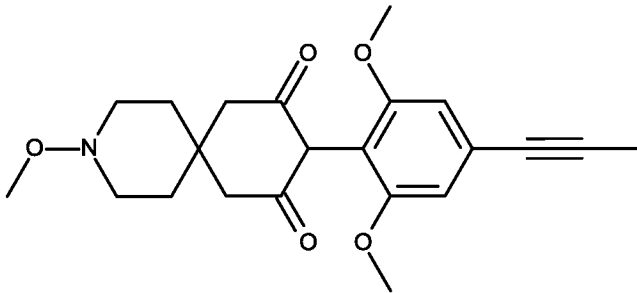
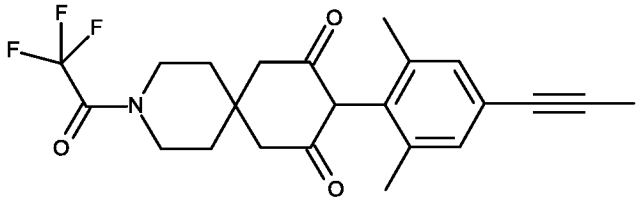
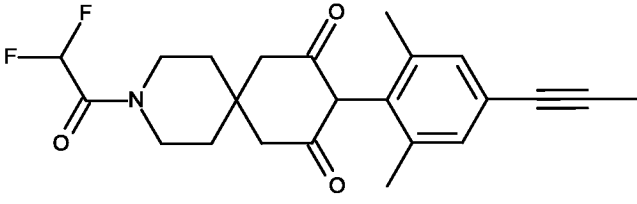


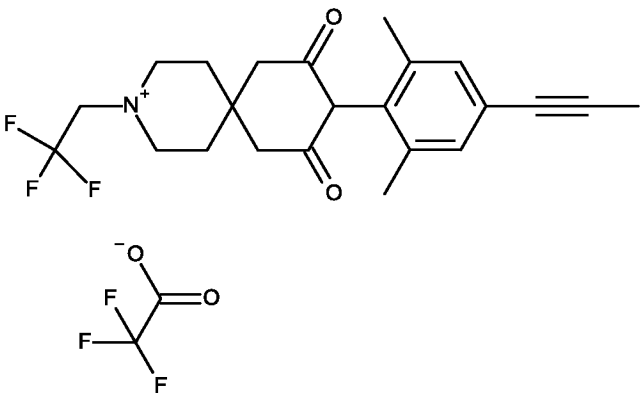
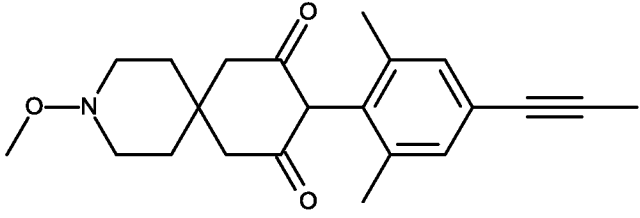
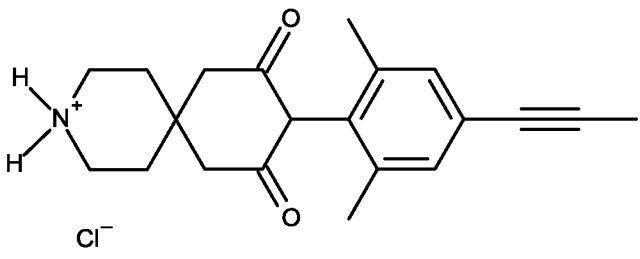
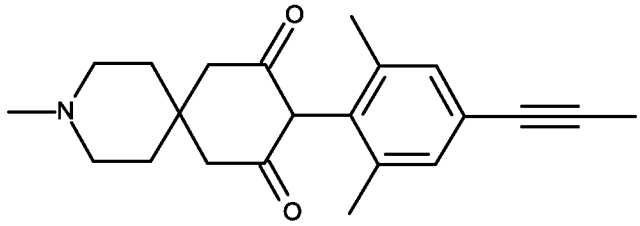
5 [3-Ацетил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-инилфенил)-10-оксо-3-азаспиро[5.5]ундец-8-ен-8-ил]ацетат (0,111 г, 0,272 ммоль) растворяли в метаноле (3 мл) и обрабатывали с помощью K_2CO_3 (76 мг, 0,545 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа 30 минут, затем выливали в 2 М HCl и экстрагировали с помощью EtOAc. Органические вещества высушивали и концентрировали in vacuo с получением 3-ацетил-9-(2,6-диметил-4-проп-1-инилфенил)-
10 3-азаспиро[5.5]ундекан-8,10-диона (0,0669 г, 0,183 ммоль). 1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,05 - 7,01 (s, 2H), 3,67 - 3,59 (m, 2H), 3,59 - 3,53 (m, 2H), 2,62 - 2,56 (s, 4H), 2,14 - 2,07 (s, 3H), 2,02 - 2,01 (s, 6H), 2,00 - 1,98 (s, 3H), 1,79 - 1,73 (m, 2H), 1,69 - 1,61 (m, 2H)

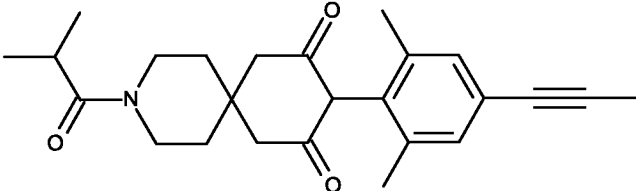
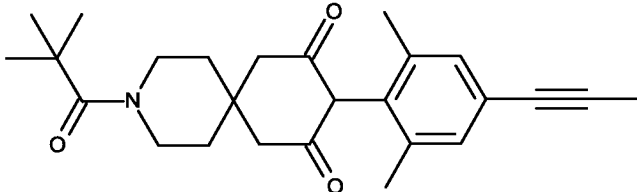
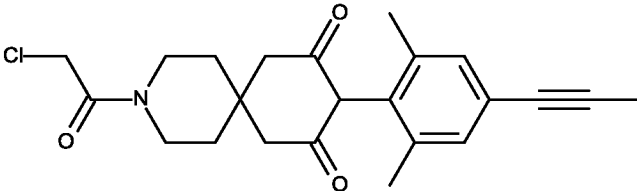
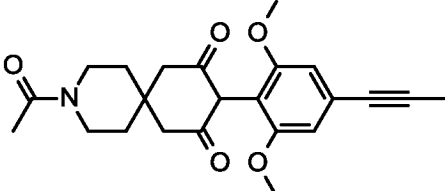
Примеры гербицидных соединений по настоящему изобретению.

Таблица 1

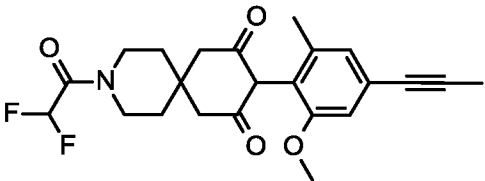
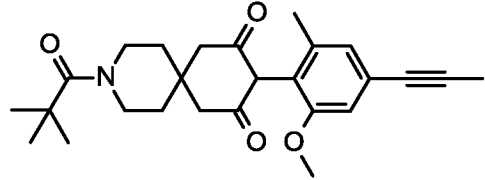
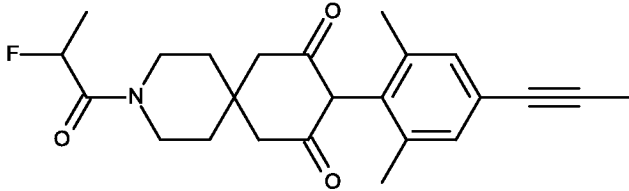
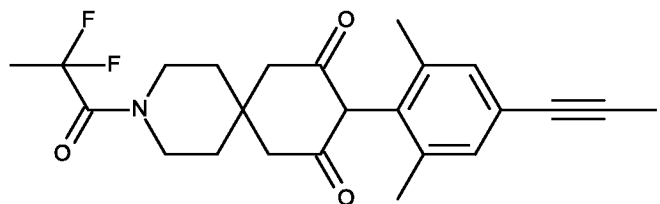
Соединение	Структура	ЯМР или LCMS
A1		DMSO- D_6 , 400 МГц: δ 10,26 (s, 1H), 6,79 (s, 1H), 6,73 (s, 1H), 3,58 (s, 3H), 3,41 (s, 3H), 3,10 (bs, 2H), 2,77-2,63 (m, 2H), 2,53 (bs, 2H), 2,32-2,22 (m, 2H), 2,02 (s, 3H), 1,92 (s, 4H), 1,75 (bs, 1H), 1,48 (bs, 2H)
A2		1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,05 - 7,01 (s, 2H), 3,67 - 3,59 (m, 2H), 3,59 - 3,53 (m, 2H), 2,62 - 2,56 (s, 4H), 2,14 - 2,07 (s, 3H), 2,02 -

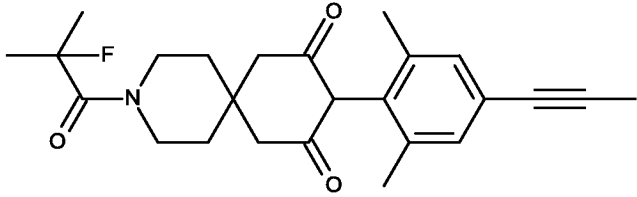
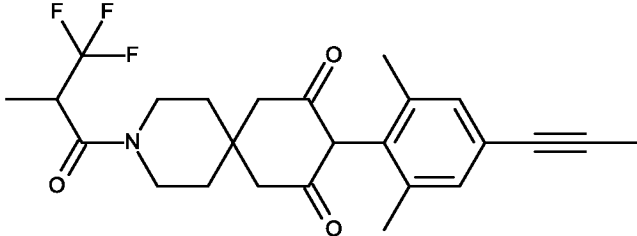
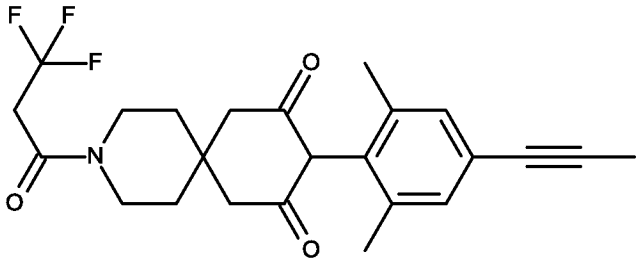
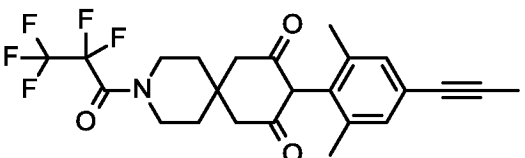
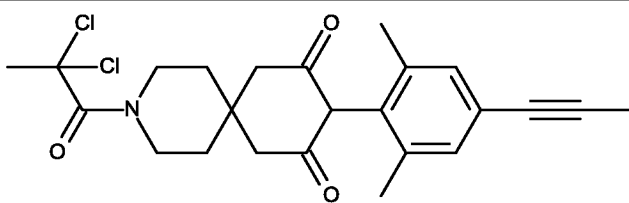
Соединение	Структура	ЯМР или LCMS
		2,01 (s, 6H), 2,00 - 1,98 (s, 3H), 1,79 - 1,73 (m, 2H), 1,69 - 1,61 (m, 2H)
A3		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,03 (s, 2H), 3,63(t, J = 5,5 Гц, 2H), 3,57(t, J = 5,5 Гц, 2H), 2,60(s, 4H), 2,41(q, J = 7,5 Гц, 2H), 1,98-2,00 (9H), 1,73(t, J = 5,5 Гц, 2H), 1,65(t, J = 5,5 Гц, 2H), 1,11(t, J = 7,5 Гц, 3H).
A4		¹ H ЯМР (400 МГц, DMSO-D6) δ = 10,02 (s, 1H), 6,58 (s, 2H), 3,59 (s, 6H), 3,40 (s, 3H), 3,09 (bs, 2H), 2,58 (bs, 2H), 2,33 (bs, 2H), 2,16 (bs, 2H), 2,04 (s, 3H), 1,84-1,83 (m, 2H), 1,43-1,33 (m, 2H)
A5		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,07 - 6,97 (m, 2H), 3,77 - 3,67 (m, 4H), 2,67 - 2,59 (m, 4H), 2,02 - 1,97 (m, 9H), 1,82 - 1,72 (m, 4H)
A6		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,05 - 7,01 (m, 2H), 6,47 (t, J=1,0 Гц, 1H), 3,71 - 3,62 (m, 4H), 2,64 - 2,59 (m, 4H), 2,16 - 2,14 (m, 4H), 2,02 - 2,01 (m, 6H), 2,00 -

Соединение	Структура	ЯМР или LCMS
		1,99 (m, 3H), 1,81 - 1,70 (m, 4H)
A7		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,04 (s, 2H), 3,72 (q, J=9,5 Гц, 2H), 3,16 (br t, J=5,4 Гц, 4H), 2,62 (s, 4H), 2,04 - 1,96 (m, 9H), 1,94 - 1,85 (m, 4H)
A8		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,11 - 6,95 (m, 2H), 3,78 - 3,68 (m, 3H), 3,59 - 3,44 (m, 2H), 3,22 - 3,07 (m, 2H), 2,71 - 2,67 (m, 2H), 2,61 - 2,49 (m, 2H), 2,12 - 2,03 (m, 2H), 2,01 - 1,90 (m, 9H), 1,86 - 1,63 (m, 2H)
A9		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,02 - 6,97 (m, 2H), 3,72 - 3,67 (m, 3H), 3,29 - 3,25 (m, 4H), 3,00 - 2,92 (m, 2H), 2,70 - 2,60 (m, 2H), 2,08 - 2,03 (m, 2H), 2,03 - 1,95 (m, 9H), 1,93 - 1,83 (m, 2H)
A10		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d₄) δ = 7,04 - 6,99 (m, 2H), 4,67 - 4,61 (m, 4H), 2,72 - 2,68 (m, 3H), 2,46 - 2,40 (m, 4H), 2,07 - 2,02 (m,

Соединение	Структура	ЯМР или LCMS
		6H), 2,00 - 1,96 (m, 3H), 1,93 - 1,83 (m, 4H)
A11		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,08 - 6,90 (m, 2H), 3,67 - 3,61 (m, 4H), 3,01 - 2,91 (m, 1H), 2,65 - 2,54 (m, 4H), 2,04 - 1,96 (m, 9H), 1,77 - 1,63 (m, 4H), 1,14 - 1,06 (m, 4H)
A12		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,05 - 6,98 (m, 2H), 3,74 - 3,65 (m, 4H), 2,65 - 2,48 (m, 4H), 2,04 - 1,95 (m, 11H), 1,74 - 1,58 (m, 4H), 1,31 - 1,25 (m, 9H)
A13		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,08 - 6,90 (m, 2H), 3,67 - 3,61 (m, 4H), 3,01 - 2,91 (m, 1H), 2,65 - 2,54 (m, 4H), 2,04 - 1,96 (m, 9H), 1,77 - 1,63 (m, 4H), 1,14 - 1,06 (m, 4H)
A14		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 6,63 (s, 2H), 3,68 (s, 6H), 3,61 (t, 2H), 3,55 (t, 2H), 2,54 (s, 4H), 2,09 (s, 3H), 2,01 (s, 3H), 1,74 (t, 2H), 1,65 (t, 2H)

Соединение	Структура	ЯМР или LCMS
A15		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 6,84 (s, 1H), 6,77 (s, 1H), 3,66 (s, 3H), 3,62-3,54 (m, 4H), 2,57 (s, 4H), 2,10 (s, 3H), 2,01-1,99 (6H), 1,79-1,63 (m, 4H)
A16		¹H ЯМР (400МГц, CDCl ₃) δ = 7,04 - 6,98 (m, 2H), 5,06 - 4,82 (m, 3H), 3,63 - 3,55 (m, 2H), 3,45 - 3,38 (m, 2H), 2,88 - 2,74 (m, 2H), 2,42 - 2,31 (m, 4H), 2,11 - 2,06 (m, 3H), 2,04 - 1,98 (m, 9H), 1,67 - 1,55 (m, 4H), 1,06 - 0,88 (m, 12H)
A17		¹H ЯМР (400МГц, CDCl ₃) δ = 7,08 - 7,03 (m, 2H), 4,48 - 4,37 (m, 3H), 3,63 - 3,55 (m, 2H), 3,47 - 3,39 (m, 2H), 2,52 - 2,42 (m, 6H), 2,40 - 2,36 (m, 4H), 2,10 - 2,07 (m, 3H), 2,05 - 2,03 (m, 6H), 2,02 - 2,01 (m, 3H), 1,67 - 1,57 (m, 4H), 1,09 - 0,96 (m, 9H)
A18		¹H ЯМР (400МГц, CDCl ₃) δ = 7,10 - 7,04 (m, 2H), 3,64 - 3,57 (m, 2H), 3,52 - 3,45 (m, 2H), 2,45 - 2,38 (m, 4H), 2,12 - 2,07 (m,

Соединение	Структура	ЯМР или LCMS
		3H), 2,05 - 2,00 (m, 9H), 1,72 - 1,60 (m, 4H)
A19		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 6,83 (s, 1H), 6,74 (s, 1H), 6,47 (t, 1H), 3,65-3,62 (7H), 2,52-2,49 (m, 4H), 2,01-1,99 (6H), 1,82-1,67 (m, 4H)
A20		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 6,83 (s, 1H), 6,75 (s, 1H), 3,68-3,66 (7H), 2,55 (s, 4H), 2,01-1,99 (6H), 1,72 (t, 2H), 1,66 (t, 2H), 1,28 (s, 9H)
A21		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,04 (s, 2H), 5,46 (qd, J = 6,6, 47,4 Гц, 1H), 3,78 - 3,52 (m, 4H), 2,62 (d, J = 6,8 Гц, 4H), 2,01 (s, 6H), 1,99 (s, 3H), 1,79 - 1,66 (m, 4H), 1,50 (dd, J = 6,6, 24,8 Гц, 3H)
A22		¹ H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,04 (s, 2H), 3,77 (br d, J = 5,4 Гц, 2H), 3,73 - 3,65 (m, 2H), 2,63 (s, 4H), 2,01 (s, 6H), 2,00 - 1,98 (m, 3H), 1,81 (t, J = 19,9 Гц, 3H), 1,78 - 1,70 (m, 4H)

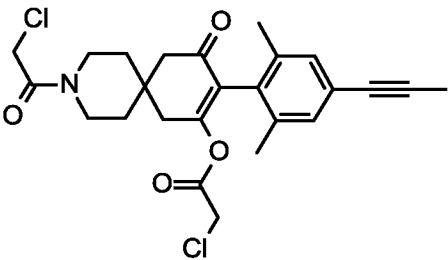
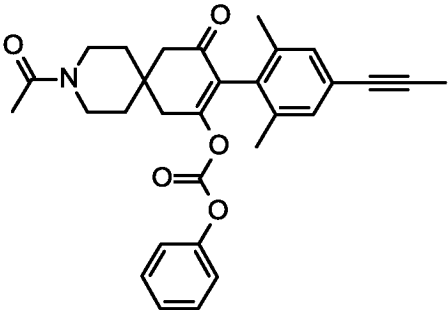
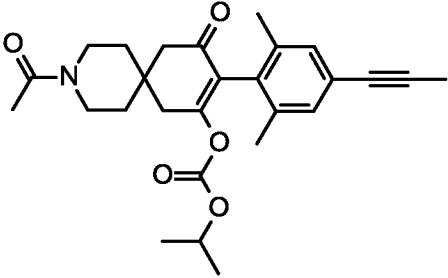
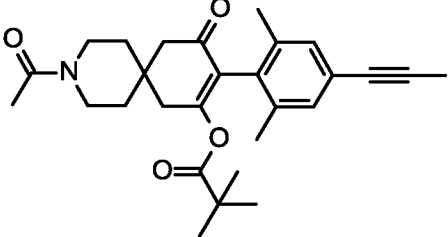
Соединение	Структура	ЯМР или LCMS
A23		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,03 (s, 2H), 3,93 - 3,77 (m, 2H), 3,75 - 3,58 (m, 2H), 2,62 (s, 4H), 2,01 (s, 6H), 1,99 (s, 3H), 1,73 (br s, 4H), 1,59 (d, J = 21,5 Гц, 6H)
A24		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,04 (s, 2H), 3,91 (td, J = 7,6, 15,2 Гц, 1H), 3,78 - 3,57 (m, 4H), 2,61 (d, J = 1,6 Гц, 4H), 2,01 (d, J = 1,6 Гц, 6H), 1,99 (s, 3H), 1,78 - 1,62 (m, 4H), 1,34 (d, J = 6,8 Гц, 3H)
A25		¹H ЯМР (400МГц, Метанол-d ₄) δ = 7,03 (s, 2H), 3,70 - 3,64 (m, 2H), 3,61 - 3,56 (m, 2H), 3,51 (q, J = 10,5 Гц, 2H), 2,61 (s, 4H), 2,01 (s, 6H), 1,99 (s, 3H), 1,78 - 1,73 (m, 2H), 1,72 - 1,66 (m, 2H)
A26		LCMS M+H: 470
A27		LCMS M+H: 448

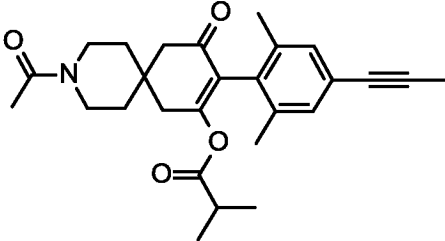
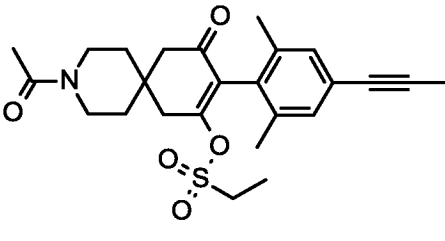
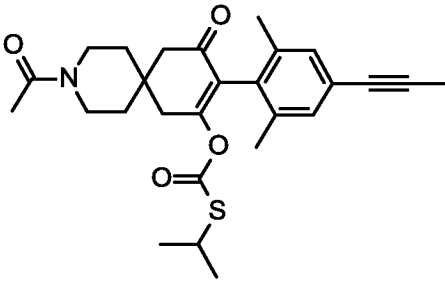
Соединение	Структура	ЯМР или LCMS
A28		LCMS M+H: 434
A29		LCMS M+H: 452
A30		LCMS M+H: 436

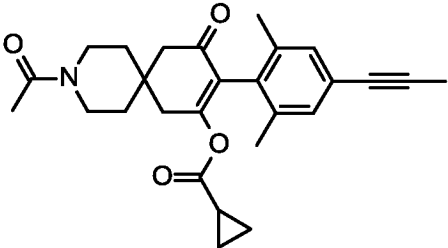
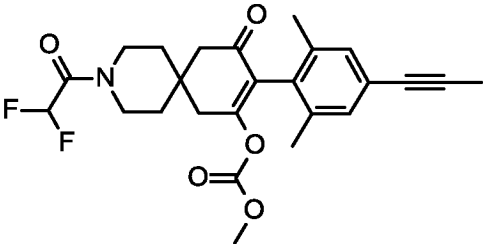
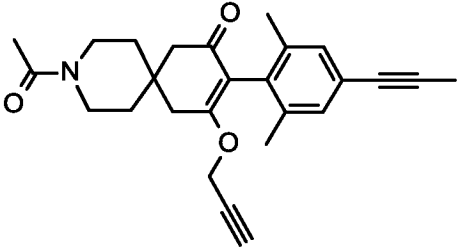
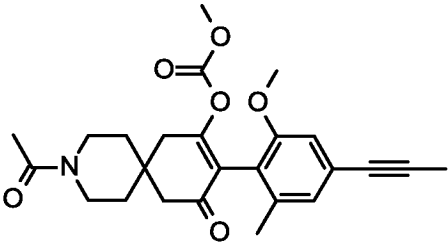
Таблица 2

Соединение	Структура	ЯМР
P1		¹ H ЯМР (400МГц, CDCl ₃) δ = 7,09 - 7,02 (m, 2H), 3,54 (s, 3H), 3,34 - 3,10 (m, 2H), 2,82 - 2,39 (m, 6H), 2,04 - 1,86 (m, 11H), 1,81 - 1,62 (m, 2H), 0,89 (s, 9H)
P2		¹ H ЯМР (400МГц, CDCl ₃) δ = 7,14 - 7,01 (m, 2H), 3,53 (s, 3H), 3,31 - 3,11 (m, 2H), 2,83 - 2,40 (m, 6H), 2,04 - 1,99 (m, 9H), 1,98 - 1,83 (m, 5H), 1,77 - 1,60 (m, 2H)
P3		¹ H ЯМР (400МГц, CDCl ₃) δ = 7,10 - 7,04 (m, 2H), 3,68 (s, 3H), 3,54 (s, 3H), 3,31 - 3,13 (m, 2H), 2,85 - 2,43 (m, 6H), 2,04 - 2,00 (m, 9H), 1,99 - 1,83 (m, 2H), 1,80 - 1,61 (m, 2H)

Соединение	Структура	ЯМР
P4		^1H ЯМР (400МГц, CDCl_3) δ = 7,10 - 7,03 (s, 2H), 3,80 - 3,66 (m, 1H), 3,62 - 3,45 (m, 3H), 2,75 - 2,70 (d, 2H), 2,62 - 2,58 (d, 2H), 2,13 - 2,10 (s, 3H), 2,04 - 2,02 (s, 3H), 2,03 - 2,01 (s, 6H), 1,88 - 1,86 (m, 3H), 1,85 - 1,77 (m, 1H), 1,76 - 1,61 (m, 3H)
P5		^1H ЯМР (400МГц, CDCl_3) δ = 7,11 - 7,05 (s, 2H), 3,76 - 3,71 (m, 1H), 3,69 - 3,63 (s, 3H), 3,62 - 3,53 (m, 1H), 3,52 - 3,44 (m, 2H), 2,82 - 2,75 (m, 2H), 2,68 - 2,56 (m, 2H), 2,14 - 2,08 (m, 3H), 2,04 - 2,03 (m, 6H), 2,02 - 2,02 (m, 3H), 1,87 - 1,78 (m, 1H), 1,75 - 1,61 (m, 3H)
P6		^1H ЯМР (400МГц, CDCl_3) δ = 7,10 - 7,02 (m, 2H), 3,80 - 3,69 (m, 2H), 3,64 - 3,52 (m, 2H), 2,78 - 2,67 (m, 2H), 2,64 - 2,50 (m, 2H), 2,05 - 1,97 (m, 9H), 1,82 - 1,73 (m, 2H), 1,71 - 1,64 (m, 2H), 1,33 - 1,26 (m, 9H), 0,92 - 0,84 (m, 9H)
P7		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 7,04 - 6,89 (m, 2H), 3,92 - 3,44 (m, 4H), 3,01 - 2,92 (m, 1H), 2,88 - 2,80 (m, 2H), 2,69 - 2,59 (m, 2H), 2,45 - 2,33 (m, 1H), 2,03 - 1,96 (m, 9H), 1,94 - 1,60 (m, 4H)

Соединение	Структура	ЯМР
		1,14 - 1,05 (m, 6H), 0,86 - 0,70 (m, 6H)
P8		1H ЯМР (400МГц, Метанол-d4) δ = 7,04 - 6,93 (m, 2H), 4,30 - 4,21 (m, 2H), 4,07 - 3,98 (m, 2H), 3,89 - 3,42 (m, 4H), 2,95 - 2,88 (m, 2H), 2,71 - 2,63 (m, 2H), 2,03 - 2,00 (m, 9H), 1,95 - 1,62 (m, 4H)
P9		1H ЯМР (400МГц, CDCl ₃) δ = 7,35 - 7,29 (m, 2H), 7,24 - 7,20 (m, 1H), 7,14 - 7,09 (m, 2H), 6,89 - 6,76 (m, 2H), 3,78 - 3,68 (m, 1H), 3,63 - 3,53 (m, 1H), 3,54 - 3,40 (m, 2H), 2,86 - 2,81 (m, 2H), 2,71 - 2,56 (m, 2H), 2,12 - 2,07 (m, 3H), 2,07 - 1,92 (m, 9H), 1,88 - 1,78 (m, 1H), 1,78 - 1,63 (m, 3H)
P10		1H ЯМР (400МГц, CDCl ₃) δ = 7,11 - 7,05 (m, 2H), 4,76 - 4,65 (m, 1H), 3,80 - 3,69 (m, 1H), 3,63 - 3,56 (m, 1H), 3,55 - 3,41 (m, 2H), 2,79 - 2,71 (m, 2H), 2,63 - 2,52 (m, 2H), 2,13 - 2,08 (m, 3H), 2,06 - 1,96 (m, 9H), 1,84 - 1,76 (m, 1H), 1,75 - 1,61 (m, 3H), 1,19 - 1,09 (m, 6H)
P11		1H ЯМР (400МГц, CDCl ₃) δ = 7,09 - 7,04 (m, 2H), 3,81 - 3,68 (m, 1H), 3,64 - 3,42 (m, 3H), 2,75 - 2,65 (m, 2H), 2,64 - 2,55 (m, 2H), 2,12 - 2,07 (m, 3H), 2,05 -

Соединение	Структура	ЯМР
		1,96 (m, 9H), 1,89 - 1,79 (m, 1H), 1,75 - 1,60 (m, 3H), 0,94 - 0,87 (m, 9H)
P12		¹ H ЯМР (400МГц, CDCl ₃) δ = 7,09 - 7,04 (m, 2H), 3,81 - 3,68 (m, 1H), 3,64 - 3,42 (m, 3H), 2,75 - 2,65 (m, 2H), 2,64 - 2,55 (m, 2H), 2,12 - 2,07 (m, 3H), 2,05 - 1,96 (m, 9H), 1,89 - 1,79 (m, 1H), 1,75 - 1,60 (m, 3H), 0,94 - 0,87 (m, 9H)
P13		¹ H ЯМР (400МГц, CDCl ₃) δ = 7,14 - 7,07 (m, 2H), 3,82 - 3,71 (m, 1H), 3,61 - 3,54 (m, 1H), 3,54 - 3,45 (m, 2H), 3,05 - 2,93 (m, 2H), 2,72 - 2,63 (m, 2H), 2,62 - 2,56 (m, 2H), 2,14 - 2,09 (m, 3H), 2,07 - 1,98 (m, 9H), 1,84 - 1,74 (m, 1H), 1,73 - 1,61 (m,
P14		¹ H ЯМР (400МГц, CDCl ₃) δ = 7,10 - 7,03 (m, 2H), 3,76 - 3,65 (m, 1H), 3,64 - 3,54 (m, 1H), 3,53 - 3,43 (m, 2H), 3,39 - 3,27 (m, 1H), 2,80 - 2,72 (m, 2H), 2,64 - 2,56 (m, 2H), 2,14 - 2,08 (m, 3H), 2,05 - 1,98 (m, 9H), 1,87 - 1,77 (m, 1H), 1,75 - 1,62

Соединение	Структура	ЯМР
P15		^1H ЯМР (400МГц, CDCl_3) δ = 7,10 - 7,01 (m, 2H), 3,80 - 3,68 (m, 1H), 3,59 - 3,43 (m, 3H), 2,79 - 2,72 (m, 2H), 2,64 - 2,54 (m, 2H), 2,13 - 2,05 (m, 3H), 2,04 - 2,03 (m, 3H), 2,02 - 1,97 (m, 6H), 1,87 - 1,77 (m, 1H), 1,76 - 1,63 (m, 3H), 1,43 - 1,38
P16		^1H ЯМР (400МГц, CDCl_3) δ = 7,11 - 7,04 (m, 2H), 6,28 - 5,94 (m, 1H), 3,79 - 3,58 (m, 7H), 2,86 - 2,75 (m, 2H), 2,69 - 2,60 (m, 2H), 2,09 - 1,99 (m, 9H), 1,92 - 1,66 (m, 5H)
P17		^1H ЯМР (400МГц, CDCl_3) δ = 7,14 - 7,04 (m, 2H), 4,48 - 4,35 (m, 2H), 3,90 - 3,79 (m, 1H), 3,59 - 3,41 (m, 3H), 2,80 - 2,72 (m, 2H), 2,60 - 2,53 (m, 3H), 2,14 - 2,08 (m, 3H), 2,07 - 1,98 (m, 9H), 1,80 - 1,66 (m, 4H)
P18		^1H ЯМР (400МГц, Метанол- d_4) δ = 6,81-6,75 (2H), 3,78-3,75 (m, 1H), 3,68-3,65 (6H), 3,60-3,46 (m, 3H), 2,89 (s, 2H), 2,59 (s, 2H), 2,14 (s, 3H), 2,00-1,98 (6H), 1,93-1,79 (m, 2H), 1,74-1,57 (m, 2H)

Биологические примеры

ТАБЛИЦА В1

[illegible]

[illegible]

Соединение	LOLPE		SETFA		ALOMY		ECHCG		AVEFA	
	ДО	ПОСЛЕ	ДО	ПОСЛЕ	ДО	ПОСЛЕ	ДО	ПОСЛЕ	ДО	ПОСЛЕ
P16	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
P17	5	5	5	5	5	5	5	н. т.	5	5
P18	5	5	5	5	5	5	5	н. т.	5	5

н. т. = не тестировали.

С применением процедур, изложенных выше, растения культуры пшеницы и ячменя обрабатывали вместе с двумя видами сорняков *Avena fatua* (AVEFA) и *Lolium multiflorum* (LOLPE) после появления всходов с помощью соединения A2 по настоящему изобретению или сравнительного соединения C1 (соединения A-38 из WO 2014/096289) при указанных нормах применения. Соединения также применяли в сочетании с соединением-антидотом клокви́нтосет-мексилем (CQC) при 50 г/га.

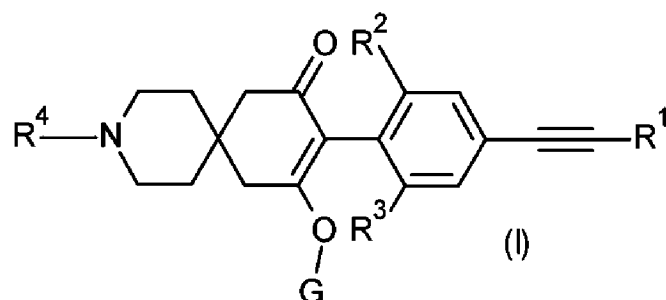
ТАБЛИЦА В2

Соединение	Норма, г/га	Пшеница	Ячмень	AVENA	LOLMU
A2	30	5	0	75	98
	60	15	15	92	100
	60+CQC	5	0	92	100
C1	30	25	5	65	98
	60	75	90	90	100
	60+CQC	50	18	80	100

Результаты, представленные в таблице В2 выше, демонстрируют % наблюдаемой фитотоксичности, и что соединение A2 по настоящему изобретению значительно меньше повреждает сельскохозяйственные культуры пшеницы и ячменя по сравнению с соединением C1 из уровня техники.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Соединение формулы (I),



- 5 где
 R^1 представляет собой метил;
 R^2 представляет собой метил или метокси;
 R^3 представляет собой метил или метокси;
 R^4 выбран из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_4 алкила, C_1 - C_4 алкокси-, C_1 -
 10 C_4 галогеналкила, $-C(=O)C_1$ - C_4 алкила и $-C(=O)C_1$ - C_4 галогеналкила;
 G выбран из группы, состоящей из водорода, $-(CH_2)_n-R^a$, $-C(O)-R^a$, $-C(O)-O-R^d$, $-C(O)-S-R^d$, $-C(O)NR^aR^a$, $-S(O)_2-C_1$ - C_8 алкила и C_1 - C_8 алкокси- C_1 - C_3 алкил-;
 R^a независимо выбран из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_8 алкила, C_1 -
 C_3 галогеналкила, C_2 - C_8 алкенила, C_2 - C_8 алкинила, C_3 - C_6 циклоалкила и фенила;
 15 R^d выбран из группы, состоящей из C_1 - C_8 алкила, C_1 - C_3 галогеналкила, C_2 -
 C_8 алкенила, C_2 - C_8 алкинила, C_3 - C_6 циклоалкила и фенила; и
 $n = 0, 1$ или 2 ;
 или его приемлемая с точки зрения сельского хозяйства соль.

20 2. Соединение по п. 1, где R^2 представляет собой метил.

3. Соединение по любому из предыдущих пунктов, где R^3 представляет собой метил.

25 4. Соединение по любому из предыдущих пунктов 1-2, где R^3 представляет собой метокси.

5. Соединение по любому из предыдущих пунктов, где R^4 представляет собой C_1 - C_2 алкокси-.
6. Соединение по любому из пп. 1-4, где R^4 представляет собой $-C(=O)C_1$ - C_3 алкил.
7. Соединение по любому из пп. 1-4, где R^4 представляет собой $-C(=O)C_1$ - C_3 галогеналкил.
8. Соединение по любому из предыдущих пунктов, где G представляет собой водород.
9. Соединение по любому из пп. 1-7, где G представляет собой $-C(O)C_1$ - C_6 алкил.
10. Соединение по любому из пп. 1-7, где G представляет собой $-C(O)-O-C_1$ - C_6 алкил.
11. Гербицидная композиция, содержащая соединение формулы (I) по любому из предыдущих пунктов и приемлемое с точки зрения сельского хозяйства вспомогательное средство для составления.
12. Гербицидная композиция по п. 11, дополнительно содержащая по меньшей мере один дополнительный пестицид.
13. Гербицидная композиция по п. 12, где дополнительный пестицид представляет собой гербицид или антидот гербицида.
14. Способ контроля сорняков в месте произрастания, включающий применение по отношению к месту произрастания достаточного для контроля сорняков количества композиции по любому из пп. 11-13.
15. Применение соединения формулы (I) по п. 1 в качестве гербицида.