

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 040367

(13) B1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
2022.05.24

(21) Номер заявки  
201992166

(22) Дата подачи заявки  
2018.03.05

(51) Int. Cl. C07D 401/12 (2006.01)  
A01P 13/00 (2006.01)  
A01N 43/68 (2006.01)  
C07D 405/14 (2006.01)  
C07D 409/14 (2006.01)

## (54) ГЕРБИЦИДНЫЙ АЗИН

(31) 17160710.4

(32) 2017.03.14

(33) EP

(43) 2020.02.29

(86) PCT/EP2018/055266

(87) WO 2018/166822 2018.09.20

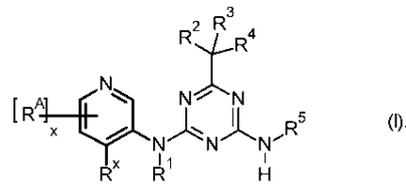
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:  
Фогт Флориан, Гэрдинк Дэни,  
Цирке Томас, Зайтц Томас, Ханцлик  
Кристин, Ньютон Тревор Виллиям,  
Домбо Петер, Треш Штефан (DE)

(74) Представитель:  
Виноградов С.Г. (BY)

(56) WO-A1-2015007711

(57) Изобретение касается диаминотриазина формулы (I) и его применения в качестве гербицида. Изобретение также касается агрохимической композиции для защиты культурных растений и способа контроля нежелательного роста



где все переменные являются такими, как определено в п. 1.

B1

040367

040367 B1

Изобретение касается азидов общей формулы (I), определенных ниже, и их применения в качестве гербицидов. Кроме того, изобретение касается агрохимических композиций для защиты сельскохозяйственных культур и способа контроля нежелательной растительности.

US 3816419 описывает структурно подобные соединения, для которых установлено гербицидное действие и которые отличаются от настоящего изобретения.

D. Samson et al., *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 94, 2011, S. 46-60, описывает синтез бидентатных, бис-бидентатных и олиго-бидентатных ди-гетероариламиновых N,N-лигандов, особенно 2,4-диаминтриазиновых соединений, которые замещены фенилхинолином.

V.N. Kotschelew et al., *J. Org. Chemie*, 1995, S. 291-294 (Russia), описывает синтез N4-(2-пиридил)-1,3,5-триазин-2,4-диаминовых производных, в которых пиридильное кольцо незамещено.

K. Myoung Chong, *Synthesis of N2-phenyl-2,4-diamino-6-pyridyls-triazines and N2-(1,2,4-triazoyl-3)-triazines*, 1985, описывает синтез 2,4-диаминтриазиновых соединений.

G. Fatma et al., *Saudi Pharmaceutical Journal*, Vol. 16, No. 2, 2008, S. 103-111, описывает гетероциклические бензимидазольные производные, несущие 1,3,5-триазиновую группу с разными заместителями по C-2 и C-5 бензимидазольного кольца. Для этих производных была оценена их противовирусная активность против HSV-1.

US 2474194 касается N-гетероциклических гуанаминов, которые способны реагировать с формальдегидом с образованием смол.

US 2010/0016158 описывает диаминотриазины, которые замещены гидрированными гетероциклами.

DE 19744711 описывает диаминотриазины, которые замещены гетероарилалкильными радикалами.

US 3932167 описывает диаминотриазины, которые замещены арилалкильными радикалами.

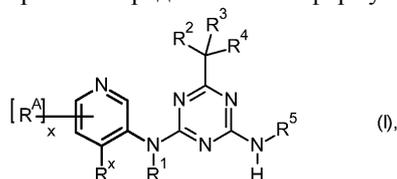
WO 15/007711 описывает гербицидные азиды, которые замещены пиридином.

Однако гербицидные свойства этих известных соединений относительно вредных растений не всегда достаточно удовлетворительны.

Поэтому целью настоящего изобретения было получение азидов формулы (I), имеющих улучшенное гербицидное действие. В частности, предлагаются азиды формулы (I), которые имеют высокую гербицидную активность, в частности, даже при низких нормах применения, и которые являются достаточно совместимыми с культурными растениями для коммерческого применения.

Эти и дополнительные цели достигаются с помощью азидов формулы (I), определенных ниже.

Таким образом, настоящее изобретение предлагает азид формулы (I)



в которой R<sup>1</sup> представляет собой H;

R<sup>2</sup> представляет собой H, галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;

R<sup>3</sup> выбирают из группы, содержащей H, галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил;

R<sup>4</sup> выбирают из группы, содержащей H, галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил;

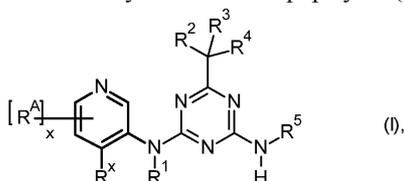
R<sup>5</sup> представляет собой H;

R<sup>x</sup> выбирают из группы, содержащей Cl, Br, OH, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, возможно частично галогенированный;

R<sup>A</sup> выбирают из группы, содержащей галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкенил, фенил, тиенил, фурил;

x представляет собой 1, 2 или 3.

Изобретение также касается способа получения азиды формулы (I)



в которой R<sup>1</sup> представляет собой H;

R<sup>2</sup> представляет собой H, галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;

R<sup>3</sup> выбирают из группы, содержащей H, галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил;

R<sup>4</sup> выбирают из группы, содержащей H, галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил;

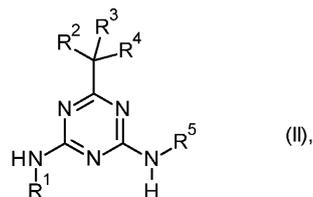
R<sup>5</sup> представляет собой H;

R<sup>x</sup> выбирают из группы, содержащей Cl, Br, OH, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, возможно частично галогенированный;

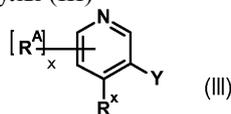
R<sup>A</sup> выбирают из группы, содержащей галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкенил, фенил, тиенил, фурил;

x представляет собой 1, 2 или 3,

в котором триазин формулы (II)



вводят в реакцию с пиридином формулы (III)



в которой  $R^x$  и  $R^A$  являются такими, как определено выше, и Y представляет собой галоген, в присутствии основания и катализатора.

Настоящее изобретение также предлагает агрохимические композиции содержащие по меньшей мере один азин формулы (I) и вспомогательные агенты, обычные для формирования средств для защиты сельскохозяйственных культур.

Настоящее изобретение также предлагает способ контроля нежелательной растительности, который включает действие гербицидно-эффективного количества по меньшей мере одного азина формулы (I) на растения, их семена и/или их место обитания. Применение может быть осуществлено до (довсходовое), во время и/или после (послевсходовое), предпочтительно до появления нежелательных растений.

Настоящее изобретение также предлагает применение азинов формулы (I) в качестве гербицидов, то есть для контроля вредных растений.

Дополнительные варианты реализации настоящего изобретения очевидны из формулы изобретения, описания и примеров. Следует понимать, что признаки, упомянутые выше, и показанные ниже объекты изобретения могут быть использованы не только в комбинации, приведенной в каждом отдельном случае, но также в других комбинациях, без ухода от рамок изобретения.

Как используются в данном документе, термины "контроль" и "борьба" являются синонимами.

Как используются в данном документе, термины "нежелательная растительность" и "вредные растения" являются синонимами.

Если азины формулы (I), как описано в данном документе, способны образовывать геометрические изомеры, например E/Z изомеры, возможно применение обоих, чистых изомеров и их смесей в композициях согласно изобретению.

Если азины формулы (I), как описано в данном документе, имеют один или более центров хиральности и, как следствие, существуют как энантиомеры или диастереомеры, возможно применение обоих, чистых энантиомеров и диастереомеров и их смесей в композициях согласно изобретению.

Если азины формулы (I), как описано в данном документе, имеют ионизируемые функциональные группы, они также могут быть использованы в форме их сельскохозяйственно-приемлемых солей. В основном, пригодными являются соли тех катионов и кислотно-аддитивные соли тех кислот, чьи катионы и анионы, соответственно, не имеют вредного влияния на активность активных соединений.

Предпочтительными катионами являются ионы щелочных металлов, предпочтительно лития, натрия и калия, щелочноземельных металлов, предпочтительно кальция и магния, и переходных металлов, предпочтительно марганца, меди, цинка и железа, а также аммония и замещенного аммония, в котором от одного до четырех атомов водорода заменены  $C_1$ - $C_4$ -алкилом, гидроксид- $C_1$ - $C_4$ -алкилом,  $C_1$ - $C_4$ -алкокси- $C_1$ - $C_4$ -алкилом, гидроксид- $C_1$ - $C_4$ -алкокси- $C_1$ - $C_4$ -алкилом, фенилом или бензилом, предпочтительно аммоний, метиламмоний, изопропиламмоний, диметиламмоний, диизопропиламмоний, триметиламмоний, гептиламмоний, додециламмоний, тетрадециламмоний, тетраметиламмоний, тетраэтиламмоний, тетрабутиламмоний, 2-гидроксиэтиламмоний (оламиновая соль), 2-(2-гидроксиэтил-1-окси)этил-1-иламмоний (дигликольаминовая соль), ди(2-гидроксиэтил-1-ил)аммоний (диоламиновая соль), трис(2-гидроксиэтил)аммоний (троламиновая соль), трис(2-гидроксипропил)аммоний, бензилтриметиламмоний, бензилтриэтиламмоний, N,N,N-триметиламиноламин (холиновая соль) и, кроме того, ионы фосфония, ионы сульфония, предпочтительно три( $C_1$ - $C_4$ -алкил)сульфоний, такой как триметилсульфоний, и ионы сульфоксония, предпочтительно три( $C_1$ - $C_4$ -алкил)-сульфоксоний, и в заключение соли полиосновных аминов, таких как N,N-бис-(3-аминопропил)метиламин и диэтилентриамин.

Анионами пригодных кислотно-аддитивных солей являются, главным образом, хлорид, бромид, фторид, йодид, гидросульфат, метилсульфат, сульфат, дигидрофосфат, гидрофосфат, нитрат, бикарбонат, карбонат, гексафторсиликат, гексафторфосфат, бензоат, а также анионы  $C_1$ - $C_4$ -алкановых кислот, предпочтительно формиат, ацетат, пропионат и бутират.

Дополнительные варианты реализации настоящего изобретения очевидны из формулы изобретения, описания и примеров. Следует понимать, что признаки, упомянутые выше, и показанные ниже объекты изобретения могут быть использованы не только в комбинации, приведенной в каждом отдельном слу-

чае, но также в других комбинациях, без ухода от рамок изобретения.

Органические фрагменты, упомянутые в определении переменных, например А, R<sup>1</sup>-R<sup>5</sup> представляют собой - подобно термину галоген - сборные термины для отдельных перечней представителей отдельных групп. Термин галоген означает в каждом случае фтор, хлор, бром или йод. Все углеводородные цепи, то есть все алкильные, галоалкильные, алкенильные, алкинильные, алкокси, алкилтио, алкилсульфинильные, алкилсульфонильные, (алкил)амино, ди(алкил)амино цепи могут быть неразветвленными или разветвленными, приставка C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub> означает в каждом случае возможное количество атомов углерода в группе.

Примерами таких значений являются:

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, а также C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкильные заместители C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкилтио, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкилсульфонила, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)карбонила, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)карбонила, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси)карбонила, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)карбонилокси, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкилокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкила, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкила, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкиламино)карбонила, ди(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)аминокарбонила, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкиламино)сульфонила, ди(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)аминоссульфонила или фенил-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкила: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, как упомянуто выше, а также, например, н-пентил, 1-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 2,2-диметилпропил, 1-этилпропил, н-гексил, 1,1-диметилпропил, 1,2-диметилпропил, 1-метилпентил, 2-метилпентил, 3-метилпентил, 4-метилпентил, 1,1-диметилбутил, 1,2-диметилбутил, 1,3-диметилбутил, 2,2-диметилбутил, 2,3-диметилбутил, 3,3-диметилбутил, 1-этилбутил, 2-этилбутил, 1,1,2-триметилпропил, 1,2,2-триметилпропил, 1-этил-1-метилпропил или 1-этил-2-метилпропил, предпочтительно метил, этил, н-пропил, 1-метилэтил, н-бутил, 1,1-диметилэтил, н-пентил или н-гексил;

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил, а также также C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкильные заместители (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил)-карбонила, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил)-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкила и (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкил)-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси: моноциклические насыщенные углеводороды, имеющие 3-6 кольцевых членов, такие как циклопропил, циклобутил, циклопентил и циклогексил;

C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкенил: например, этенил, 1-пропенил, 2-пропенил, 1-метилэтенил, 1-бутенил, 2-бутенил, 3-бутенил, 1-метил-1-пропенил, 2-метил-1-пропенил, 1-метил-2-пропенил, 2-метил-2-пропенил, 1-пентенил, 2-пентенил, 3-пентенил, 4-пентенил, 1-метил-1-бутенил, 2-метил-1-бутенил, 3-метил-1-бутенил, 1-метил-2-бутенил, 2-метил-2-бутенил, 3-метил-2-бутенил, 1-метил-3-бутенил, 2-метил-3-бутенил, 3-метил-3-бутенил, 1,1-диметил-2-пропенил, 1,2-диметил-1-пропенил, 1,2-диметил-2-пропенил, 1-этил-1-пропенил, 1-этил-2-пропенил, 1-гексенил, 2-гексенил, 3-гексенил, 4-гексенил, 5-гексенил, 1-метил-1-пентенил, 2-метил-1-пентенил, 3-метил-1-пентенил, 4-метил-1-пентенил, 1-метил-2-пентенил, 2-метил-2-пентенил, 3-метил-2-пентенил, 4-метил-2-пентенил, 1-метил-3-пентенил, 2-метил-3-пентенил, 3-метил-3-пентенил, 4-метил-3-пентенил, 1-метил-4-пентенил, 2-метил-4-пентенил, 3-метил-4-пентенил, 4-метил-4-пентенил, 1,1-диметил-2-бутенил, 1,1-диметил-3-бутенил, 1,2-диметил-1-бутенил, 1,2-диметил-2-бутенил, 1,2-диметил-3-бутенил, 1,3-диметил-1-бутенил, 1,3-диметил-2-бутенил, 1,3-диметил-3-бутенил, 2,2-диметил-3-бутенил, 2,3-диметил-1-бутенил, 2,3-диметил-2-бутенил, 2,3-диметил-3-бутенил, 3,3-диметил-1-бутенил, 3,3-диметил-2-бутенил, 1-этил-1-бутенил, 1-этил-2-бутенил, 1-этил-3-бутенил, 2-этил-1-бутенил, 2-этил-2-бутенил, 2-этил-3-бутенил, 1,1,2-триметил-2-пропенил, 1-этил-1-метил-2-пропенил, 1-этил-2-метил-1-пропенил и 1-этил-2-метил-2-пропенил;

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-циклоалкенил: 1-циклопропенил, 2-циклопропенил, 1-циклобутенил, 2-циклобутенил, 1-циклопентенил, 2-циклопентенил, 1,3-циклопентадиенил, 1,4-циклопентадиенил, 2,4-циклопентадиенил, 1-циклогексенил, 2-циклогексенил, 3-циклогексенил, 1,3-циклогексадиенил, 1,4-циклогексадиенил, 2,5-циклогексадиенил;

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси, а также также C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси заместители (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси)карбонила, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкила, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси)сульфонила, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси)-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси)-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкенила, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси)-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкинила: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкокси, как упомянуто выше, а также, например, пентокси, 1-метилбутокс, 2-метилбутокс, 3-метоксибутокс, 1,1-диметилпропокси, 1,2-диметилпропокси, 2,2-диметилпропокси, 1-этилпропокси, гексокси, 1-метилпентокси, 2-метилпентокси, 3-метилпентокси, 4-метилпентокси, 1,1-диметилбутокс, 1,2-диметилбутокс, 1,3-диметилбутокс, 2,2-диметилбутокс, 2,3-диметилбутокс, 3,3-диметилбутокс, 1-этилбутокс, 2-этилбутокс, 1,1,2-триметилпропокси, 1,2,2-триметилпропокси, 1-этил-1-метилпропокси и 1-этил-2-метилпропокси.

Примеры пригодных комбинаций R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> приведены в следующей таблице:

| №  | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>  | R <sup>4</sup>                |
|----|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| 1. | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               |
| 2. | F               | F               | CH <sub>3</sub>               |
| 3. | F               | H               | CH <sub>3</sub>               |
| 4. | F               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               |
| 5. | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               |
| 6. | F               | H               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| 7. | H               | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |

|     |                  |                               |   |
|-----|------------------|-------------------------------|---|
| 8.  | F                | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| 9.  | H                | OCH <sub>3</sub>              | CH <sub>3</sub>   |
| 10. | H                | OCH <sub>3</sub>              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| 11. | F                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| 12. | H                | OCH <sub>3</sub>              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |
| 13. | H                | H                             | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| 14. | H                | F                             | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| 15. | F                | F                             | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| 16. | H                | CH <sub>3</sub>               | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| 17. | H                | OCH <sub>3</sub>              | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| 18. | F                | CH <sub>3</sub>               | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| 19. | H                | H                             | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                     |
| 20. | H                | F                             | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                     |
| 21. | F                | F                             | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                     |
| 22. | H                | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                     |
| 23. | H                | OCH <sub>3</sub>              | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                     |
| 24. | F                | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                     |
| 25. | H                | H                             | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| 26. | H                | F                             | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| 27. | F                | F                             | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| 28. | H                | CH <sub>3</sub>               | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| 29. | H                | OCH <sub>3</sub>              | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| 30. | F                | CH <sub>3</sub>               | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| 31. | H                | H                             | циклопропил   |
| 32. | H                | F                             | циклопропил   |
| 33. | F                | F                             | циклопропил   |
| 34. | H                | CH <sub>3</sub>               | циклопропил   |
| 35. | H                | OCH <sub>3</sub>              | циклопропил   |
| 36. | F                | CH <sub>3</sub>               | циклопропил   |
| 37. | H                | CH <sub>3</sub>               | CF <sub>3</sub>   |
| 38. | F                | CH <sub>3</sub>               | CF <sub>3</sub>   |
| 39. | F                | CH <sub>2</sub> OH            | H   |
| 40. | F                | CH <sub>2</sub> OH            | CH <sub>3</sub>   |
| 41. | H                |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  |
| 42. | CH <sub>3</sub>  |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  |
| 43. | OCH <sub>3</sub> |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  |
| 44. | F                |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  |
| 45. | Cl               |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>  |
| 46. | H                |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                                   |
| 47. | CH <sub>3</sub>  |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                                   |
| 48. | OCH <sub>3</sub> |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                                   |
| 49. | F                |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                                   |
| 50. | Cl               |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                                   |
| 51. | H                |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                  |
| 52. | CH <sub>3</sub>  |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                  |
| 53. | OCH <sub>3</sub> |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                  |
| 54. | F                |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                  |
| 55. | Cl               |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                  |
| 56. | H                |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> |
| 57. | CH <sub>3</sub>  |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> |
| 58. | OCH <sub>3</sub> |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> |
| 59. | F                |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> |
| 60. | Cl               |                               | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> |
| 61. | H                |                               | O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                                 |
| 62. | CH <sub>3</sub>  |                               | O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                                 |
| 63. | OCF <sub>3</sub> |                               | O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                                 |
| 64. | H                |                               | O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                |
| 65. | CH <sub>3</sub>  |                               | O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                |
| 66. | OCF <sub>3</sub> |                               | O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>                |

Предпочтительными вариантами реализации представленного изобретения являются следующие соединения I.A-1, I.A-2, I.A-3, I.A-4, I.A-5, I.A-6, I.A-7, I.A-8, I.A-9; I.B-1, I.B-2, I.B-3, I.B-4, I.B-5, I.B-6, I.B-7, I.B-8, I.B-9. В этих формулах заместители R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>4</sup> и R<sup>x</sup> являются независимо такими, как определено выше или предпочтительно определено в данном документе

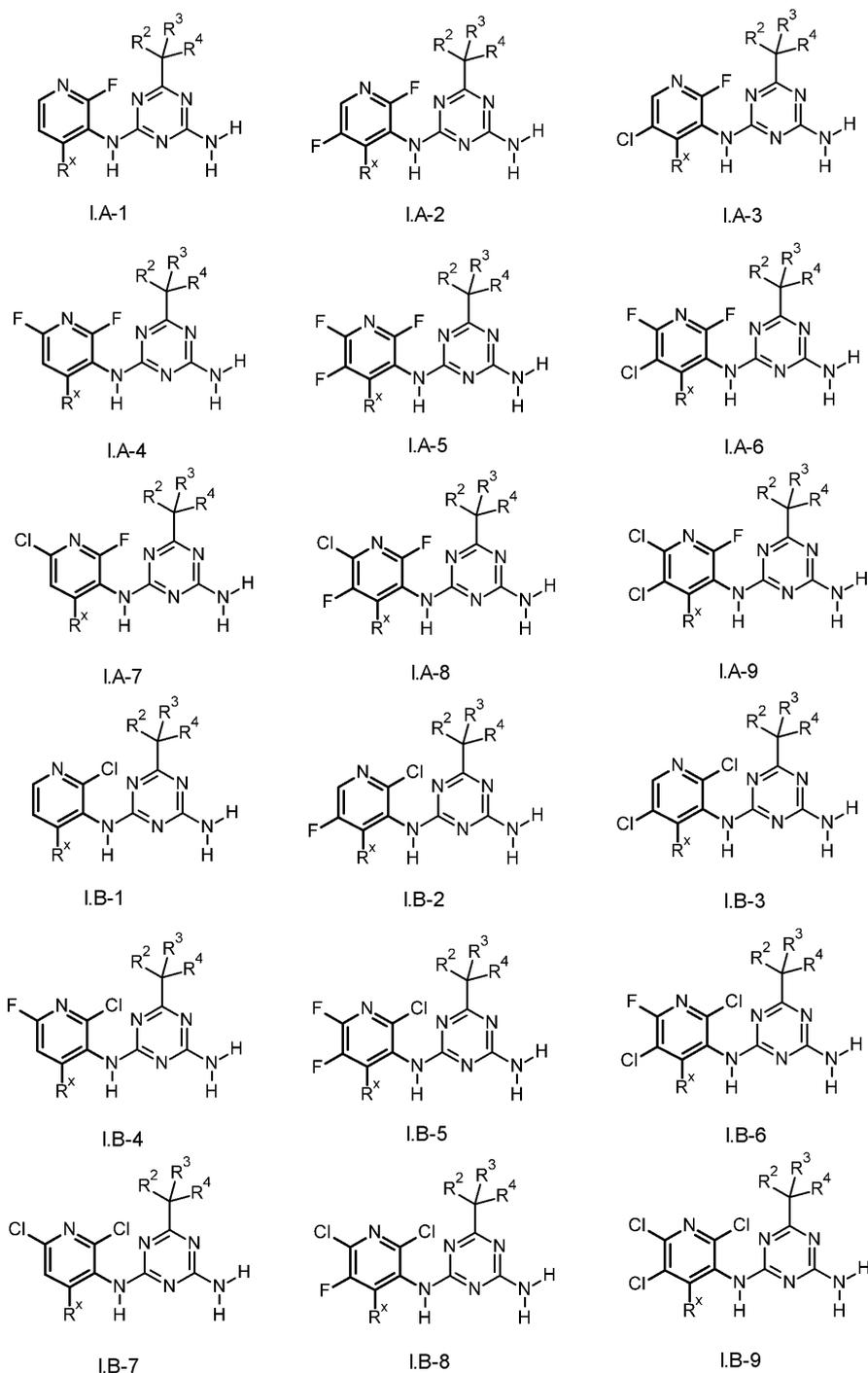


Таблица 1-1. Соединения формулы I.A-1, I.A-2, I.A-3, I.A-4, I.A-5, I.A-6, I.A-7, I.A-8, I.A-9, в которых значение для комбинации  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  и  $R^x$  для каждого отдельного соединения соответствует в каждом случае одному ряду табл. А (соединения I.A-1,1-1.A-1 - I.A-1,1-1.A-918, соединения I.A-2,1-1.A-1 - I.A-2,1-1.A-918, соединения I.A-3,1-1.A-1 - I.A-3,1-1.A-918, соединения I.A-4,1-1.A-1 - I.A-4,1-1.A-918, соединения I.A-5,1-1.A-1 - I.A-5,1-1.A-918, соединения I.A-6,1-1.A-1 - I.A-6,1-1.A-918, соединения I.A-7,1-1.A-1 - I.A-7,1-1.A-918, соединения I.A-8,1-1.A-1 - I.A-8,1-1.A-918, соединения I.A-9,1-1.A-1 - I.A-9,1-1.A-918).

Таблица 1-2. Соединения формулы I.B-1, I.B-2, I.B-3, I.B-4, I.B-5, I.B-6, I.B-7, I.B-8, I.B-9, в которых значение для комбинации  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  и  $R^x$  для каждого отдельного соединения соответствует в каждом случае одному ряду табл. А (соединения I.B-1,1-2.A-1 - I.B-1,1-2.A-918, соединения I.B-2,1-2.A-1 - I.B-2,1-2.A-918, соединения I.B-3,1-2.A-1 - I.B-3,1-2.A-918, соединения I.B-4,1-2.A-1 - I.B-4,1-2.A-918, соединения I.B-5,1-2.A-1 - I.B-5,1-2.A-918, соединения I.B-6,1-2.A-1 - I.B-6,1-2.A-918, соединения I.B-7,1-2.A-1 - I.B-7,1-2.A-918, соединения I.B-8,1-2.A-1 - I.B-8,1-2.A-918, соединения I.B-9,1-2.A-1 - I.B-9,1-2.A-918).

Таблица А

| №     | R <sup>3</sup>                | R <sup>4</sup>   | R <sup>2</sup> | R <sup>X</sup> |
|-------|-------------------------------|--|----------------|----------------|
| A-1.  | F                             | H  | H              | Cl             |
| A-2.  | CH <sub>3</sub>               | H  | H              | Cl             |
| A-3.  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H  | H              | Cl             |
| A-4.  | CF <sub>3</sub>               | H  | H              | Cl             |
| A-5.  | CH <sub>2</sub> OH            | H  | H              | Cl             |
| A-6.  | F                             | F  | H              | Cl             |
| A-7.  | CH <sub>3</sub>               | F  | H              | Cl             |
| A-8.  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | F  | H              | Cl             |
| A-9.  | CF <sub>3</sub>               | F  | H              | Cl             |
| A-10. | CH <sub>2</sub> OH            | F  | H              | Cl             |
| A-11. | F                             | CH <sub>3</sub>  | H              | Cl             |
| A-12. | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>  | H              | Cl             |
| A-13. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | CH <sub>3</sub>  | H              | Cl             |
| A-14. | CF <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>  | H              | Cl             |
| A-15. | CH <sub>2</sub> OH            | CH <sub>3</sub>  | H              | Cl             |
| A-16. | F                             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H              | Cl             |
| A-17. | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H              | Cl             |
| A-18. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H              | Cl             |
| A-19. | CF <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H              | Cl             |
| A-20. | CH <sub>2</sub> OH            | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H              | Cl             |
| A-21. | F                             | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-22. | CH <sub>3</sub>               | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-23. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-24. | CF <sub>3</sub>               | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-25. | CH <sub>2</sub> OH            | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-26. | F                             | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-27. | CH <sub>3</sub>               | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-28. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-29. | CF <sub>3</sub>               | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-30. | CH <sub>2</sub> OH            | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-31. | F                             | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>  | H              | Cl             |
| A-32. | CH <sub>3</sub>               | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>  | H              | Cl             |
| A-33. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>  | H              | Cl             |
| A-34. | CF <sub>3</sub>               | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>  | H              | Cl             |
| A-35. | CH <sub>2</sub> OH            | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>  | H              | Cl             |
| A-36. | F                             | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-37. | CH <sub>3</sub>               | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-38. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-39. | CF <sub>3</sub>               | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-40. | CH <sub>2</sub> OH            | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>  | H              | Cl             |
| A-41. | F                             | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>  | H              | Cl             |
| A-42. | CH <sub>3</sub>               | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>  | H              | Cl             |
| A-43. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>  | H              | Cl             |
| A-44. | CF <sub>3</sub>               | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>  | H              | Cl             |
| A-45. | CH <sub>2</sub> OH            | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>  | H              | Cl             |
| A-46. |                               | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   | H              | Cl             |
| A-47. |                               | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                     | H              | Cl             |
| A-48. |                               | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                     | H              | Cl             |
| A-49. |                               | -<br>(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- | H              | Cl             |
| A-50. |                               | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  | H              | Cl             |

|       |  |                                 |    |    |
|-------|--|---------------------------------|----|----|
| A-51. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-                                | H                               | Cl |    |
| A-52. | F  | H                               | F  | Cl |
| A-53. | CH <sub>3</sub>  | H                               | F  | Cl |
| A-54. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | F  | Cl |
| A-55. | CF <sub>3</sub>  | H                               | F  | Cl |
| A-56. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | F  | Cl |
| A-57. | F  | F                               | F  | Cl |
| A-58. | CH <sub>3</sub>  | F                               | F  | Cl |
| A-59. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | F  | Cl |
| A-60. | CF <sub>3</sub>  | F                               | F  | Cl |
| A-61. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | F  | Cl |
| A-62. | F  | CH <sub>3</sub>                 | F  | Cl |
| A-63. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | F  | Cl |
| A-64. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | F  | Cl |
| A-65. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | F  | Cl |
| A-66. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | F  | Cl |
| A-67. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Cl |
| A-68. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Cl |
| A-69. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Cl |
| A-70. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Cl |
| A-71. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Cl |
| A-72. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | Cl |
| A-73. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | Cl |
| A-74. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | Cl |
| A-75. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | Cl |
| A-76. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | Cl |
| A-77. | F  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | Cl |
| A-78. | CH <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | Cl |
| A-79. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | Cl |
| A-80. | CF <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | Cl |
| A-81. | CH <sub>2</sub> OH   | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | Cl |
| A-82. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Cl |
| A-83. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Cl |
| A-84. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Cl |
| A-85. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Cl |
| A-86. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Cl |
| A-87. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | Cl |
| A-88. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | Cl |
| A-89. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | Cl |
| A-90. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | Cl |
| A-91. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | Cl |
| A-92. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | Cl |
| A-93. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | Cl |
| A-94. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | Cl |
| A-95. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | Cl |
| A-96. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | Cl |
| A-97. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 | F                               | Cl |    |
| A-98. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 | F                               | Cl |    |
| A-99. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- | F                               | Cl |    |

|        |  |                                 |    |    |
|--------|--|---------------------------------|----|----|
| A-100. | -<br>(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | F  | Cl |
| A-101. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | F  | Cl |
| A-102. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | F  | Cl |
| A-103. | F  | H                               | Cl | Cl |
| A-104. | CH <sub>3</sub>  | H                               | Cl | Cl |
| A-105. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | Cl | Cl |
| A-106. | CF <sub>3</sub>  | H                               | Cl | Cl |
| A-107. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | Cl | Cl |
| A-108. | F  | F                               | Cl | Cl |
| A-109. | CH <sub>3</sub>  | F                               | Cl | Cl |
| A-110. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | Cl | Cl |
| A-111. | CF <sub>3</sub>  | F                               | Cl | Cl |
| A-112. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | Cl | Cl |
| A-113. | F  | CH <sub>3</sub>                 | Cl | Cl |
| A-114. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | Cl | Cl |
| A-115. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | Cl | Cl |
| A-116. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | Cl | Cl |
| A-117. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | Cl | Cl |
| A-118. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Cl |
| A-119. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Cl |
| A-120. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Cl |
| A-121. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Cl |
| A-122. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Cl |
| A-123. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Cl |
| A-124. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Cl |
| A-125. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Cl |
| A-126. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Cl |
| A-127. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Cl |
| A-128. | F  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Cl |
| A-129. | CH <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Cl |
| A-130. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Cl |
| A-131. | CF <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Cl |
| A-132. | CH <sub>2</sub> OH   | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Cl |
| A-133. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Cl |
| A-134. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Cl |
| A-135. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Cl |
| A-136. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Cl |
| A-137. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Cl |
| A-138. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl | Cl |
| A-139. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl | Cl |
| A-140. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl | Cl |
| A-141. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl | Cl |
| A-142. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl | Cl |
| A-143. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl | Cl |
| A-144. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl | Cl |
| A-145. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl | Cl |
| A-146. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl | Cl |
| A-147. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl | Cl |

|        |  |                                 |                 |    |
|--------|--|---------------------------------|-----------------|----|
| A-148. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   | Cl                              | Cl              |    |
| A-149. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                     | Cl                              | Cl              |    |
| A-150. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                     | Cl                              | Cl              |    |
| A-151. | -<br>(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- | Cl                              | Cl              |    |
| A-152. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  | Cl                              | Cl              |    |
| A-153. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  | Cl                              | Cl              |    |
| A-154. | F  | H                               | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-155. | CH <sub>3</sub>  | H                               | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-156. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-157. | CF <sub>3</sub>  | H                               | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-158. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-159. | F  | F                               | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-160. | CH <sub>3</sub>  | F                               | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-161. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-162. | CF <sub>3</sub>  | F                               | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-163. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-164. | F  | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-165. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-166. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-167. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-168. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-169. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-170. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-171. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-172. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-173. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-174. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-175. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-176. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-177. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-178. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-179. | F  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-180. | CH <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-181. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-182. | CF <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-183. | CH <sub>2</sub> OH   | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-184. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-185. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-186. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-187. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-188. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-189. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-190. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-191. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-192. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-193. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-194. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |
| A-195. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub> | Cl |

|        |  |                                 |                  |    |
|--------|--|---------------------------------|------------------|----|
| A-196. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Cl |
| A-197. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Cl |
| A-198. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Cl |
| A-199. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | CH <sub>3</sub>  | Cl |
| A-200. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | CH <sub>3</sub>  | Cl |
| A-201. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | CH <sub>3</sub>  | Cl |
| A-202. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | CH <sub>3</sub>  | Cl |
| A-203. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | CH <sub>3</sub>  | Cl |
| A-204. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | CH <sub>3</sub>  | Cl |
| A-205. | F  | H                               | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-206. | CH <sub>3</sub>  | H                               | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-207. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-208. | CF <sub>3</sub>  | H                               | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-209. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-210. | F  | F                               | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-211. | CH <sub>3</sub>  | F                               | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-212. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-213. | CF <sub>3</sub>  | F                               | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-214. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-215. | F  | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-216. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-217. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-218. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-219. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-220. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-221. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-222. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-223. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-224. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-225. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-226. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-227. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-228. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-229. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-230. | F  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-231. | CH <sub>3</sub>  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-232. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-233. | CF <sub>3</sub>  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-234. | CH <sub>2</sub> OH   | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-235. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-236. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-237. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-238. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-239. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-240. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-241. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-242. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-243. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |

|        |  |                                 |                  |    |
|--------|--|---------------------------------|------------------|----|
| A-244. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-245. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-246. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-247. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-248. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-249. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-250. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-251. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-252. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-253. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-254. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-255. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | OCH <sub>3</sub> | Cl |
| A-256. | F  | H                               | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-257. | CH <sub>3</sub>  | H                               | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-258. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-259. | CF <sub>3</sub>  | H                               | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-260. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-261. | F  | F                               | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-262. | CH <sub>3</sub>  | F                               | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-263. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-264. | CF <sub>3</sub>  | F                               | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-265. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-266. | F  | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-267. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-268. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-269. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-270. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-271. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-272. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-273. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-274. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-275. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-276. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-277. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-278. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-279. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-280. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-281. | F  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-282. | CH <sub>3</sub>  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-283. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-284. | CF <sub>3</sub>  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-285. | CH <sub>2</sub> OH   | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-286. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-287. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-288. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-289. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-290. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-291. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |

|        |  |                                 |                  |    |
|--------|--|---------------------------------|------------------|----|
| A-292. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-293. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-294. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-295. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-296. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-297. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-298. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-299. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-300. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-301. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-302. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-303. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-304. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-305. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-306. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | OCF <sub>3</sub> | Cl |
| A-307. | F  | H                               | H                | Br |
| A-308. | CH <sub>3</sub>  | H                               | H                | Br |
| A-309. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | H                | Br |
| A-310. | CF <sub>3</sub>  | H                               | H                | Br |
| A-311. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | H                | Br |
| A-312. | F  | F                               | H                | Br |
| A-313. | CH <sub>3</sub>  | F                               | H                | Br |
| A-314. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | H                | Br |
| A-315. | CF <sub>3</sub>  | F                               | H                | Br |
| A-316. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | H                | Br |
| A-317. | F  | CH <sub>3</sub>                 | H                | Br |
| A-318. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | H                | Br |
| A-319. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | H                | Br |
| A-320. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | H                | Br |
| A-321. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | H                | Br |
| A-322. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                | Br |
| A-323. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                | Br |
| A-324. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                | Br |
| A-325. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                | Br |
| A-326. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                | Br |
| A-327. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                | Br |
| A-328. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                | Br |
| A-329. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                | Br |
| A-330. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                | Br |
| A-331. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                | Br |
| A-332. | F  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                | Br |
| A-333. | CH <sub>3</sub>  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                | Br |
| A-334. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                | Br |
| A-335. | CF <sub>3</sub>  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                | Br |
| A-336. | CH <sub>2</sub> OH   | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                | Br |
| A-337. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | H                | Br |
| A-338. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | H                | Br |
| A-339. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | H                | Br |

|        |  |                                 |   |    |
|--------|--|---------------------------------|---|----|
| A-340. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | H | Br |
| A-341. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | H | Br |
| A-342. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | H | Br |
| A-343. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | H | Br |
| A-344. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | H | Br |
| A-345. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | H | Br |
| A-346. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | H | Br |
| A-347. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | H | Br |
| A-348. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | H | Br |
| A-349. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | H | Br |
| A-350. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | H | Br |
| A-351. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | H | Br |
| A-352. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | H | Br |
| A-353. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | H | Br |
| A-354. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | H | Br |
| A-355. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | H | Br |
| A-356. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | H | Br |
| A-357. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | H | Br |
| A-358. | F  | H                               | F | Br |
| A-359. | CH <sub>3</sub>  | H                               | F | Br |
| A-360. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | F | Br |
| A-361. | CF <sub>3</sub>  | H                               | F | Br |
| A-362. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | F | Br |
| A-363. | F  | F                               | F | Br |
| A-364. | CH <sub>3</sub>  | F                               | F | Br |
| A-365. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | F | Br |
| A-366. | CF <sub>3</sub>  | F                               | F | Br |
| A-367. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | F | Br |
| A-368. | F  | CH <sub>3</sub>                 | F | Br |
| A-369. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | F | Br |
| A-370. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | F | Br |
| A-371. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | F | Br |
| A-372. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | F | Br |
| A-373. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F | Br |
| A-374. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F | Br |
| A-375. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F | Br |
| A-376. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F | Br |
| A-377. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F | Br |
| A-378. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F | Br |
| A-379. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F | Br |
| A-380. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F | Br |
| A-381. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F | Br |
| A-382. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F | Br |
| A-383. | F  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F | Br |
| A-384. | CH <sub>3</sub>  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F | Br |
| A-385. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F | Br |
| A-386. | CF <sub>3</sub>  | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F | Br |
| A-387. | CH <sub>2</sub> OH   | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F | Br |

|        |  |                                 |    |    |
|--------|--|---------------------------------|----|----|
| A-388. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Br |
| A-389. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Br |
| A-390. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Br |
| A-391. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Br |
| A-392. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | Br |
| A-393. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | Br |
| A-394. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | Br |
| A-395. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | Br |
| A-396. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | Br |
| A-397. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | Br |
| A-398. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | Br |
| A-399. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | Br |
| A-400. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | Br |
| A-401. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | Br |
| A-402. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | Br |
| A-403. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | F  | Br |
| A-404. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | F  | Br |
| A-405. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | F  | Br |
| A-406. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | F  | Br |
| A-407. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | F  | Br |
| A-408. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | F  | Br |
| A-409. | F  | H                               | Br | Br |
| A-410. | CH <sub>3</sub>  | H                               | Br | Br |
| A-411. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | Cl | Br |
| A-412. | CF <sub>3</sub>  | H                               | Cl | Br |
| A-413. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | Cl | Br |
| A-414. | F  | F                               | Cl | Br |
| A-415. | CH <sub>3</sub>  | F                               | Cl | Br |
| A-416. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | Cl | Br |
| A-417. | CF <sub>3</sub>  | F                               | Cl | Br |
| A-418. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | Cl | Br |
| A-419. | F  | CH <sub>3</sub>                 | Cl | Br |
| A-420. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | Cl | Br |
| A-421. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | Cl | Br |
| A-422. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | Cl | Br |
| A-423. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | Cl | Br |
| A-424. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Br |
| A-425. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Br |
| A-426. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Br |
| A-427. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Br |
| A-428. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl | Br |
| A-429. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Br |
| A-430. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Br |
| A-431. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Br |
| A-432. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Br |
| A-433. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Br |
| A-434. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Br |
| A-435. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl | Br |

|        |  |                                 |                 |    |
|--------|--|---------------------------------|-----------------|----|
| A-436. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl              | Br |
| A-437. | CF <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl              | Br |
| A-438. | CH <sub>2</sub> OH   | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl              | Br |
| A-439. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | Br |
| A-440. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | Br |
| A-441. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | Br |
| A-442. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | Br |
| A-443. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | Br |
| A-444. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl              | Br |
| A-445. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl              | Br |
| A-446. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl              | Br |
| A-447. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl              | Br |
| A-448. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl              | Br |
| A-449. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl              | Br |
| A-450. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl              | Br |
| A-451. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl              | Br |
| A-452. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl              | Br |
| A-453. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl              | Br |
| A-454. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | Cl              | Br |
| A-455. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | Cl              | Br |
| A-456. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | Cl              | Br |
| A-457. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | Cl              | Br |
| A-458. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | Cl              | Br |
| A-459. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | Cl              | Br |
| A-460. | F  | H                               | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-461. | CH <sub>3</sub>  | H                               | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-462. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-463. | CF <sub>3</sub>  | H                               | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-464. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-465. | F  | F                               | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-466. | CH <sub>3</sub>  | F                               | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-467. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-468. | CF <sub>3</sub>  | F                               | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-469. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-470. | F  | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-471. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-472. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-473. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-474. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-475. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-476. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-477. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-478. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-479. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-480. | F  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-481. | CH <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-482. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Br |
| A-483. | CF <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub> | Br |

|        |  |                                 |                  |    |
|--------|--|---------------------------------|------------------|----|
| A-484. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-485. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-486. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-487. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-488. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-489. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-490. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-491. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-492. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-493. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-494. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-495. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-496. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-497. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-498. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-499. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-500. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-501. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-502. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-503. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-504. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-505. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-506. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-507. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-508. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-509. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-510. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | CH <sub>3</sub>  | Br |
| A-511. | F  | H                               | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-512. | CH <sub>3</sub>  | H                               | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-513. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-514. | CF <sub>3</sub>  | H                               | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-515. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-516. | F  | F                               | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-517. | CH <sub>3</sub>  | F                               | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-518. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-519. | CF <sub>3</sub>  | F                               | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-520. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-521. | F  | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-522. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-523. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-524. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-525. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-526. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-527. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-528. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-529. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-530. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-531. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Br |

|        |  |                                 |                  |    |
|--------|--|---------------------------------|------------------|----|
| A-532. | CH <sub>3</sub>  | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-533. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-534. | CF <sub>3</sub>  | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-535. | CH <sub>2</sub> OH   | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-536. | F  | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-537. | CH <sub>3</sub>  | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-538. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-539. | CF <sub>3</sub>  | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-540. | CH <sub>2</sub> OH   | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-541. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-542. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-543. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-544. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-545. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-546. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-547. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-548. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-549. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-550. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-551. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-552. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-553. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-554. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-555. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-556. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-557. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-558. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-559. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-560. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-561. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | OCH <sub>3</sub> | Br |
| A-562. | F  | H                               | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-563. | CH <sub>3</sub>  | H                               | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-564. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-565. | CF <sub>3</sub>  | H                               | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-566. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-567. | F  | F                               | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-568. | CH <sub>3</sub>  | F                               | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-569. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-570. | CF <sub>3</sub>  | F                               | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-571. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-572. | F  | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-573. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-574. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-575. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-576. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-577. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-578. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-579. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |

|        |  |                                 |                  |    |
|--------|--|---------------------------------|------------------|----|
| A-580. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-581. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-582. | F  | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-583. | CH <sub>3</sub>  | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-584. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-585. | CF <sub>3</sub>  | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-586. | CH <sub>2</sub> OH   | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-587. | F  | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-588. | CH <sub>3</sub>  | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-589. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-590. | CF <sub>3</sub>  | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-591. | CH <sub>2</sub> OH   | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-592. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-593. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-594. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-595. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-596. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-597. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-598. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-599. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-600. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-601. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-602. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-603. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-604. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-605. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-606. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-607. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-608. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-609. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-610. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-611. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-612. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | OCF <sub>3</sub> | Br |
| A-613. | F  | H                               | H                | I  |
| A-614. | CH <sub>3</sub>  | H                               | H                | I  |
| A-615. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | H                | I  |
| A-616. | CF <sub>3</sub>  | H                               | H                | I  |
| A-617. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | H                | I  |
| A-618. | F  | F                               | H                | I  |
| A-619. | CH <sub>3</sub>  | F                               | H                | I  |
| A-620. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | H                | I  |
| A-621. | CF <sub>3</sub>  | F                               | H                | I  |
| A-622. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | H                | I  |
| A-623. | F  | CH <sub>3</sub>                 | H                | I  |
| A-624. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | H                | I  |
| A-625. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | H                | I  |
| A-626. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | H                | I  |
| A-627. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | H                | I  |

|        |  |                                 |   |   |
|--------|--|---------------------------------|---|---|
| A-628. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H | I |
| A-629. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H | I |
| A-630. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H | I |
| A-631. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H | I |
| A-632. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H | I |
| A-633. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H | I |
| A-634. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H | I |
| A-635. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H | I |
| A-636. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H | I |
| A-637. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H | I |
| A-638. | F  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H | I |
| A-639. | CH <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H | I |
| A-640. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H | I |
| A-641. | CF <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H | I |
| A-642. | CH <sub>2</sub> OH   | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H | I |
| A-643. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | H | I |
| A-644. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | H | I |
| A-645. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | H | I |
| A-646. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | H | I |
| A-647. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | H | I |
| A-648. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | H | I |
| A-649. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | H | I |
| A-650. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | H | I |
| A-651. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | H | I |
| A-652. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | H | I |
| A-653. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | H | I |
| A-654. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | H | I |
| A-655. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | H | I |
| A-656. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | H | I |
| A-657. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | H | I |
| A-658. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | H | I |
| A-659. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | H | I |
| A-660. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | H | I |
| A-661. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | H | I |
| A-662. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | H | I |
| A-663. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | H | I |
| A-664. | F  | H                               | F | I |
| A-665. | CH <sub>3</sub>  | H                               | F | I |
| A-666. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | F | I |
| A-667. | CF <sub>3</sub>  | H                               | F | I |
| A-668. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | F | I |
| A-669. | F  | F                               | F | I |
| A-670. | CH <sub>3</sub>  | F                               | F | I |
| A-671. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | F | I |
| A-672. | CF <sub>3</sub>  | F                               | F | I |
| A-673. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | F | I |
| A-674. | F  | CH <sub>3</sub>                 | F | I |
| A-675. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | F | I |

|        |  |                                 |    |   |
|--------|--|---------------------------------|----|---|
| A-676. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | F  | I |
| A-677. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | F  | I |
| A-678. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | F  | I |
| A-679. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F  | I |
| A-680. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F  | I |
| A-681. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F  | I |
| A-682. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F  | I |
| A-683. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | F  | I |
| A-684. | F  | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | I |
| A-685. | CH <sub>3</sub>  | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | I |
| A-686. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | I |
| A-687. | CF <sub>3</sub>  | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | I |
| A-688. | CH <sub>2</sub> OH   | н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | I |
| A-689. | F  | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | I |
| A-690. | CH <sub>3</sub>  | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | I |
| A-691. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | I |
| A-692. | CF <sub>3</sub>  | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | I |
| A-693. | CH <sub>2</sub> OH   | и-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | F  | I |
| A-694. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | I |
| A-695. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | I |
| A-696. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | I |
| A-697. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | I |
| A-698. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | F  | I |
| A-699. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | I |
| A-700. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | I |
| A-701. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | I |
| A-702. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | I |
| A-703. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | F  | I |
| A-704. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | I |
| A-705. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | I |
| A-706. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | I |
| A-707. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | I |
| A-708. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | F  | I |
| A-709. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | F  | I |
| A-710. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | F  | I |
| A-711. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | F  | I |
| A-712. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | F  | I |
| A-713. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | F  | I |
| A-714. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | F  | I |
| A-715. | F  | H                               | Cl | I |
| A-716. | CH <sub>3</sub>  | H                               | Cl | I |
| A-717. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | Cl | I |
| A-718. | CF <sub>3</sub>  | H                               | Cl | I |
| A-719. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | Cl | I |
| A-720. | F  | F                               | Cl | I |
| A-721. | CH <sub>3</sub>  | F                               | Cl | I |
| A-722. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | Cl | I |
| A-723. | CF <sub>3</sub>  | F                               | Cl | I |

|        |  |                                 |                 |   |
|--------|--|---------------------------------|-----------------|---|
| A-724. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | Cl              | I |
| A-725. | F  | CH <sub>3</sub>                 | Cl              | I |
| A-726. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | Cl              | I |
| A-727. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | Cl              | I |
| A-728. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | Cl              | I |
| A-729. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | Cl              | I |
| A-730. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | I |
| A-731. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | I |
| A-732. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | I |
| A-733. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | I |
| A-734. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | I |
| A-735. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl              | I |
| A-736. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl              | I |
| A-737. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl              | I |
| A-738. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl              | I |
| A-739. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl              | I |
| A-740. | F  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl              | I |
| A-741. | CH <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl              | I |
| A-742. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl              | I |
| A-743. | CF <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl              | I |
| A-744. | CH <sub>2</sub> OH   | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Cl              | I |
| A-745. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | I |
| A-746. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | I |
| A-747. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | I |
| A-748. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | I |
| A-749. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | Cl              | I |
| A-750. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl              | I |
| A-751. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl              | I |
| A-752. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl              | I |
| A-753. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl              | I |
| A-754. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | Cl              | I |
| A-755. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl              | I |
| A-756. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl              | I |
| A-757. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl              | I |
| A-758. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl              | I |
| A-759. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | Cl              | I |
| A-760. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | Cl              | I |
| A-761. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | Cl              | I |
| A-762. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | Cl              | I |
| A-763. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | Cl              | I |
| A-764. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | Cl              | I |
| A-765. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | Cl              | I |
| A-766. | F  | H                               | CH <sub>3</sub> | I |
| A-767. | CH <sub>3</sub>  | H                               | CH <sub>3</sub> | I |
| A-768. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | CH <sub>3</sub> | I |
| A-769. | CF <sub>3</sub>  | H                               | CH <sub>3</sub> | I |
| A-770. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | CH <sub>3</sub> | I |
| A-771. | F  | F                               | CH <sub>3</sub> | I |

|        |  |                                 |                  |   |
|--------|--|---------------------------------|------------------|---|
| A-772. | CH <sub>3</sub>  | F                               | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-773. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-774. | CF <sub>3</sub>  | F                               | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-775. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-776. | F  | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-777. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-778. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-779. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-780. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-781. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-782. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-783. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-784. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-785. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-786. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-787. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-788. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-789. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-790. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-791. | F  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-792. | CH <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-793. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-794. | CF <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-795. | CH <sub>2</sub> OH   | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-796. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-797. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-798. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-799. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-800. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-801. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-802. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-803. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-804. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-805. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-806. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-807. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-808. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-809. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-810. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-811. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-812. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-813. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-814. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-815. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-816. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | CH <sub>3</sub>  | I |
| A-817. | F  | H                               | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-818. | CH <sub>3</sub>  | H                               | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-819. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | OCH <sub>3</sub> | I |

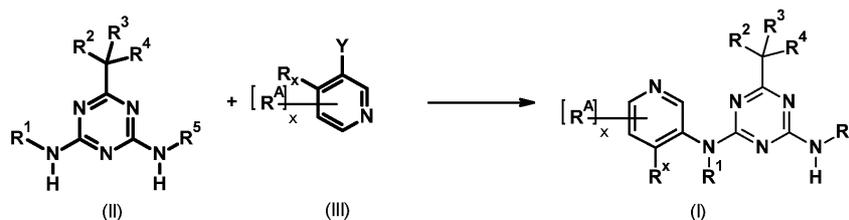
|        |  |                                 |                  |   |
|--------|--|---------------------------------|------------------|---|
| A-820. | CF <sub>3</sub>  | H                               | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-821. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-822. | F  | F                               | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-823. | CH <sub>3</sub>  | F                               | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-824. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-825. | CF <sub>3</sub>  | F                               | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-826. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-827. | F  | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-828. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-829. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-830. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-831. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-832. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-833. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-834. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-835. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-836. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-837. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-838. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-839. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-840. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-841. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-842. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-843. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-844. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-845. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-846. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-847. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-848. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-849. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-850. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-851. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-852. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-853. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-854. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-855. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-856. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-857. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-858. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-859. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-860. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-861. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-862. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-863. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-864. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-865. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-866. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | OCH <sub>3</sub> | I |
| A-867. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | OCH <sub>3</sub> | I |

|        |  |                                 |                  |   |
|--------|--|---------------------------------|------------------|---|
| A-868. | F  | H                               | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-869. | CH <sub>3</sub>  | H                               | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-870. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                               | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-871. | CF <sub>3</sub>  | H                               | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-872. | CH <sub>2</sub> OH   | H                               | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-873. | F  | F                               | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-874. | CH <sub>3</sub>  | F                               | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-875. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | F                               | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-876. | CF <sub>3</sub>  | F                               | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-877. | CH <sub>2</sub> OH   | F                               | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-878. | F  | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-879. | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-880. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-881. | CF <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-882. | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                 | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-883. | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-884. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-885. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-886. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-887. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-888. | F  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-889. | CH <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-890. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-891. | CF <sub>3</sub>  | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-892. | CH <sub>2</sub> OH   | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-893. | F  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-894. | CH <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-895. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-896. | CF <sub>3</sub>  | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-897. | CH <sub>2</sub> OH   | и-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-898. | F  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-899. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-900. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-901. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-902. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-903. | F  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-904. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-905. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-906. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-907. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-908. | F  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-909. | CH <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-910. | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-911. | CF <sub>3</sub>  | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-912. | CH <sub>2</sub> OH   | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-913. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-   |                                 | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-914. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                                 |                                 | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-915. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )-                 |                                 | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-916. | -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )- |                                 | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-917. | -(CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> )-  |                                 | OCF <sub>3</sub> | I |
| A-918. | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |                                 | OCF <sub>3</sub> | I |

Азины формулы (I) согласно изобретению могут быть получены с помощью стандартных способов органической химии, например с помощью следующих способов:

Способ А).

Азины формулы (I), в которой R<sup>1</sup> представляет собой H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси, а R<sup>5</sup> представляет собой H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)карбонил, могут быть получены с помощью реакции диаминотриазинов (II) с пиридинами формулы (III) в присутствии основания и катализатора:



$R^x$  и  $R^A$  являются такими, как определено в пп.1-8, а  $Y$  представляет собой галоген.  
 $R^1$  представляет собой H,  $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_1$ - $C_6$ -алкокси- $C_1$ - $C_6$ -алкил или  $C_1$ - $C_6$ -алкокси;  
 предпочтительно  $R^1$  представляет собой H или  $C_1$ - $C_6$ -алкил;  
 особенно предпочтительно  $R^1$  представляет собой H; и  
 $R^5$  представляет собой H,  $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_1$ - $C_6$ -алкокси- $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_1$ - $C_6$ -алкокси или ( $C_1$ - $C_6$ -алкил)карбонил;

предпочтительно  $R^5$  представляет собой H,  $C_1$ - $C_6$ -алкил или ( $C_1$ - $C_6$ -алкил)карбонил;  
 особенно предпочтительно  $R^5$  представляет собой H или ( $C_1$ - $C_6$ -алкил)карбонил;  
 также особенно предпочтительно  $R^5$  представляет собой H;  
 также особенно предпочтительно  $R^5$  представляет собой ( $C_1$ - $C_6$ -алкил)карбонил;  
 более предпочтительно  $R^5$  представляет собой H.

Реакцию диаминоотриазин формулы (II) с пиридинами формулы (III) обычно проводят при температуре от  $0^\circ\text{C}$  до температуры кипения реакционной смеси, предпочтительно от 10 до  $100^\circ\text{C}$ , более предпочтительно от 15 до  $60^\circ\text{C}$ , в инертном органическом растворителе.

Реакцию можно проводить при атмосферном давлении или при повышенном давлении, если необходимо, в атмосфере инертного газа, непрерывно или порционно.

В одном из вариантов реализации способа согласно изобретению диаминоотриазины формулы (II) и пиридины формулы (III) используют в эквимольных количествах.

В другом варианте реализации способа согласно изобретению пиридины формулы (III) используются в избытке относительно диаминоотриазин формулы (II).

Предпочтительно молярное соотношение пиридинов формулы (III) к диаминоотриазинам формулы (II) находится в диапазоне от 2:1 до 1:1, предпочтительно от 1,5:1 до 1:1, особенно предпочтительно 1,2:1.

Реакцию диаминоотриазин формулы (II) с пиридинами формулы (III) проводят в органическом растворителе.

Примерами пригодных растворителей являются алифатические углеводороды, такие как пентан, гексан, циклогексан, нитрометан и смеси  $C_5$ - $C_8$ -алканов, ароматические углеводороды, такие как бензол, хлорбензол, толуол, крезолы, о-, м- и п-ксилен, галогенированные углеводороды, такие как дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, тетрагидрид углерода и хлорбензол, простые эфиры, такие как диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, трет-бутилметилловый эфир (ТБМЭ), диоксан, анизол и тетрагидрофуран (ТГФ), сложные эфиры, такие как этилацетат и бутилацетат; нитрилы, такие как ацетонитрил и пропионитрил, также дипольные апротонные растворители, такие как сульфолан, диметилсульфоксид (ДМСО), N,N-диметилформамид (ДМФА), N,N-диметилацетамид (ДМАЦ), 1,3-диметил-2-имидазолидинон (ДМИ), N,N'-диметилпропиленмочевина (ДМПМ), диметилсульфоксид (ДМСО) и 1-метил-2-пирролидинон (N-МП).

Предпочтительными растворителями являются простые эфиры, такие как ТГФ или диоксан и дипольные апротонные растворители, как определено выше, такие как ДМФА

Термин "растворитель", как используется в данном документе, также включает смеси двух или более упомянутых выше соединений.

Реакцию диаминоотриазин формулы (II) с пиридинами формулы (III) проводят в присутствии основания.

Примеры пригодных оснований включают металлсодержащие основания и азотсодержащие основания.

Примерами пригодных металлсодержащих оснований являются неорганические соединения, такие как гидроксиды щелочных металлов и щелочноземельных металлов и гидроксиды других металлов, такие как гидроксид лития, гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид магния, гидроксид кальция и гидроксид алюминия; оксиды щелочных металлов и щелочноземельных металлов и оксиды других металлов, такие как оксид лития, оксид натрия, оксид калия, оксид магния, оксид кальция и оксид магния, оксид железа, оксид серебра; гидриды щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как гидрид лития, гидрид натрия, гидрид калия и гидрид кальция, формиаты, ацетаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов и соли карбоновых кислот других металлов, такие как формиат натрия, бензоат натрия, ацетат лития, ацетат натрия, ацетат калия, ацетат магния и ацетат кальция; карбонаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как карбонат лития, карбонат натрия, карбонат калия, карбонат магния и карбонат кальция, также гидрокарбонаты щелочных металлов (бикарбонаты),

такие как гидрокарбонат лития, гидрокарбонат натрия, гидрокарбонат калия; фосфаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как фосфат натрия, фосфат калия и фосфат кальция; алкоксиды щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как метоксид натрия, этоксид натрия, этоксид калия, трет-бутоксид калия, трет-пентоксид калия и диметоксимагний; амиды щелочных металлов, такие как диизопропиламид лития (LDA), бис(триметилсилил)амид лития (LHMDS), бис(триметилсилил)амид натрия (NaHMDS), бис(триметилсилил)амид калия (KHMDS) и тетраметилпиперидид лития (LTMP); и дополнительно органические основания, такие как третичные амины, такие как три- $C_1$ - $C_6$ -алкиламины, например триэтиламин, триметиламин, N-этилдиизопропиламин и N-метилпиперидин, пиридин, замещенные пиридины, такие как колидин, лютидин, N-метилморфолин, а также бициклические амины, такие как 1,8-диазабцикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) или 1,5-диазабцикло[4.3.0]нон-5-ен (ДБН).

Предпочтительными основаниями являются алкоксиды щелочных металлов и щелочноземельных металлов как определено выше, такие как трет-бутоксид натрия и трет-бутоксид калия.

Термин основание, как используется в данном документе, также включает смеси двух или более, предпочтительно двух упомянутых выше соединений. Особое предпочтение отдается применению одного основания.

Основания могут быть использованы в избытке, предпочтительно от 1 до 8, особенно предпочтительно от 1,5 до 4, более предпочтительно от 1,5 до 2,5 эквивалентов основания относительно диамино-триазинов формулы (II).

Реакцию диамино-триазинов формулы (II) с аминами формулы (III) можно проводить в присутствии катализатора.

Примеры пригодных катализаторов включают, например, катализаторы на основе палладия, например ацетат палладия(II), тетракис(трифенилфосфин)палладий(0), хлорид бис(трифенилфосфин)палладия(II) или (1,1-бис(дифенилфосфино)ферроцен)дихлорпалладий(II), и необязательно пригодные добавки, такие как, например, фосфины, например P(o-толил)<sub>3</sub>, трифенилфосфин или BINAP (2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил).

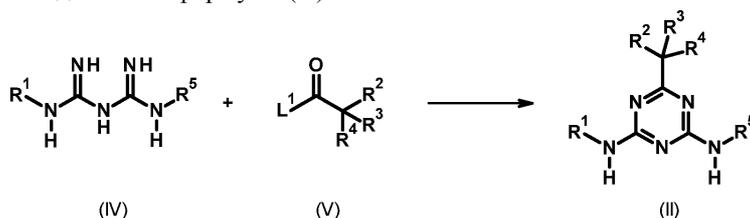
Количество катализатора обычно составляет от 10 до 20 мол.% (0,1-0,2 эквивалента) относительно диамино-триазинов формулы (II).

Завершение реакции может легко определить квалифицированный специалист в данной области с помощью обычных методов.

Реакционные смеси обрабатывают обычным образом, например путем смешивания с водой, разделения фаз и, если необходимо, хроматографического очищения неочищенного продукта.

Пиридины формулы (III), необходимые для получения азинов формулы (I), являются коммерчески доступными и/или могут быть получены аналогично методикам, известным из литературы (например, C. Bobbio; M. Schlosser; J. Org. Chem. 2005, 70, 3039-3045; C. Bobbio; T. Rausis; M. Schlosser; Chem. Em. J. 2005, 11, 1903-1910).

Диамино-триазины формулы (II), необходимые для получения азинов формулы (I), в которой R<sup>1</sup> представляет собой H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси и R<sup>5</sup> представляет собой H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)карбонил, известны из литературы, коммерчески доступны и/или могут быть получены с помощью реакции диаминогуанидинов формулы (IV) с карбонильным соединением формулы (V)



Переменные R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> имеют значения, в частности предпочтительные значения, как определено в формуле (I), упомянутой выше;

L<sup>1</sup> представляет собой нуклеофильную замещаемую уходящую группу, такую как галоген, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкилкарбонил или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкоксикарбонил;

предпочтительно галоген или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;

особенно предпочтительно Cl или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;

также особенно предпочтительно галоген;

также особенно предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;

более предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;

также более предпочтительно Cl; и

R<sup>1</sup> представляет собой H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;

предпочтительно R<sup>1</sup> представляет собой H или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил;

особенно предпочтительно R<sup>1</sup> представляет собой H; и

R<sup>5</sup> представляет собой H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси или (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-ал-

кил)карбонил;

предпочтительно  $R^5$  представляет собой H,  $C_1$ - $C_6$ -алкил или ( $C_1$ - $C_6$ -алкил)карбонил; особенно предпочтительно  $R^5$  представляет собой H или ( $C_1$ - $C_6$ -алкил)карбонил; также особенно предпочтительно  $R^5$  представляет собой H; также особенно предпочтительно  $R^5$  представляет собой ( $C_1$ - $C_6$ -алкил)карбонил; более предпочтительно  $R^5$  представляет собой H.

Диаминогуанидины формулы (IV) могут быть использованы как соль или как свободное основание.

Реакцию диаминогуанидинов формулы (IV) с карбонильным соединением формулы (V) обычно проводят при температуре от  $0^\circ\text{C}$  до температуры кипения реакционной смеси, предпочтительно от 0 до  $100^\circ\text{C}$ , более предпочтительно от 20 до  $60^\circ\text{C}$ .

Реакцию можно проводить при атмосферном давлении или при повышенном давлении, если необходимо, в атмосфере инертного газа, непрерывно или порционно.

В одном из вариантов реализации способа согласно изобретению диаминогуанидины формулы (IV) и карбонильное соединение формулы (V) используют в эквимольных количествах.

В другом варианте реализации способа согласно изобретению карбонильное соединение формулы (V) используют в избытке относительно диаминогуанидинов формулы (IV).

Предпочтительно молярное соотношение карбонильного соединения формулы (V) к диаминогуанидинам формулы (IV) находится в диапазоне от 1,5:1 до 1:1, предпочтительно от 1,2:1 до 1:1, особенно предпочтительно 1,1:1, также особенно предпочтительно 1:1.

Реакцию диаминогуанидинов формулы (IV) с карбонильным соединением формулы (V) обычно проводят в органическом растворителе.

Пригодными в основном являются все растворители, которые способны растворять диаминогуанидины формулы (IV) и карбонильное соединение формулы (V), по меньшей мере, частично и предпочтительно полностью в условиях реакции.

Примерами пригодных растворителей являются галогенированные углеводороды, такие как дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, тетрагидрид углерода и хлорбензол, простые эфиры, такие как диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, трет-бутилметилэтиловый эфир (ТБМЭ), диоксан, анизол и тетрагидрофуран (ТГФ), нитрилы, такие как ацетонитрил и пропионитрил, спирты, такие как метанол, этанол, 1-пропанол, 2-пропанол, трет-бутанол, гликоль или глицерин, также диполярные апротонные растворители, такие как сульфолан, N,N-диметилформамид (ДМФА), N,N-диметилацетамид (ДМАЦ), 1,3-диметил-2-имидазолидинон (ДМИ), N,N'-диметилпропиленмочевина (ДМПМ), диметилсульфоксид (ДМСО) и 1-метил-2-пирролидинон (N-МП).

Предпочтительными растворителями являются спирты и галогенированные углеводороды, как определено выше.

Более предпочтительными растворителями являются спирты, как определено выше.

Термин растворитель, как используется в данном документе, также включает смеси двух или более упомянутых выше соединений.

Реакцию диаминогуанидинов формулы (IV) и карбонильного соединения формулы (V) можно проводить в присутствии основания (в случае, когда диаминогуанидины формулы (IV) используют в форме соли, получение основания является обязательным).

Примеры пригодных оснований включают металлсодержащие основания и азотсодержащие основания.

Примерами пригодных металлсодержащих оснований являются неорганические соединения, такие как оксиды щелочных металлов и щелочноземельных металлов и оксиды других металлов, такие как оксид лития, оксид натрия, оксид калия, оксид магния, оксид кальция и оксид магния, оксид железа, оксид серебра; гидриды щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как гидрид лития, гидрид натрия, гидрид калия и гидрид кальция; карбонаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как карбонат лития, карбонат натрия, карбонат калия, карбонат магния и карбонат кальция, также гидрокарбонаты щелочных металлов (бикарбонаты), такие как гидрокарбонат лития, гидрокарбонат натрия, гидрокарбонат калия; фосфаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как фосфат натрия, фосфат калия и фосфат кальция; и дополнительно органические основания, такие как третичные амины, такие как три- $C_1$ - $C_6$ -алкиламины, например триэтиламин, триметиламин, N-этилдиизопропиламин и N-метилпиперидин, пиридин, замещенные пиридины, такие как колидин, лютидин, N-метилморфолин, а также бициклические амины, такие как 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) или 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ен (ДБН).

Предпочтительными основаниями являются три- $C_1$ - $C_6$ -алкиламины, как определено выше.

Термин основание, как определено в данном документе, также включает смеси двух или более, предпочтительно двух упомянутых выше соединений. Особое предпочтение отдают использованию одного основания.

Основания обычно могут быть использованы в избытке; однако они также могут быть использованы в эквимольных количествах или, если необходимо, могут быть использованы как растворитель.

Предпочтительно используют от 1 до 5 эквивалентов основания, очень предпочтительно от 1,5 до

2,5 эквивалентов основания относительно бисамино-гуанидина формулы (IV).

Завершение реакции может легко определить квалифицированный специалист в данной области с помощью обычных методов.

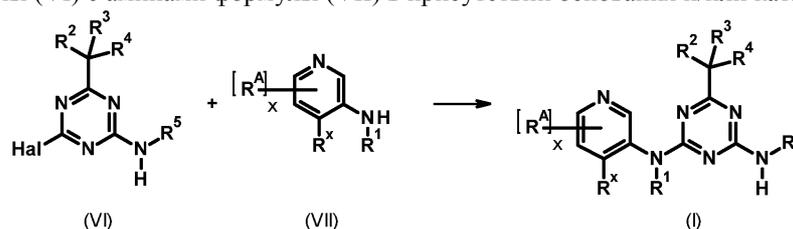
Реакционные смеси обрабатывают обычным образом, например путем смешивания с водой, разделения фаз и, если необходимо, хроматографического очищения неочищенного продукта.

Карбонильные соединения формулы (V), необходимые для получения диаминотриазинов формулы (II), известны из литературы. Они могут быть получены в соответствии с известными методиками и/или являются коммерчески доступными.

Диаминогуанидины формулы (IV) (или соответствующие солевые формы (например, соль HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), необходимые для получения диаминотриазинов формулы (II), известны из литературы. Они могут быть получены в соответствии с известными методиками и/или являются коммерчески доступными.

Способ B).

Азины формулы (I), в которой R<sup>1</sup> и R<sup>5</sup> независимо один от другого представляют собою H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси, могут быть получены с помощью реакции галоген-триазинов формулы (VI) с аминами формулы (VII) в присутствии основания и/или катализатора



Переменные R<sup>x</sup>, R<sup>A</sup>, x, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> имеют значения, в частности, предпочтительные значения, как в формуле (I), упомянутой выше, и Hal представляет собой галоген.

Реакцию галоген-триазинов формулы (VI) с аминами формулы (VII) обычно проводят при температуре от 50°C до температуры кипения реакционной смеси, предпочтительно от 50 до 150°C, особенно предпочтительно от 60 до 100°C, в инертном органическом растворителе (например, P. Dao et al., Tetrahedron 2012, 68, 3856-3860).

Реакцию можно проводить при атмосферном давлении или при повышенном давлении, если необходимо, в атмосфере инертного газа, непрерывно или порциями.

В одном из вариантов реализации способа согласно изобретению галоген-триазины формулы (VI) и амины формулы (VII) используют в эквимольных количествах.

В другом варианте реализации способа согласно изобретению амины формулы (VII) используют в избытке относительно галоген-триазинов формулы (VI).

Предпочтительно молярное соотношение аминов формулы (VII) к галоген-триазинов формулы (VI) находится в диапазоне от 2:1 до 1:1, предпочтительно от 1,5:1 до 1:1, особенно предпочтительно 1,2:1.

Реакцию галоген-триазинов формулы (VI) с аминами формулы (VII) проводят в органическом растворителе.

Пригодными в основном являются все растворители, способные растворять галоген-триазины формулы (VI) и амины формулы (VII), по меньшей мере, частично и предпочтительно полностью в условиях реакции.

Примерами пригодных растворителей являются алифатические углеводороды, такие как пентан, гексан, циклогексан, нитрометан и смеси C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-алканов, ароматические углеводороды, такие как бензол, хлорбензол, толуол, крезолы, о-, м- и п-ксилен, галогенированные углеводороды, такие как дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, тетрагидрофуран и хлорбензол, простые эфиры, такие как диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, трет-бутилметилэфир (ТБМЭ), диоксан, анизол и тетрагидрофуран (ТГФ), сложные эфиры, такие как этилацетат и бутилацетат нитрилы, такие как ацетонитрил и пропионитрил, также дипольные апротонные растворители, такие как сульфолан, диметилсульфоксид (ДМСО), N,N-диметилформамид (ДМФА), N,N-диметилацетамид (ДМАЦ), 1,3-диметил-2-имидазолидинон (ДМИ), N,N'-диметилпропиленмочевина (ДМПП) и 1-метил-2-пирролидинон (N-МП).

Предпочтительными растворителями являются простые эфиры, как определено выше.

Термин растворитель, как используется в данном документе, также включает смеси двух или более упомянутых выше соединений.

Реакцию галоген-триазинов формулы (VI) с аминами формулы (VII) проводят в присутствии основания.

Примеры пригодных оснований включают металлсодержащие основания и азотсодержащие основания.

Примерами пригодных металлсодержащих оснований являются неорганические соединения, такие как гидроксиды щелочных металлов и щелочноземельных металлов и гидроксиды других металлов, такие как гидроксид лития, гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид магния, гидроксид кальция и гидроксид алюминия; оксиды щелочных металлов и щелочноземельных металлов и оксиды других ме-

таллов, такие как оксид лития, оксид натрия, оксид калия, оксид магния, оксид кальция и оксид магния, оксид железа, оксид серебра; гидриды щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как гидрид лития, гидрид натрия, гидрид калия и гидрид кальция, формиаты, ацетаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов и соли карбоновых кислот других металлов, такие как формиат натрия, бензоат натрия, ацетат лития, ацетат натрия, ацетат калия, ацетат магния и ацетат кальция; карбонаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как карбонат лития, карбонат натрия, карбонат калия, карбонат магния и карбонат кальция, также гидрокарбонаты щелочных металлов (бикарбонаты), такие как гидрокарбонат лития, гидрокарбонат натрия, гидрокарбонат калия; фосфаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как фосфат натрия, фосфат калия и фосфат кальция; алкоксиды щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как метоксид натрия, этоксид натрия, этоксид калия, трет-бутоксид калия, трет-пентоксид калия и диметоксимагний; и дополнительно органические основания, такие как третичные амины, такие как три- $C_1$ - $C_6$ -алкиламины, например триэтиламин, триметиламин, *N*-этилдиизопропиламин, и *N*-метилпиперидин, пиридин, замещенные пиридины, такие как колидин, лютидин, *N*-метилморфолин, а также бичиклические амины, такие как 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) или 1,5-дизабицикло[4.3.0]нон-5-ен (ДБН).

Предпочтительными основаниями являются алкоксиды щелочных металлов и щелочноземельных металлов, как определено выше.

Термин "основание", как используется в данном документе, также включает смеси двух или более, предпочтительно двух упомянутых выше соединений. Особое предпочтение отдается применению одного основания.

Основания могут быть использованы в избытке, предпочтительно от 1 до 10, особенно предпочтительно от 2 до 4 эквивалентов основания относительно галогентриазин формулы (VI), и они также могут быть использованы как растворитель.

Реакцию галогентриазин формулы (VI) с аминами формулы (VII) можно проводить в присутствии катализатора.

Примеры пригодных катализаторов включают, например, катализаторы на основе палладия, например ацетат палладия(II), тетраakis(трифенилфосфин)палладий(0), хлорид бис(трифенилфосфин)палладия(II) или (1,1-бис(дифенилфосфино)ферроцен)дихлор-палладий(II), и необязательно пригодные добавки, такие как, например, фосфины, например *P*(*o*-толил)<sub>3</sub>, трифенилфосфин или BINAP (2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил).

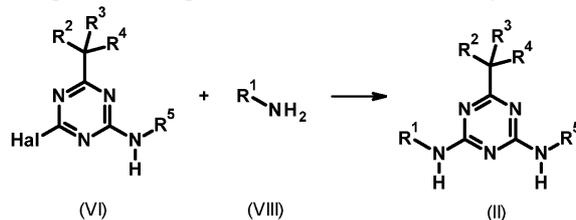
Количество катализатора обычно составляет от 10 до 20 мол.% (0,1-0,2 эквивалента) относительно галогентриазин формулы (VI).

Завершение реакции может легко определить квалифицированный специалист в данной области с помощью обычных методов.

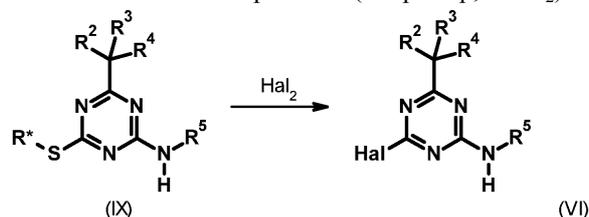
Реакционные смеси обрабатывают обычным образом, например путем смешивания с водой, разделения фаз и, если необходимо, хроматографического очищения неочищенного продукта.

Амины формулы (VII), необходимые для получения азин формулы (I), являются коммерчески доступными и/или могут быть получены аналогично методикам, известным из литературы (например, US 2010/0273764 A1).

Аналогично галогентриазин формулы (VI) могут быть использованы для получения диаминотриазин формулы (II) с помощью реакции с простыми аминами (VIII) в условиях, описанных выше



Галогентриазин формулы (VI), необходимые для получения азин формулы (I), в которой R<sup>5</sup> представляет собой H,  $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_1$ - $C_6$ -алкокси- $C_1$ - $C_6$ -алкил или  $C_1$ - $C_6$ -алкокси, известны из литературы, коммерчески доступны и/или могут быть получены по аналогии (например, J.K. Chakrabarti et al., *Tetrahedron* 1975, 31, 1879-1882) с помощью реакции тиотриазин формулы (IX) с галогеном (например, Cl<sub>2</sub>) или другими пригодными агентами галогенирования (например, SOCl<sub>2</sub>)



Переменные R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> имеют значения, в частности, предпочтительные значения, как определено

в формуле (I), упомянутой выше;

NaI представляет собой галоген;

предпочтительно Cl или Br;

особенно предпочтительно Cl;

R\* представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкил или фенил;

предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил или C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкил;

особенно предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил;

более предпочтительно CH<sub>3</sub>; и

R<sup>5</sup> представляет собой H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси; очень предпочтительно H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси; особенно предпочтительно H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> или OCH<sub>3</sub>; более предпочтительно водород.

Реакцию тиотриазинов формулы (IX) с галогеном (или агентом галогенирования) обычно проводят при температуре от 0°C до температуры кипения реакционной смеси, предпочтительно от 15°C до температуры кипения реакционной смеси, особенно предпочтительно от 15 до 40°C, в инертном органическом растворителе (например, J.K. Chakrabarti et al., *Tetrahedron* 1975, 31, 1879-1882).

Реакцию можно проводить при атмосферном давлении или при повышенном давлении, если необходимо, в атмосфере инертного газа, непрерывно или порциями.

В способе согласно изобретению галоген используют в избытке относительно тиотриазинов формулы (IX).

Реакцию тиотриазинов формулы (IX) с галогеном проводят в органическом растворителе.

Пригодными в основном являются все растворители, способные растворять тиотриазины формулы (IX) и галоген, по меньшей мере, частично и предпочтительно полностью в условиях реакции.

Примерами пригодных растворителей являются алифатические углеводороды, такие как пентан, гексан, циклогексан и смеси C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-алканов, галогенированные углеводороды, такие как дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, хлороформ и тетрахлорид углерода; простые эфиры, такие как диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, трет-бутилметилэтиловый эфир (ТБМЭ), диоксан, анизол и тетрагидрофуран (ТГФ), спирты, такие как метанол, этанол, n-пропанол, изопропанол, n-бутанол и трет-бутанол, также органические кислоты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, щавелевая кислота, лимонная кислота, трифторуксусная кислота.

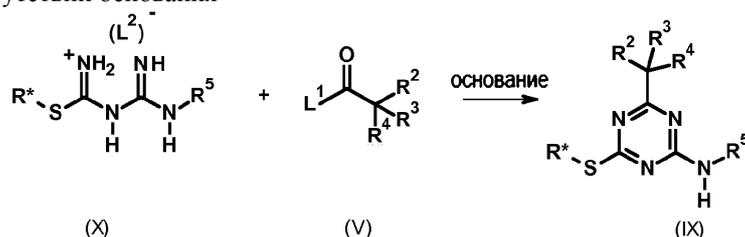
Предпочтительными растворителями являются галогенированные углеводороды и органические кислоты, как определено выше.

Термин растворитель, как используется в данном документе, также включает смеси двух или более упомянутых выше соединений.

Завершение реакции может легко определить квалифицированный специалист в данной области с помощью обычных методов.

Реакционные смеси обрабатывают обычным образом, например путем смешивания с водой, разделения фаз и, если необходимо, хроматографического очищения неочищенного продукта.

Тиотриазины формулы (IX), необходимые для получения галогентриазинов формулы (VI), могут быть получены с помощью реакции гуанидиновых солей формулы (IV) с карбонильными соединениями формулы (V) в присутствии основания



Переменные R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> имеют значения, в частности предпочтительные значения, как определено в формуле (I), упомянутой выше;

R\* представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкил или фенил;

предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил или C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкил;

особенно предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил;

более предпочтительно CH<sub>3</sub>;

L<sup>1</sup> представляет собой нуклеофильную замещаемую уходящую группу, такую как галоген, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкилкарбонилокси или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкоксикарбонилокси;

предпочтительно галоген или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;

особенно предпочтительно Cl или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;

также особенно предпочтительно галоген;

более предпочтительно Cl; и

L<sup>2</sup> представляет собой нуклеофильную замещаемую уходящую группу, такую как галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкилсульфилокси, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкилсульфилокси, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкоксисулфилокси или фенилсуль-

фонилокси;

предпочтительно галоген или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкилсульфонилокси;  
особенно предпочтительно галоген;  
более предпочтительно I; и  
R<sup>5</sup> представляет собой H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;  
особенно предпочтительно H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;  
более предпочтительно H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> или OCH<sub>3</sub>;  
еще более предпочтительно водород.

Реакцию гуанидиновой соли формулы (IX) с карбонильным соединением формулы (V) обычно проводят при температурах от 50°C до температуры кипения реакционной смеси, предпочтительно от 50 до 100°C.

Реакцию можно проводить при атмосферном давлении или при повышенном давлении, если необходимо, в атмосфере инертного газа, непрерывно или порциями.

В одном из вариантов реализации способа согласно изобретению гуанидиновые соли формулы (IX) и карбонильное соединение формулы (V) используют в эквимольных количествах.

В другом варианте реализации способа согласно изобретению карбонильное соединение формулы (V) используют в избытке относительно гуанидиновых солей формулы (IX).

Предпочтительно молярное соотношение карбонильного соединения формулы (V) к гуанидиновой соли формулы (IX) находится в диапазоне от 1,5:1 до 1:1, предпочтительно от 1,2:1 до 1:1, особенно предпочтительно 1,2:1, также особенно предпочтительно 1:1.

Реакцию гуанидиновой соли формулы (IX) с карбонильным соединением формулы (V) обычно проводят в органическом растворителе.

Пригодными в основном являются все растворители, способные растворять гуанидиновую соль формулы (IX) и карбонильное соединение формулы (V), по меньшей мере, частично и предпочтительно полностью в условиях реакции.

Примерами пригодных растворителей являются галогенированные углеводороды, такие как дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, тетрахлорид углерода и хлорбензол; простые эфиры, такие как диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, трет-бутилметилэтиловый эфир (ТБМЭ), диоксан, анизол и тетрагидрофуран (ТГФ), нитрилы, такие как ацетонитрил и пропионитрил, также дипольные апротонные растворители, такие как сульфолан, N,N-диметилформамид (ДМФА), N,N-диметилацетамид (ДМАЦ), 1,3-диметил-2-имидазолидинон (ДМИ), N,N'-диметилпропиленмочевина (ДМПМ), диметилсульфоксид (ДМСО) и 1-метил-2-пирролидинон (N-МП).

Предпочтительными растворителями являются простые эфиры и дипольные апротонные растворители, как определено выше.

Более предпочтительными растворителями являются простые эфиры, как определено выше.

Термин "растворитель", как используется в данном документе, также включает смеси двух или более упомянутых выше соединений.

Реакцию гуанидиновых солей формулы (IX) с карбонильным соединением формулы (V) проводят в присутствии основания.

Примеры пригодных оснований включают металлсодержащие основания и азотсодержащие основания.

Примерами пригодных металлсодержащих оснований являются неорганические соединения, такие как оксиды щелочных металлов и щелочноземельных металлов и оксиды других металлов, такие как оксид лития, оксид натрия, оксид калия, оксид магния, оксид кальция и оксид магния, оксид железа, оксид серебра; гидриды щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как гидрид лития, гидрид натрия, гидрид калия и гидрид кальция, карбонаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как карбонат лития, карбонат натрия, карбонат калия, карбонат магния и карбонат кальция, также гидрокарбонаты щелочных металлов (бикарбонаты), такие как гидрокарбонат лития, гидрокарбонат натрия, гидрокарбонат калия; фосфаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как фосфат натрия, фосфат калия и фосфат кальция; и дополнительно органические основания, такие как третичные амины, такие как три-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкиламины, например триэтиламин, триметиламин, N-этилдиизопропиламин, и N-метилпиперидин, пиридин, замещенные пиридины, такие как колидин, лютидин, N-метилморфолин, а также бициклические амины, такие как 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) или 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ен (ДБН).

Предпочтительными основаниями являются три-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкиламины, как определено выше.

Термин "основание", как определено в данном документе, также включает смеси двух или более, предпочтительно двух упомянутых выше соединений. Особое предпочтение отдают использованию одного основания.

Основания обычно используют в избытке, однако они также могут быть использованы в эквимольных количествах или, если необходимо, могут быть использованы как растворитель.

Предпочтительно используют от 1 до 5 эквивалентов основания, особенно предпочтительно 3 эквивалента основания относительно гуанидиновых солей формулы (IX).

Завершение реакции может легко определить квалифицированный специалист в данной области с помощью обычных методов.

Реакционные смеси обрабатывают обычным образом, например путем смешивания с водой, разделения фаз и, если необходимо, хроматографического очищения неочищенного продукта.

Карбонильные соединения формулы (V), необходимые для получения азинов формулы (IX), известны из литературы. Они могут быть получены в соответствии с известными методиками и/или являются коммерчески доступными.

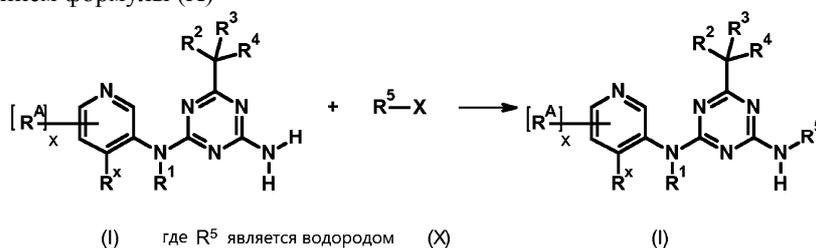
Гуанидиновая соль формулы (IX), в которой L<sup>2</sup> представляет собой йод, необходимая для получения тиотриазинов формулы (IV), известна из литературы (например, M. Freund et al., Chem. Ber. 1901, 34, 3110-3122; H. Eilingsfeld et al., Chem. Ber. 1967, 100, 1874-1891).

Способ С).

Азины формулы (I), в которой R<sup>5</sup> представляет собой CN, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)карбонил, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси)карбонил, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)сульфонил или фенилсульфонил,

где фенил незамещен или замещен одним-пятью заместителями, выбранными из группы, содержащей галоген, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкил и C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;

могут быть получены с помощью реакции азинов формулы (I), в которой R<sup>5</sup> представляет собой водород, с соединением формулы (X)



Переменные R<sup>x</sup>, R<sup>A</sup>, x, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> имеют значения, в частности предпочтительные значения, как в формуле (I), упомянутой выше,

R<sup>5</sup> представляет собой CN, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)карбонил, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси)карбонил, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)сульфонил или фенилсульфонил,

где фенил незамещен или замещен одним-пятью заместителями, выбранными из группы, содержащей галоген, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкил и C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;

особенно предпочтительно CN, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)карбонил, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси)карбонил или (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)сульфонил;

более предпочтительно CN, COCH<sub>3</sub>, COOCH<sub>3</sub> или SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; и

X представляет собой галоген или оксикарбонил-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил;

особенно предпочтительно галоген;

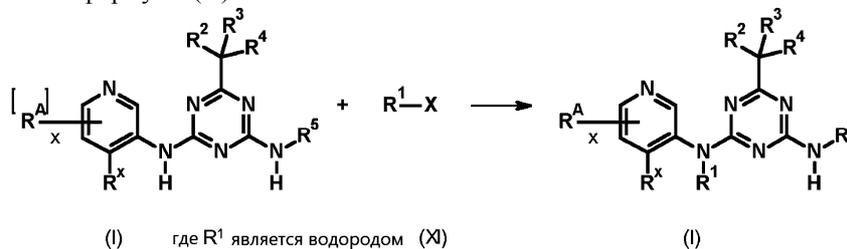
более предпочтительно Cl или Br.

Способ D).

Азины формулы (I), в которой R<sup>1</sup> представляет собой CN, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)карбонил, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси)карбонил, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)сульфонил или фенилсульфонил,

где фенил незамещен или замещен одним-пятью заместителями, выбранными из группы, содержащей галоген, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкил и C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;

могут быть получены с помощью реакции азинов формулы (I), в которой R<sup>1</sup> представляет собой водород, с соединением формулы (X)



Переменные R<sup>x</sup>, R<sup>A</sup>, x, R<sup>5</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> имеют значения, в частности предпочтительные значения, как в формуле (I), упомянутой выше,

R<sup>1</sup> представляет собой CN, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)карбонил, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси)карбонил, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)сульфонил или фенилсульфонил,

где фенил незамещен или замещен одним-пятью заместителями, выбранными из группы, содержащей галоген, CN, NO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-галогеналкил и C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси;

особенно предпочтительно CN, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)карбонил, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси)карбонил или (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкил)сульфонил;

более предпочтительно CN, COCH<sub>3</sub>, COOCH<sub>3</sub> или SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; и

X представляет собой галоген или оксикарбонил- $C_1-C_6$ -алкил; особенно предпочтительно галоген; более предпочтительно Cl или Br.

Оба способа C и D независимо один от другого обычно проводят при температуре от  $0^\circ\text{C}$  до температуры кипения реакционной смеси, предпочтительно от 20 до  $130^\circ\text{C}$ , особенно предпочтительно от 20 до  $100^\circ\text{C}$  (например, Y. Yuki et al., Polym. J. 1992, 24, 791-799).

Оба способа C и D независимо один от другого можно проводить при атмосферном давлении или при повышенном давлении, если необходимо, в атмосфере инертного газа, непрерывно или порциями.

В одном из вариантов реализации способов C и D согласно изобретению независимо один от другого азины формулы (I), в которой  $R^5$  или  $R^1$  соответственно представляет собой водород, используют в избытке относительно соединения формулы (X) или (XI) соответственно.

В другом варианте реализации способов C и D согласно изобретению независимо один от другого азины формулы (I), в которой  $R^5$  или  $R^1$  соответственно представляет собой водород, и соединения формулы (X) или (XI) соответственно используют в эквимолярных количествах.

Предпочтительно молярное соотношение азинов формулы (I), в которой  $R^5$  или  $R^1$  соответственно представляет собой водород, к соединению формулы (X) или (XI) соответственно находится в диапазоне от 1:1,5 до 1:1, предпочтительно от 1:1,2 до 1:1, особенно предпочтительно 1:1.

Оба способа C и D независимо один от другого проводят в органическом растворителе. Пригодными в основном являются все растворители, способные растворять азины формулы (I), в которой  $R^5$  или  $R^1$  соответственно представляют собой водород, и соединения формулы (X) или (XI) соответственно, по меньшей мере, частично и предпочтительно полностью в условиях реакции.

Примерами пригодных растворителей являются галогенированные углеводороды, такие как дихлорметан, 1,2-дихлорэтан, хлороформ, тетрагидрид углерода и хлорбензол; простые эфиры, такие как диэтиловый эфир, диизопропиловый эфир, трет-бутил-метиловый эфир (ТБМЭ), диоксан, анизол и тетрагидрофуран (ТГФ); нитрилы, такие как ацетонитрил и пропионитрил; спирты, такие как метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол и трет-бутанол; органические кислоты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, щавелевая кислота, метилбензолсульфоновая кислота, бензолсульфоновая кислота, камфорсульфоновая кислота, лимонная кислота, трифторуксусная кислота, также диполярные апротонные растворители, такие как сульфолан, диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид (ДМФА), N,N-диметилацетамид (ДМАЦ), 1,3-диметил-2-имидазолидинон (ДМИ), N,N'-диметилпропиленмочевина (ДМПМ), диметилсульфоксид (ДМСО) и 1-метил-2-пирролидинон (N-МП).

Предпочтительными растворителями являются галогенированные углеводороды, простые эфиры и диполярные апротонные растворители, как упомянуто выше.

Более предпочтительными растворителями являются дихлорметан или диоксан.

Термин растворитель, как используется в данном документе, также включает смеси двух или более упомянутых выше растворителей.

Оба способа C и D независимо один от другого необязательно проводят в присутствии основания.

Примеры пригодных оснований включают металлсодержащие основания и азотсодержащие основания.

Примерами пригодных металлсодержащих оснований являются неорганические соединения, такие как гидриды щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как гидрид лития, гидрид натрия, гидрид калия и гидрид кальция, карбонаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как карбонат лития, карбонат натрия, карбонат калия, карбонат магния и карбонат кальция, также гидрокарбонаты щелочных металлов (бикарбонаты), такие как гидрокарбонат лития, гидрокарбонат натрия, гидрокарбонат калия; фосфаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как фосфат натрия, фосфат калия и фосфат кальция; и дополнительно органические основания, такие как третичные амины, такие как три- $C_1-C_6$ -алкиламины, например, триэтиламин, триметиламин, N-этилдиизопропиламин и N-метилпиперидин, пиридин, замещенные пиридины, такие как колидин, лютидин, N-метилморфолин и 4-диметиламинопиридин (ДМАП) а также бициклические амины, такие как 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) или 1,5-дизабицикло[4.3.0]нон-5-ен (ДБН).

Предпочтительными основаниями являются органические основания и карбонаты щелочных металлов, как упомянуто выше.

Особенно предпочтительными основаниями являются органические основания, как упомянуто выше.

Термин "основание", как определено в данном документе, также включает смеси двух или более, предпочтительно двух упомянутых выше соединений. Особое предпочтение отдают использованию одного основания.

Основания обычно используют в избытке; однако они также могут быть использованы в эквимолярных количествах или, если необходимо, могут быть использованы как растворитель.

Предпочтительно используют от 1 до 5 эквивалентов основания, особенно предпочтительно 3 эквивалента основания относительно азинов формулы (I), в которой  $R^5$  или  $R^1$  соответственно представляет собой водород.

Кроме того, может быть выгодно использовать азины формулы (I) отдельно или в комбинации с другими гербицидами, или же в форме смеси с другими агентами, защищающими сельскохозяйственные культуры, например, вместе с агентами для контроля вредителей или фитопатогенных грибов или бактерий. Также представляющей интерес является смешиваемость с растворами минеральных солей, которые используются для обработки дефицитными питательными веществами и микроэлементами. Кроме того, могут быть добавлены другие добавки, такие как нефитотоксические масла и масляные концентраты.

Изобретение также касается агрохимических композиций содержащих, по меньшей мере, вспомогательный агент и по меньшей мере один азин формулы (I) согласно изобретению.

Агрохимическая композиция содержит пестицидно эффективное количество азина формулы (I). Термин "эффективное количество" означает количество композиции или соединений I, которое достаточно для контроля нежелательных растений, особенно для контроля нежелательных растений в культивируемых растениях, и которое не приводит к существенному повреждению обрабатываемых растений. Такое количество может изменяться в широком диапазоне и зависит от разных факторов, таких как контролируемые растения, обрабатываемые культивируемые растения или материал, климатические условия и конкретный используемый азин формулы (I).

Азины формулы (I), их N-оксиды или соли могут быть превращены в обычные типы агрохимических композиций, например растворы, эмульсии, суспензии, дусты, порошки, пасты, гранулы, экструдаты, капсулы и их смеси. Примерами типов агрохимических композиций являются суспензии (например, SC, OD, FS), эмульгируемые концентраты (например, EC), эмульсии (например, EW, EO, ES, ME), капсулы (например, CS, ZC), пасты, таблетки, смачиваемые порошки или дусты (например, WP, SP, WS, DP, DS), экструдаты (например, BR, TB, DT), гранулы (например, WG, SG, GR, FG, GG, MG), инсектицидные изделия (например, LN), также гелевые рецептуры для обработки материала размножения растений, такого как семена (например, GF). Эти и другие типы агрохимических композиций определены в "Catalogue of pesticide formulation types and international coding system", Technical Monograph No. 2, 6<sup>th</sup> Ed. May 2008, CropLife International.

Агрохимические композиции получают известным образом, таким как описано Mollet and Grubemann, *Formulation technology*, Wiley VCH, Weinheim, 2001; или Knowles, *New developments in crop protection product formulation*, Agrow Reports DS243, T&F Informa, London, 2005.

Пригодными вспомогательными агентами являются растворители, жидкие носители, твердые носители или наполнители, поверхностно-активные вещества, диспергаторы, эмульгаторы, смачивающие агенты, адьюванты, солюбилизаторы, вещества, способствующие проникновению, защитные коллоиды, связывающие вещества, загустители, увлажнители, репелленты, аттрактанты, стимуляторы кормления, агенты улучшающие сочетаемость, бактерициды, антифризы, пеногасители, красители, агенты, придающие клейкость, и связующие.

Пригодными растворителями и жидкими носителями являются вода и органические растворители, такие как нефтяные фракции с температурой кипения от средней до высокой, например керосин, дизельное топливо; масла растительного или животного происхождения; алифатические, циклические и ароматические углеводороды, например толуол, парафин, тетрагидронафталин, алкилированные нафталины; спирты, например этанол, пропанол, бутанол, бензиловый спирт, циклогексанол; гликоли; ДМСО; кетоны, например циклогексанон; сложные эфиры, например, лактаты, карбонаты, сложные эфиры жирных кислот,  $\gamma$ -бутиролактон; жирные кислоты; фосфонаты; амины; амиды, например N-метилпирролидон, диметиламиды жирных кислот; и их смеси.

Пригодными твердыми носителями или наполнителями являются минералы, например силикаты, силикагели, тальк, каолины, известняк, известь, мел, глины, доломит, диатомовая земля, бентонит, сульфат кальция, сульфат магния, оксид магния; полисахариды, например целлюлоза, крахмал; удобрения, например, сульфат аммония, фосфат аммония, нитрат аммония, мочевины; продукты растительного происхождения, например, мука злаков, мука хинного дерева, древесная мука, мука из скорлупы орехов и их смеси.

Пригодными поверхностно-активными веществами являются поверхностно-активные соединения, такие как анионные, катионные, неионные и амфотерные поверхностно-активные вещества, блокполимеры, полиэлектролиты и их смеси. Такие поверхностно-активные вещества могут быть использованы в качестве эмульгатора, диспергатора, сулбилизатора, смачивателя, вещества, способствующего проникновению, защитного коллоида или адьюванта. Примеры поверхностно-активных веществ приведены в McCutcheon's, Vol.1: *Emulsifiers & Detergents*, McCutcheon's Directories, Glen Rock, USA, 2008 (International Ed. and North American Ed.).

Пригодными анионными поверхностно-активными веществами являются щелочные, щелочноземельные или аммонийные соли сульфонов, сульфатов, фосфатов, карбоксилатов и их смеси. Примерами сульфонов являются алкиларилсульфонаты, дифенилсульфонаты,  $\alpha$ -олефинсульфонаты, лигнин сульфонаты, сульфонаты жирных кислот и жиров, сульфонаты этоксилированных алкилфенолов, сульфонаты алкоксилированных арилфенолов, сульфонаты конденсированных нафталинов, сульфонаты додецил- и тридецилбензолов, сульфонаты нафталинов и алкилнафталинов, сульфосукцинаты или сульфо-

сукцинаматы. Примерами сульфатов являются сульфаты жирных кислот и жиров, этоксилированных алкилфенолов, спиртов, этоксилированных спиртов или сложных эфиров жирных кислот. Примерами фосфатов являются сложные эфиры фосфатов. Примерами карбоксилатов являются алкилкарбоксилаты и карбоксилированный спирт или алкилфенолэтоксилаты.

Пригодными неионными поверхностно-активными веществами являются алкоксилаты, N-замещенные амиды жирных кислот, аминоксиды, сложные эфиры, поверхностно-активные вещества на основе сахара, полимерные поверхностно-активные вещества и их смеси. Примерами алкоксилатов являются соединения, такие как спирты, алкилфенолы, амины, амиды, арилфенолы, жирные кислоты или сложные эфиры жирных кислот, которые были алкоксилированы 1-50 эквивалентами. Этиленоксид и/или пропиленоксид могут быть использованы для алкоксилирования, предпочтительно этиленоксида. Примерами N-замещенных амидов жирных кислот являются глюкоамиды жирных кислот или алканоламиды жирных кислот. Примерами сложных эфиров являются сложные эфиры, глицериновые эфиры или моноглицериды жирных кислот. Примерами поверхностно-активных веществ на основе сахара являются сорбитаны, этоксилированные сорбитаны, сложные эфиры сахарозы и глюкозы или алкилполигликозиды. Примерами полимерных поверхностно-активных веществ являются гомо- или сополимеры винилпирролидона, винилового спирта или винилацетата.

Пригодными катионными поверхностно-активными веществами являются четвертичные поверхностно-активные вещества, например четвертичные соединения аммония с одной или двумя гидрофобными группами или соли первичных аминов с длинной цепью. Пригодными амфотерными поверхностно-активными веществами являются алкилбетаины и имидазолины. Пригодными блокполимерами являются блокполимеры типа А-В или А-В-А, содержащие блоки полиэтиленоксида и полипропиленоксида, или типа А-В-С, содержащие алканол, полиэтиленоксид и полипропиленоксид. Пригодными полиэлектролитами являются поликислоты или полиоснования. Примерами поликислот являются щелочные соли полиакриловой кислоты или поликислотных комбинированных полимеров. Примерами полиоснований являются поливиниламины или полиэтиленамины.

Пригодными адъювантами являются соединения, которые имеют пренебрежительно малую или даже вовсе не имеют пестицидной активности и которые улучшают биологическую эффективность соединения I на цели. Примерами являются поверхностно-активные вещества, минеральные или растительные масла и другие вспомогательные агенты. Дополнительные примеры приведены в Knowles, Adjuvants and additives, Agrow Reports DS256, T&F Informa UK, 2006, chapter 5.

Пригодными загустителями являются полисахариды (например, ксантановая камедь, карбоксиметилцеллюлоза), неорганические глины (органически модифицированные или немодифицированные), поликарбоксилаты и силикаты.

Пригодными бактерицидами являются бронопол и производные изотиазолинона, такие как алкилизотиазолиноны и бензизотиазолиноны.

Пригодными антифризами являются этиленгликоли, пропиленгликоли, мочевины и глицерин.

Пригодными пеногасителями являются силиконы, длинноцепочечные спирты и соли жирных кислот.

Пригодными красителями (например, красный, синий или зеленый) являются пигменты с низкой растворимостью в воде и водорастворимые красители. Примерами являются неорганические красители (например, оксид железа, оксид титана, гексацианоферрат железа) и органические красители (например, ализарин-, азо- и фталоцианиновые красители).

Пригодными агентами, придающими клейкость, или связующими являются поливинилпирролидоны, поливинилацетаты, поливиниловые спирты, полиакрилаты, биологические или синтетические воски и простые эфиры целлюлозы.

Примерами типов агрохимических композиций и их получением являются:

i) водорастворимые концентраты (SL, LS).

10-60 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению и 5-15 мас.% смачивающего агента (например, алкоксилаты спиртов) растворяют в воде и/или в водорастворимом растворителе (например, спирты) до 100 мас.%. Активное вещество растворяется при разведении водой.

ii) Диспергируемые концентраты (DC).

5-25 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению и 1-10 мас.% диспергатора (например, поливинилпирролидон) растворяют в органическом растворителе (например, циклогексанон) до 100 мас.%. Разведение водой дает дисперсию.

iii) Эмульгируемые концентраты (EC).

15-70 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению и 5-10 мас.% эмульгаторов (например, додецилбензолсульфонат кальция и этоксилат касторового масла) растворяют в несмешиваемом с водой органическом растворителе (например, ароматический углеводород) до 100 мас.%. Разведение водой дает эмульсию.

iv) Эмульсии (EW, EO, ES).

5-40 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению и 1-10 мас.% эмульгаторов (например, додецилбензолсульфонат кальция и этоксилат касторового масла) растворяют в 20-40 мас.% несмешиваемого

с водой органического растворителя (например, ароматический углеводород). Эту смесь вводят в воду до 100 мас.% с помощью эмульгирующего устройства и превращают в гомогенную эмульсию. Разведение водой дает эмульсию.

v) Суспензии (SC, OD, FS).

В шаровой мельнице с мешалкой 20-60 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению измельчают с добавлением 2-10 мас.% диспергаторов и смачивающих агентов (например, лигносульфонат натрия и этоксилированный спирт), 0,1-2 мас.% загустителя (например, ксантановая камедь) и воды до 100 мас.% с получением тонкой суспензии активного вещества. Разведение водой дает стабильную суспензию активного вещества. Для композиции FS типа добавляют до 40 мас.% связующего (например, поливиниловый спирт).

vi) Вододиспергируемые гранулы и водорастворимые гранулы (WG, SG).

50-80 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению тонко измельчают с добавлением диспергаторов и смачивающих агентов (например, лигносульфонат натрия и этоксилированный спирт) до 100 мас.% и получают вододиспергируемые или водорастворимые гранулы с помощью технических устройств (например, экструдер, колонна с распылительным орошением, псевдосжиженный слой). Разведение водой дает стабильную дисперсию или раствор активного вещества.

vii) Вододиспергируемые порошки и водорастворимые порошки (WP, SP, WS).

50-80 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению измельчают в роторно-статорной мельнице с добавлением 1-5 мас.% диспергаторов (например, лигносульфонат натрия), 1-3 мас.% смачивающих агентов (например, этоксилированный спирт) и твердого носителя (например, силикагель) до 100 мас.%. Разведение водой дает стабильную дисперсию или раствор активного вещества.

viii) Гель (GW, GF).

В шаровой мельнице с мешалкой, 5-25 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению измельчают с добавлением 3-10 мас.% диспергаторов (например, лигносульфонат натрия), 1-5 мас.% загустителя (например, карбоксиметилцеллюлоза) и воды до 100 мас.% с получением тонкой суспензии активного вещества. Разведение водой дает стабильную суспензию активного вещества.

iv) Микроэмульсия (ME).

5-20 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению добавляют к 5-30 мас.% смеси органических растворителей (например, диметиламид жирной кислоты и циклогексанон), 10-25 мас.% смеси поверхностно-активных веществ (например, этоксилированный спирт и этоксилат арилфенола) и воды до 100%. Эту смесь перемешивают на протяжении 1 ч до получения спонтанно термодинамически стабильной микроэмульсии.

iv) Микрокапсулы (CS).

Масляную фазу, содержащую 5-50 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению, 0-40 мас.% несмешиваемого с водой органического растворителя (например, ароматический углеводород), 2-15 мас.% акриловых мономеров (например, метилметакрилат, метакриловая кислота и ди- или триакрилат), диспергируют в водном растворе защитного коллоида (например, поливиниловый спирт). Иницируют радикальную полимеризацию с помощью инициатора радикалов, что приводит к образованию поли(мет)акрилатных микрокапсул. Альтернативно, масляную фазу, содержащую 5-50 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению, 0-40 мас.% несмешиваемого с водой органического растворителя (например, ароматический углеводород) и изоцианатный мономер (например, дифенилметан-4,4'-диизоцианат), диспергируют в водном растворе защитного коллоида (например, поливиниловый спирт). Добавление полиамина (например, гексаметилендиамина) приводит к образованию полимочевинных микрокапсул. Количество мономеров до 1-10 мас.%. Мас.% относительно общей массы CS композиции.

ix) Дустоподобные порошки (DP, DS).

1-10 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению тонко измельчают и тщательно смешивают с твердым носителем (например, тонкоизмельченным каолином) до 100 мас.%.  
 x) Гранулы (GR, FG).

0,5-30 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению тонко измельчают и смешивают с твердым носителем (например, силикат) до 100 мас.%. Грануляцию проводят с помощью экструзии, сушкой с распылением или в псевдосжиженном слое.

xi) Жидкости ультранизкого объема (UL).

1-50 мас.% азина формулы (I) согласно изобретению растворяют в органическом растворителе (например, ароматический углеводород) до 100 мас.%.  
 Агрохимические композиции типов i)-xi) могут необязательно содержать дополнительные вспомогательные агенты, такие как 0,1-1 мас.% бактерицидов, 5-15 мас.% антифризов, 0,1-1 мас.% пеногасителей и 0,1-1 мас.% красителей.

Агрохимические композиции обычно содержат от 0,01 до 95%, предпочтительно, от 0,1 до 90% и, в частности, от 0,5 до 75 мас.% азинов формулы (I). Азины формулы (I) используются с чистотой от 90 до 100%, предпочтительно от 95 до 100% (согласно спектру ЯМР).

Растворы для обработки семян (LS), суспензии (SE), текучие концентраты (FS), порошки для сухой обработки (DS), вододиспергируемые порошки для обработки суспензией (WS), водорастворимые

порошки (SS), эмульсии (ES), эмульгируемые концентраты (EC) и гели (GF) обычно используются для целей обработки материалов размножения растений, особенно семян. Указанные агрохимические композиции после двух-десятикратного разбавления обеспечивают концентрации активного вещества от 0,01 до 60 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 40 мас.%, в готовых к применению препаратах. Обработку можно проводить до или во время сева.

Способы нанесения азинов формулы (I) или их агрохимических композиций на материал для размножения растений, особенно семена, включают способы обработки материала для размножения, такие как протравливание, нанесение покрытия, гранулирование, опыливание, пропитывание и внесение в борозду. Предпочтительно соединение I или его композиции, соответственно, наносят на материал для размножения растений с помощью способа, таким образом что не провоцируется прорастание, например путем протравливания, гранулирования, нанесения покрытия и опыливания семян.

Различные типы масел, смачивателей, адъювантов, удобрений, питательных микроэлементов или дополнительных пестицидов (например, гербицидов, инсектицидов, фунгицидов, регуляторов роста, сафенеров) могут быть добавлены к азинам формулы (I) или в агрохимические композиции, содержащие их, в качестве премикса или, если необходимо, заблаговременно до использования (танковая смесь). Эти агенты можно смешивать с агрохимическими композициями согласно изобретению в весовом соотношении от 1:100 до 100:1, предпочтительно от 1:10 до 10:1.

Пользователь наносит азины формулы (I) согласно изобретению или агрохимические композиции, содержащие их, как правило, из предварительно дозированного устройства, ранцевого опрыскивателя, распылительного танка, распылительного самолета или ирригационной системы. Как правило, агрохимическую композицию разводят водой, буфером и/или дополнительными вспомогательными агентами до желаемой применяемой концентрации и таким образом получают готовую к применению распыляемую жидкость или агрохимическую композицию согласно изобретению. Как правило, от 20 до 2000 л, предпочтительно от 50 до 400 л готовой к применению распыляемой жидкости наносят на гектар сельскохозяйственно полезной площади.

Согласно одному из вариантов реализации или отдельные компоненты агрохимической композиции согласно изобретению, или частично смешанные компоненты, например, компоненты, содержащие азины формулы (I), могут быть смешаны пользователем в распылительном танке и, если необходимо, могут быть добавлены дополнительные вспомогательные агенты и добавки.

В дополнительном варианте реализации отдельные компоненты агрохимической композиции согласно изобретению, такие как части набора или части бинарной или тройной смеси, могут быть смешаны самим пользователем в распылительном танке и, если необходимо, могут быть добавлены дополнительные вспомогательные агенты и добавки.

В дополнительном варианте реализации или отдельные компоненты агрохимической композиции согласно изобретению, или частично смешанные компоненты, например, компоненты, содержащие азины формулы (I), могут быть нанесены совместно (например, после танкового смешивания) или последовательно.

Азины формулы (I) пригодны в качестве гербицидов. Они являются пригодными как таковые или в форме приемлемо сформулированной композиции (агрохимической композиции).

Азины формулы (I) или агрохимические композиции, содержащие азины формулы (I), очень эффективно контролируют растительность на несельскохозяйственных площадях, особенно при высоких нормах расхода. Они действуют против широколиственных сорняков и злаковых сорняков в культурах, таких как пшеница, рис, кукуруза, соя и хлопчатник, не нанося какого-либо значительного вреда хлебным злакам. Это действие наблюдается главным образом при низких нормах расхода.

Азины формулы (I) или агрохимические композиции, содержащие их, наносятся на растения, главным образом, путем распыления на листья или внесения в почву, в которую были посеяны семена растений. В данном случае нанесение можно проводить, используя, например, воду в качестве носителя, с помощью обычных методов распыления, используя распыляемую жидкость в количестве от около 100 до 1000 л/га (например, от 300 до 400 л/га). Азины формулы (I) или агрохимические композиции, содержащие их, могут также наноситься с помощью низкообъемных или ультранизкообъемных способов, или в форме микрогранул.

Применение азинов формулы (I) или агрохимических композиций, содержащих их, может быть проведено до, во время и/или после появления нежелательных растений.

Азины формулы (I) или агрохимические композиции, содержащие их, можно наносить до, после появления всходов или перед посевом или одновременно с посевом сельскохозяйственной культуры. Также можно наносить азины формулы (I) или агрохимические композиции, содержащие их, на семена сельскохозяйственных культур, предварительно обработанные азинами формулы (I) или агрохимическими композициями, содержащими их. Если активные ингредиенты менее хорошо переносятся определенными сельскохозяйственными культурами, могут применяться техники нанесения, в которых гербицидные композиции распыляют с помощью оборудования для распыления, таким образом, что насколько это возможно, они не входят в контакт с листьями чувствительных сельскохозяйственных культур, тогда как активные ингредиенты достигают листьев нежелательных растений, растущих ниже, или поверхности

открытого грунта (способ послевсходовой направленной обработки, способ обработки во время или после последней культивации).

В дополнительном варианте реализации азины формулы (I) или агрохимические композиции, содержащие их, можно наносить путем обработки семян. Обработка семян включает по существу все методики, которые хорошо знакомы специалисту в данной области техники (протравливание семян, нанесение покрытия на семена, опыление семян, пропитывание семян, нанесение на семена пленки, нанесение на семена многослойного покрытия, инкрустирование семян, обработка семян капельным способом и дражирование семян), базируясь на азинах формулы (I) или агрохимических композициях, полученных из них. В данном случае гербицидные композиции можно наносить разведенными или неразведенными.

Термин "семена" включает семена всех типов, такие как, например, зерна, семена, плоды, клубни, сеянцы и подобные формы. В данном случае предпочтительно термин семена описывает зерна и семена. Как семена можно использовать семена полезных растений, упомянутых выше, а также семена трансгенных растений или растений, полученных обычными методами скрещивания.

При применении для защиты растений количества используемых активных веществ, то есть азинов формулы (I), без вспомогательных агентов композиции составляют в зависимости от вида желаемого действия от 0,001 до 2 кг на га, предпочтительно от 0,005 до 2 кг на га, более предпочтительно от 0,005 до 0,9 кг на га и, в частности от 0,05 до 0,5 кг на га.

В другом варианте реализации изобретения норма использования азинов формулы (I) составляет от 0,001 до 3 кг/га, предпочтительно от 0,005 до 2,5 кг/га активного вещества (а.в.).

В другом предпочтительном варианте реализации изобретения нормы использования азинов формулы (I) согласно настоящему изобретению (общее количество азина формулы (I)) составляют от 0,1 г/га до 3000 г/га, предпочтительно от 10 г/га до 1000 г/га, в зависимости от цели контроля, сезона, целевых растений и стадии роста.

В другом предпочтительном варианте реализации изобретения нормы использования азинов формулы (I) находятся в диапазоне от 0,1 до 5000 г/га и предпочтительно в диапазоне от 1 до 2500 г/га или от 5 до 2000 г/га.

В другом предпочтительном варианте реализации изобретения норма использования азинов формулы (I) составляет от 0,1 до 1000 г/га, предпочтительно от 1 до 750 г/га, более предпочтительно от 5 до 500 г/га.

При обработке материалов размножения растений, таких как семена, например опыливанием, нанесением покрытия или намачиванием семян, обычно необходимы количества активного вещества от 0,1 до 1000 г, предпочтительно от 1 до 1000 г, более предпочтительно от 1 до 100 г и наиболее предпочтительно от 5 до 100 г, на 100 кг материала размножения растений (предпочтительно семян).

В другом варианте реализации изобретения количества активных веществ, то есть азинов формулы (I), используемых для обработки семян, обычно составляют от 0,001 до 10 кг на 100 кг семян.

При применении для защиты материалов или хранимых продуктов количество используемого активного вещества зависит от вида обрабатываемой площади и желаемого эффекта. Обычно используемые при защите материалов количества составляют от 0,001 г до 2 кг, предпочтительно от 0,005 г до 1 кг активного вещества на кубический метр обрабатываемого материала.

В зависимости от способа внесения, о котором идет речь, азины формулы (I) или агрохимические композиции, содержащие их, дополнительно могут использоваться в ряде дополнительных сельскохозяйственных культур для ликвидации нежелательных растений. Примерами пригодных культур являются

*Allium cepa*, *Ananas comosus*, *Arachis hypogaea*, *Asparagus officinalis*, *Avena sativa*,

*Beta vulgaris* spec. *altissima*, *Beta vulgaris* spec. *rapa*, *Brassica napus* var. *napus*, *Brassica napus* var. *napobrassica*, *Brassica rapa* var. *silvestris*, *Brassica oleracea*, *Brassica nigra*, *Camellia sinensis*, *Carthamus tinctorius*, *Carya illinoensis*, *Citrus limon*, *Citrus sinensis*, *Coffea arabica* (*Coffea canephora*, *Coffea liberica*), *Cucumis sativus*, *Cynodon dactylon*, *Daucus carota*, *Elaeis guineensis*, *Fragaria vesca*, *Glycine max*, *Gossypium hirsutum*, (*Gossypium arboreum*, *Gossypium herbaceum*, *Gossypium vitifolium*), *Helianthus annuus*, *Hevea brasiliensis*, *Hordeum vulgare*, *Humulus lupulus*, *Ipomoea batatas*, *Juglans regia*, *Lens culinaris*, *Linum usitatissimum*, *Lycopersicon lycopersicum*,

*Malus spec.*, *Manihot esculenta*, *Medicago sativa*, *Musa spec.*, *Nicotiana tabacum* (*N.rustica*), *Olea europaea*, *Oryza sativa*, *Phaseolus lunatus*, *Phaseolus vulgaris*, *Picea abies*, *Pinus spec.*, *Pistacia vera*, *Pisum sativum*, *Prunus avium*, *Prunus persica*, *Pyrus communis*, *Prunus armeniaca*, *Prunus cerasus*, *Prunus dulcis* и *Prunus domestica*, *Ribes sylvestre*, *Ricinus communis*, *Saccharum officinarum*, *Secale cereale*, *Sinapis alba*, *Solanum tuberosum*, *Sorghum bicolor* (*s. vulgare*), *Theobroma cacao*, *Trifolium pratense*, *Triticum aestivum*, *Triticale*, *Triticum durum*, *Vicia faba*, *Vitis vinifera* и *Zea mays*.

Предпочтительными культурами являются *Arachis hypogaea*, *Beta vulgaris spec. altissima*, *Brassica napus var. napus*, *Brassica oleracea*, *Citrus limon*, *Citrus sinensis*, *Coffea arabica* (*Coffea canephora*, *Coffea liberica*), *Cynodon dactylon*, *Glycine max*, *Gossypium hirsutum*, (*Gossypium arboreum*, *Gossypium herbaceum*, *Gossypium vitifolium*), *Helianthus annuus*, *Hordeum vulgare*, *Juglans regia*, *Lens culinaris*, *Linum usitatissimum*, *Lycopersicon lycopersicum*, *Malus spec.*, *Medicago sativa*, *Nicotiana tabacum* (*N.rustica*), *Olea europaea*, *Oryza sativa*, *Phaseolus lunatus*, *Phaseolus vulgaris*, *Pistacia vera*, *Pisum sativum*, *Prunus dulcis*, *Saccharum officinarum*, *Secale cereale*, *Solanum tuberosum*, *Sorghum bicolor* (*s. vulgare*), *Triticale*, *Triticum aestivum*, *Triticum durum*, *Vicia faba*, *Vitis vinifera* и *Zea mays*.

Особенно предпочтительными культурами являются злаки, кукуруза, соя, рис, рапс, хлопок, картофель, арахис или многолетние культуры.

Азины формулы (I) согласно изобретению или агрохимические композиции, содержащие их, также могут быть использованы в отношении генетически модифицированных растений. Под термином "генетически модифицированные растения" следует понимать растения, генетический материал которых был модифицирован путем применения методики рекомбинантной ДНК для включения встроенной последовательности ДНК, которая не является природной для генома таких видов растений, или для демонстрации делеции ДНК, которая была природной для генома таких видов, причем такая модификация(и) не может быть получена путем перекрестного скрещивания, мутагенеза или исключительно природной рекомбинации. Во многих случаях отдельное генетически модифицированное растение представляет собой растение, получившее свою генетическую модификацию(и) путем наследования с помощью природного скрещивания или процесса размножения из родового растения, геном которого непосредственно обрабатывали с применением методики рекомбинантной ДНК. По умолчанию один или несколько генов интегрируют в генетический материал генетически модифицированного растения с целью улучшения определенных свойств растения. Такие генетические модификации также включают, но не ограничиваются ими, целевую посттрансляционную модификацию белка(ов), олиго- или полипептидов, например, путем включения в них аминокислотной мутации(й), которая позволяет, уменьшает или способствует процессу гликозилирования или присоединения полимеров, такого как пренилирование, ацелирование, фарнезилирование или присоединения фрагмента ПЭГ.

Также включены растения, которые были модифицированы с помощью скрещивания, мутагенеза или генной инженерии, например, которым была придана устойчивость к внесению особых классов гербицидов, таких как ауксиновые гербициды, такие как дикамба или 2,4-D; отбеливающие гербициды, такие как ингибиторы гидроксифенилпируватдиоксигеназы (HPPD) или ингибиторы фитоэндегасуразы (PDS); ингибиторы ацетолактатсинтазы (ALS), такие как сульфонилмочевины или имидазолиноны; ингибиторы энолпирувилшкимат 3-фосфатсинтазы (EPSP), такие как глифосат; ингибиторы глутаминсинтазы (GS), такие как глуфозинат; ингибиторы протопорфириноген-IX оксидазы; ингибиторы биосинтеза липида, такие как ингибиторы ацетил CoA карбоксилазы (ACC); или оксинильные (т.е. бромоксинильные или иоксинильные) гербициды, в результате обычных методов скрещивания или генной инженерии; кроме того, растения, которым была придана устойчивость к нескольким классам гербицидов с помощью множественных генетических модификаций, такая как устойчивость и к глифосату, и к глуфозинату, или и к глифосату, и к гербициду другого класса, такого как ингибиторы ALS, ингибиторы HPPD, ауксиновые гербициды или ингибиторы ACCазы. Эти технологии устойчивости к гербицидам, например, описаны в изданиях *Pest Management Science* 61, 2005, 246; 61, 2005, 258; 61, 2005, 277; 61, 2005, 269; 61, 2005, 286; 64, 2008, 326; 64, 2008, 332; *Weed Science* 57, 2009, 108; *Australian Journal of Agricultural Research* 58, 2007, 708; *Science* 316, 2007, 1185; и цитируемой в них литературе. Некоторые культивируемые растения приобрели устойчивость к гербицидам в результате мутагенеза и обычных методов скрещивания, например сурепица Clearfield® (канола, BASF SE, Германия) обладает стойкостью к имидазолинонам, например имазамокс, или подсолнечник ExpressSun® (DuPont, США) обладает стойкостью к сульфонилмочевинам, например трибенурон. Методы генной инженерии были использованы для придания культурным растениям, таким как соевые бобы, хлопчатник, кукуруза, свекла и рапс,

устойчивости к гербицидам, таким как глифосат, имидазолиноны и глюфоцинат, некоторые из которых находятся на стадии разработки или доступны для приобретения под брендами или торговыми марками RoundupReady® (глифосат-стойкие, Monsanto, США), Cultivance® (имидазолинон-стойкие, BASF SE, Германия) и LibertyLink® (глюфоцинат-стойкие, Bayer CropScience, Германия).

Кроме того, также включены растения, которые путем применения методов рекомбинантной ДНК способны синтезировать один или несколько инсектицидных белков, особенно тех, которые известны из рода бактерий *Bacillus*, особенно из *Bacillus thuringiensis*, таких как дельта-эндотоксины, например CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) или Cry9c; вегетативные инсектицидные белки (VIP), например VIP1, VIP2, VIP3 или VIP3A; инсектицидные белки колонизированных бактериями нематод, например *Photorhabdus* spp. или *Xenorhabdus* spp.; токсины, вырабатываемые животными, такие как токсины скорпиона, токсины паукообразных, токсины ос или другие специфические к насекомым нейротоксины; токсины, вырабатываемые грибами, такие как токсины *Streptomyces*, растительные лектины, такие как лектин гороха или ячменя; агглютинины; ингибиторы протеиназы, такие как ингибиторы трипсина, ингибиторы серинпротеазы, ингибиторы пататина, цистатина или папаина; рибосома-инактивирующие белки (RIP), такие как ризин, RIP маиса, абрин, луффин, сапорин или бриодин; ферменты метаболизма стероидов, такие как 3-гидроксистероид-оксидаза, эрдистероид-IDP-гликозил-трансфераза, холестериноксидаза, ингибиторы экдизона или HMG-CoA-редуктазы; блокаторы ионных каналов, такие как блокаторы натриевых или кальциевых каналов; эстераза ювенильного гормона; рецепторы диуретического гормона (геликокининовые рецепторы); стильбенсинтаза, бибензилсинтаза, хитиназы и глюканазы. В контексте настоящего изобретения под указанными инсектицидными белками или токсинами следует четко понимать и претоксины, гибридные белки, усеченные или иным способом модифицированные белки. Гибридные белки отличаются новой комбинацией доменов белков (см., например, WO 02/015701). Дополнительные примеры таких токсинов или генетически модифицированных растений, способных синтезировать такие токсины, раскрыты, например, в EP A374753, WO 93/007278, WO 95/34656, EP A427529, EP A451878, WO 03/18810 и WO 03/52073. Методы получения таких генетически модифицированных растений обычно известны специалисту в данной области техники и описываются, например, в упомянутых выше публикациях. Эти инсектицидные белки, содержащиеся в генетически модифицированных растениях, придают растениям, которые производят эти белки, устойчивость к вредителям из всех таксономических групп арthropод, особенно жукам (Coeloptera), двукрылым насекомым (Diptera), и бабочкам (Lepidoptera), и нематодам (Nematoda). Генетически модифицированными растениями, способными синтезировать один или несколько инсектицидных белков, являются, например, растения, описанные в публикациях, упомянутых выше, и некоторые из которых доступны для приобретения, такие как YieldGard® (культивары кукурузы, которые вырабатывают токсин CryIAb), YieldGard® Plus (культивары кукурузы, которые вырабатывают токсины CryIAb и Cry3Bb1), Starlink® (культивары кукурузы, которые вырабатывают токсин Cry9c), Herculex® RW (культивары кукурузы, которые вырабатывают Cry34Ab1, Cry35Ab1 и фермент фосфинотрицин-N-ацетилтрансферазы [PAT]); NuCOTN® 33B (культивары хлопчатника, которые вырабатывают токсин Cry1Ac), Bollgard® I (культивары хлопчатника, которые вырабатывают токсин Cry1Ac), Bollgard® II (культивары хлопчатника, которые вырабатывают токсины Cry1Ac и Cry2Ab2); VIPCOT® (культивары хлопчатника, которые вырабатывают VIP-токсин) NewLeaf® (культивары картофеля, которые вырабатывают токсин Cry3A); Bt-Xtra®, NatureGard®, KnockOut®, BiteGard®, Protecta®, Bt11 (например, Agrisure® CB) и Bt176 от Syngenta Seeds SAS, Франция, (культивары кукурузы, которые вырабатывают токсин CryIAb и фермент PAT), MIR604 от Syngenta Seeds SAS, Франция (культивары кукурузы, которые вырабатывают модифицированный тип токсина Cry3A, ср. WO 03/018810), MON 863 от Monsanto Europe S.A., Бельгия (культивары кукурузы, которые вырабатывают токсин Cry3Bb1), IPC 531 от Monsanto Europe S.A., Бельгия (культивары хлопчатника, которые вырабатывают модифицированный тип токсина Cry1Ac) и 1507 от Pioneer Overseas Corporation, Бельгия (культивары кукурузы, которые вырабатывают токсин Cry1F и фермент PAT).

Кроме того, также включены растения, которые благодаря применению методов рекомбинантной ДНК способны синтезировать один или несколько белков для увеличения устойчивости таких растений к бактериальным, вирусным или грибковым патогенам или переносимости таких патогенов. Примерами таких белков являются так называемые "патогенез-связанные белки" (PR белки, см., например, EP-A 392 225), гены устойчивости к болезням растений (например, культувары картофеля, экспрессирующие гены устойчивости, действующие против *Phytophthora infestans*, производные от мексиканской дикого картофеля, *Solanum bulbocastanum*) или T4-лизоцим (например, культувары картофеля, способные синтезировать такие белки с увеличенной устойчивостью против бактерий, таких как *Erwinia amylovora*). Способы получения таких генетически модифицированных растений обычно известны специалисту в данной области техники и описываются, например, в упомянутых выше публикациях.

Кроме того, включены растения, которые благодаря применению методик рекомбинантной ДНК способны синтезировать один или несколько белков для увеличения производительности (например, выработки биомассы, выхода зерна, содержания крахмала, содержания масла или содержания белка), пере-

носимости засухи, засоленности почвы или других рост-ограничивающих факторов окружающей среды или переносимости вредителей и грибковых, бактериальных или вирусных патогенов таких растений.

Кроме того, включены растения, которые благодаря применению методик рекомбинантной ДНК содержат модифицированное количество ингредиентов или новые ингредиенты, в частности, для улучшения питания человека или животного, например масличные культуры, продуцирующие длинноцепочечные омега-3 жирные кислоты или ненасыщенные омега-9 жирные кислоты, способствующих здоровью (например, рапс Nexera®, Dow AgroSciences, Канада).

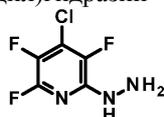
Кроме того, включены растения, которые благодаря применению методик рекомбинантной ДНК содержат модифицированное количество ингредиентов или новые ингредиенты, в частности, для улучшения выработки сырьевых веществ, например картофель, который производит увеличенные количества амилопектина (например, картофель Amflora®, BASF SE, Германия).

Получение азинов формулы (I) показано с помощью примеров; однако, объект настоящего изобретения не ограничивается приведенными примерами.

А. Примеры получения.

Пример 1. N4-(4-Хлор-2,5-дифтор-6-метил-3-пиридил)-6-(1-фтор-1-метилэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин.

Стадия 1: (4-хлор-3,5,6-трифтор-2-пиридил)гидразин

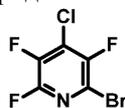


4-Хлор-2,3,5,6-тетрафторпиридин (50,0 г, 27,0 ммоль, 1 экв.) добавляли по каплям к раствору моногидрата гидразина (21,6 г, 43,1 ммоль, 1,6 экв.) в MeOH (300 мл) при комнатной температуре. После завершения добавления реакционную смесь медленно выливали в воду (200 мл) и водный слой экстрагировали EtOAc (2×200 мл). Объединенные органические слои сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали и концентрировали при пониженном давлении, получая желаемый продукт (48,2 г, 90% выход) в виде бежевого твердого вещества. Полученный материал использовали без дополнительного очищения на следующей стадии.

ЖХ/МС ВУ: 0,625. ЖХ/МС (m/z): 198,0.

<sup>1</sup>H-ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 5,95 (ш, 1H), 3,81 (ш, 2H) м.ч.

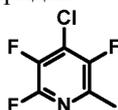
Стадия 2: 2-бром-4-хлор-3,5,6-трифторпиридин



Br<sub>2</sub> (16,2 г, 101,2 ммоль, 2 экв.) по каплям добавляли к раствору гидразина (стадия 1, 10,0 г, 50,6 ммоль, 1 экв.) в CHCl<sub>3</sub> (100 мл), поддерживая температуру на уровне комнатной. После завершения добавления смесь нагревали с обратным холодильником до окончания выделения газа (приблизительно 2 ч). Смесь оставляли охлаждаться до комнатной температуры и гасили насыщенным водным раствором NaHSO<sub>3</sub> (100 мл). Слои разделяли и органический слой осторожно концентрировали, получая 16,3 г коричневого масла. Неочищенный материал очищали с использованием колоночной хроматографии (диоксид кремния, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), получая желаемый продукт (10,5 г, выход 73%) в виде светло-желтого масла чистотой 87%.

ЖХ/МС ВУ: 10,195. ЖХ/МС (m/z): 247,0.

Стадия 3: 4-хлор-2,3,5-трифтор-6-метилпиридин

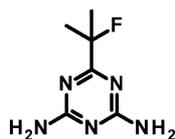


К раствору 2-бром-4-хлор-3,5,6-трифторпиридина (стадия 2, 1,50 г, 6,09 ммоль, 1 экв.) в сухом ТГФ (10 мл) в атмосфере аргона добавляли Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (352 мг, 304 мкмоль, 0,05 экв.), после чего по каплям добавляли MeZnCl (2 М раствор в ТГФ, 3,65 мл, 7,30 ммоль, 1,2 экв.). После перемешивания в течение 14 ч реакцию гасили, добавляя воду (30 мл), и добавляли несколько капель 10% водного раствора HCl для растворения всех твердых веществ. Водный слой экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2×30 мл) и объединенные органические слои сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали, а растворитель осторожно удаляли, получая суспензию. Неочищенный материал очищали с использованием колоночной хроматографии (диоксид кремния, циклогексан), получая желаемый продукт (500 мг, выход 32%) с 70% чистотой в виде светло-желтого масла.

ЖХ/МС ВУ: 1,100.

<sup>1</sup>H-ЯМР (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 2,45 (с, 3H) м.ч.

Стадия 4: 6-(1-фтор-1-метилэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин

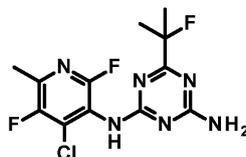


К 4-хлор-6-(1-фтор-1-метилэтил)-1,3,5-триазин-2-амину (10,0 г, 52,5 ммоль, 1 экв., полученному, как описано в WO 2015/007711 A1) в диоксане (30 мл) по каплям при комнатной температуре добавляли аммиак (25% раствор в воде, 29,4 г, 21,0 ммоль, 4 экв.). Реакцию перемешивали в течение ночи, осадок собирали, используя фильтрование в вакууме при получении 6,70 г желаемого продукта в виде белого твердого вещества. Фильтрат экстрагировали EtOAc (2×30 мл) и объединенные органические слои сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали и концентрировали. Полученное твердое вещество перемешивали в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 мл) в течение 1 ч, а потом собирали, используя фильтрование в вакууме. Это давало еще 0,5 г материала с общим выходом 7,20 г (выход 80%) продукта в виде белого твердого вещества.

ЖХ/МС ВУ: 0,415. ЖХ/МС (m/z): 172,1.

<sup>1</sup>H-ЯМР (500 МГц, MeOD) δ 1,54 (д, J=21,6 Гц, 6H) м.ч.

Стадия 5: N4-(4-хлор-2,5-дифтор-6-метил-3-пиридил)-6-(1-фтор-1-метилэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин



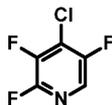
К 6-(1-фтор-1-метилэтил)-1,3,5-триазин-2,4-диамину (стадия 4, 570 мг, 3,31 ммоль, 1 экв.) в ДМФА (10 мл) при комнатной температуре добавляли NaNH (145 мг, 3,64 ммоль, 1,1 экв., 60% дисперсия в минеральном масле). Смесь перемешивали в течение 30 мин, после чего добавляли 4-хлор-2,3,5-трифтор-6-метилпиридин (стадия 3, 600 мг, 3,31 ммоль, 1 экв.). После завершения реакцию гасили, добавляя воду (20 мл) и водный слой экстрагировали EtOAc (2×20 мл). Объединенные органические слои сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Неочищенный материал дважды очищали колоночной хроматографией (а) диоксид кремния, 0-40% EtOAc в ц-гексане, б) обращенная фаза C-18, 10-100% MeOH в H<sub>2</sub>O), получая продукт (110 мг, выход 9%) в виде белого твердого вещества.

ЖХ/МС ВУ: 0,903. ЖХ/МС (m/z): 333,0.

<sup>1</sup>H-ЯМР (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 9,54 (с, 1H), 2,45 (д, J=3,3 Гц, 3H), 1,56 (д, J=21,6 Гц, 6H) м.ч.

Пример 2: 6-трет-бутил-N4-(4-хлор-2,5-дифтор-3-пиридил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин.

Стадия 1: 4-хлор-2,3,5-трифторпиридин

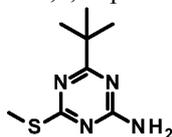


Раствор (4-хлор-3,5,6-трифтор-2-пиридил)гидразина (стадия 1 пример 1, 10,0 г, 50,6 ммоль, 1 экв.) и CuSO<sub>4</sub> × 5H<sub>2</sub>O (27,8 г, 101 ммоль, 2,2 экв.) в воде (100 мл) медленно нагревали до кипения с обратным холодильником. Нагревание продолжали еще 2 ч после окончания выделения газа. Указанное в заголовке соединение (5,30 г, 63%) получали в виде бесцветной жидкости путем прямой перегонки неочищенной смеси.

ЖХ/МСВУ: 1,000.

<sup>1</sup>H-ЯМР (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,95 (т, J=2,0 Гц, 1H) м.ч.

Стадия 2: 4-трет-бутил-6-метилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин

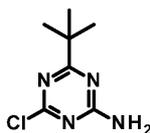


Триэтиламин (17,5 г, 17,3 ммоль, 3 экв.) по каплям добавляли к раствору гидройодида 1-карбамимидоил-2-метилизотиомочевин (15,0 г, 57,7 ммоль) в ТГФ (100 мл), используя воронку для добавления, после чего по каплям добавляли пивалоилхлорид (7,00 г, 57,7 ммоль, 1 экв.). После завершения начальной слабой экзотермической реакции смесь перемешивали в течение 5 ч при 50°C. Реакционную смесь охлаждали до температуры окружающей среды и ТГФ удаляли при пониженном давлении. Остаточную смесь разбавляли водой и EtOAc, а фазы разделяли. Органическую фазу сушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали и концентрировали при пониженном давлении. Неочищенный материал очищали, используя колоночную хроматографию (силикагель, 0-55% EtOAc в циклогексане), получая указанное в заголовке соединение в виде бесцветного твердого вещества (5,70 г, выход 50%).

ЖХ/МС ВУ: 0,948. ЖХ/МС (m/z): 199,1.

<sup>1</sup>H-ЯМР (500 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>) 3,38 (с, 3H), 1,34 (с, 9H) м.ч.

Стадия 3: 4-трет-бутил-6-хлор-1,3,5-триазин-2-амин

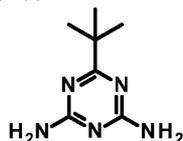


4-трет.-Бутил-6-метилсульфанил-1,3,5-триазин-2-амин (стадия 2, 5,70 г, 28,7 ммоль, 1 экв.) растворяли в уксусной кислоте (60 мл) и газообразный  $\text{Cl}_2$  барботировали через раствор в течение 30 мин. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре и потом осторожно добавляли к холодному раствору  $\text{NaOH}$  (40 г) в воде (0,5 л). Осадок собирали, используя фильтрование в вакууме, промывали водой и сушили, получая указанное в заголовке соединение в виде белого твердого вещества (3,90 г, выход 72%).

ЖХ/МС ВУ: 0,926. ЖХ/МС (m/z): 187,1.

$^1\text{H}$ -ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ) 5,58 (ш, 2H), 1,29 (с, 9H) м.ч.

Стадия 4: 6-трет-бутил-1,3,5-триазин-2,4-диамин

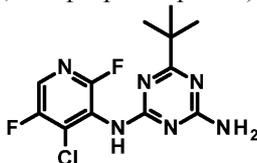


К 4-трет-бутил-6-хлор-1,3,5-триазин-2-амину (стадия 3, 1,10 г, 5,89 ммоль, 1 экв.) в диоксане (3 мл) по каплям при комнатной температуре добавляли аммиак (25% раствор в воде, 3,31 г, 23,6 ммоль, 4 экв.). Реакцию перемешивали в течение ночи, после чего добавляли воду (100 мл). Полученный осадок собирали, используя фильтрование в вакууме. Твердое вещество сушили, получая желаемый продукт (480 мг, выход 49%) в виде белого твердого вещества.

ЖХ/МС ВУ: 0,487. ЖХ/МС (m/z): 168,2.

$^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ) 6,48 (ш, 4H), 1,18 (с, 9H) м.ч.

Стадия 5: 6-трет-бутил-N4-(4-хлор-2,5-дифтор-3-пиридил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин



К 6-трет-бутил-1,3,5-триазин-2,4-диамину (300 мг, 1,79 ммоль, 1 экв.) в ДМФА (5 мл) при комнатной температуре добавляли  $\text{NaN}$  (93,0 мг, 2,33 ммоль, 1,3 экв., 60% дисперсия в минеральном масле). Смесь перемешивали в течение 10 мин, после чего добавляли 4-хлор-2,3,5-трифторпиридин (300 мг, 1,79 ммоль, 1 экв.). После завершения преобразования исходного материала реакцию гасили путем добавления воды (20 мл) и водный слой экстрагировали  $\text{EtOAc}$  ( $2 \times 20$  мл). Объединенные органические слои сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтровали и концентрировали. Неочищенный материал очищали колоночной хроматографией (силикагель, 0-40%  $\text{EtOAc}$  в  $\text{c}$ -гексане), получая указанное в заголовке соединение в виде белого твердого вещества (210 мг, выход 36%).

ЖХ/МС ВУ: 0,863. ЖХ/МС (m/z): 315,0.

$^1\text{H}$ -ЯМР (500 МГц,  $\text{DMSO-d}_6$ ) 9,35 (с, 1H), 8,34 (с, 1H), 6,94 (ш, 2H), 1,16 (с, 9H) м.ч. Соединения, приведенные ниже в табл. 3 (примеры 2-69), получали аналогично примерам, приведенным выше

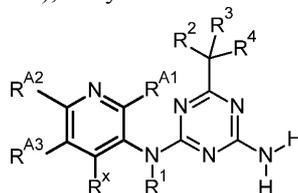


Таблица 3

| Пп. № | R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup>   | R <sup>4</sup>                                  | R <sup>x</sup>  | R <sup>A1</sup> | R <sup>A2</sup>   | R <sup>A3</sup> | MC    | ВЭЖХ  |
|-------|--|--|---|-----------------|-----------------|---|-----------------|-------|-------|
| 2.    | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | F   | NO <sub>2</sub> | F               | F   | F               | 348,1 | 0,957 |
| 3.    | H  | H  | H   | Cl              | H               | H   | H               | 237,0 | 0,532 |
| 4.    | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | F   | Cl              | F               | H   | F               | 319,0 | 0,84  |
| 5.    | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | F   | Cl              | F               | SCH <sub>3</sub>  | F               | 365,0 | 1,048 |
| 6.    | H  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | Cl              | F               | H   | F               | 327,0 | 0,853 |
| 7.    | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                                 | Cl              | F               | H   | F               | 315,0 | 0,863 |
| 8.    | CH <sub>3</sub>  | H  | F   | Cl              | F               | H   | F               | 305,0 | 0,816 |
| 9.    | CH <sub>3</sub>  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -   |   | Cl              | F               | H   | F               | 327,0 | 0,896 |
| 10.   | OCH <sub>3</sub>                                       | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | Cl              | F               | H   | F               | 357,0 | 0,897 |
| 11.   | F  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -   |   | Cl              | F               | H   | F               | 359,0 | 1,015 |
| 12.   | F  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | Cl              | F               | H   | F               | 345,0 | 0,963 |
| 13.   | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                          | H  | F   | Cl              | F               | H   | F               | 333,0 | 0,941 |
| 14.   | CH <sub>3</sub>  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | Cl              | F               | H   | F               | 341,0 | 0,954 |
| 15.   | Cl   | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -   |   | Cl              | F               | H   | F               | 375,0 | 1,166 |
| 16.   | CH <sub>3</sub>  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -   |   | Cl              | F               | H   | F               | 354,9 | 0,995 |
| 17.   | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | Cl              | F               | H   | F               | 371,1 | 0,922 |
| 18.   | CH <sub>3</sub>  | =CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )  |   | Cl              | F               | H   | F               | 326,9 | 0,928 |
| 19.   | F  | -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -  |   | Cl              | F               | H   | F               | 343,1 | 0,92  |
| 20.   | nC <sub>5</sub> H <sub>9</sub>                         | H  | F   | Cl              | F               | H   | F               | 358,9 | 1,054 |
| 21.   | Cl   | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | Cl              | F               | H   | F               | 360,8 | 1,072 |
| 22.   | Br   | iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   |   | Cl              | F               | H   | F               | 394,9 | 1,070 |
| 23.   | H  | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - |   | Cl              | F               | H   | F               | 355,0 | 0,966 |
| 24.   | Br   | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | Cl              | F               | H   | F               | 407,0 | 1,075 |
| 25.   | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | F   | Cl              | Cl              | Cl  | Cl              | 387,0 | 1,059 |
| 26.   | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | F   | Cl              | F               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | F               | 395,1 | 1,104 |
| 27.   | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | F   | Cl              | F               | CH=CH<br>2  | F               | 344,9 | 1,021 |
| 28.   | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | CN  | Cl              | F               | H   | F               | 325,9 | 0,932 |
| 29.   | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | F   | Cl              | F               |   | F               | 400,9 | 1,117 |
| 30.   | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | F   | Cl              | F               |  | F               | 384,8 | 1,061 |
| 31.   | F  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -   |   | Cl              | F               | H   | F               | 317,0 | 0,824 |
| 32.   | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | F   | Cl              | F               | CH <sub>3</sub>   | F               | 333,0 | 0,903 |
| 33.   | CH <sub>3</sub>  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -   |   | Cl              | F               | H   | F               | 313,1 | 0,812 |
| 34.   | H  | H  | H   | Cl              | F               | H   | F               | 273,0 | 0,623 |
| 35.   | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | F   | Br              | F               | H   | F               | 362,9 | 0,868 |
| 36.   | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | Cl  | Cl              | F               | H   | F               | 335,0 | 0,984 |
| 37.   | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                          | F  | F   | Cl              | F               | H   | F               | 351,0 | 1,025 |
| 38.   | CH <sub>2</sub> -<br>CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | F  | F   | Cl              | F               | H   | F               | 365,0 | 1,079 |
| 39.   | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | F   | Cl              | H               | H   | Cl              | 317,0 | 0,764 |
| 40.   | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>2</sub> OH   | CH <sub>3</sub>                                 | Cl              | F               | H   | F               | 331,0 | 0,753 |
| 41.   | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | F   | I               | F               | H   | F               | 410,9 | 0,873 |
| 42.   | H  | =CH(C=CH)  |   | Cl              | F               | H   | F               | 309,0 | 0,862 |
| 43.   | F  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | Br              | F               | H   | F               | 388,9 | 0,922 |
| 44.   | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>  | F   | Cl              | F               | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   | F               | 358,9 | 1,057 |
| 45.   | F  | -(CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> )-  |   | Cl              | F               | H   | F               | 333,0 | 0,772 |
| 46.   | F  | H  | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | Br              | F               | H   | F               | 377,0 | 0,956 |
| 47.   | F  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | Cl              | Cl              | H   | H               | 342,9 | 0,876 |
| 48.   | F  | CH <sub>3</sub>  | CCH   | Cl              | F               | H   | F               | 329,0 | 0,892 |
| 49.   | F  | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                                 | H               | F               | H   | F               | 285,1 | 0,873 |
| 50.   | F  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | H               | F               | F   | F               | 329,0 | 1,019 |
| 51.   | F  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -   |   | Br              | F               | H   | F               | 402,9 | 1,031 |
| 52.   | F  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                   | Br              | F               | H   | F               | 390,8 | 1,011 |
| 53.   | F  | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                                 | CH <sub>3</sub> | Cl              | H   | H               | 296,9 | 0,728 |
| 54.   | F  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | CH <sub>3</sub> | F               | H   | H               | 307,0 | 0,813 |
| 55.   | F  | =(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |   | Cl              | F               | H   | F               | 330,9 | 0,899 |
| 56.   | F  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | CH <sub>3</sub> | Br              | H   | H               | 323,0 | 0,833 |
| 57.   | F  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | Br              | Br              | H   | H               | 432,9 | 0,913 |
| 58.   | F  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |   | OH              | Cl              | H   | H               | 325   | 0,711 |

|     |   |                                      |                 |                                  |    |    |   |       |       |
|-----|---|--------------------------------------|-----------------|----------------------------------|----|----|---|-------|-------|
| 59. | F | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |                 | OCH <sub>3</sub>                 | Cl | H  | H | 339,0 | 0,788 |
| 60. | F | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |                 | CN                               | Cl | H  | H | 334   | 0,886 |
| 61. | F | H                                    | циклопентил     | Br                               | F  | H  | F | 402,9 | 1,040 |
| 62. | F | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |                 | Cl                               | Cl | Cl | H | 376,9 | 0,986 |
| 63. | F | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |                 | Br                               | Cl | Cl | H | 422,9 | 0,994 |
| 64. | F | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |                 | OCH <sub>2</sub> F               | F  | F  | H | 355   | 0,921 |
| 65. | F | CH <sub>3</sub>                      | CH <sub>3</sub> | OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | F  | F  | F | 400,8 | 0,988 |
| 66. | F | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |                 | Cl                               | Cl | Br | H | 422,9 | 1,046 |
| 67. | F | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |                 | Br                               | Cl | Br | H | 466,8 | 1,056 |
| 68. | F | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |                 | H                                | F  | H  | F | 310,9 | 0,993 |
| 69. | F | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |                 | Cl                               | F  | F  | F | 362,8 | 1,048 |
| 70. | F | =CHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                 | Cl                               | F  | H  | F | 344,9 | 1,067 |
| 71. | F | H                                    | 1-циклогексен   | Cl                               | F  | H  | F | 370,9 | 1,027 |

### В. Примеры применения.

Гербицидную активность азинов формулы (I) наглядно показали с помощью следующих экспериментов в теплице.

Используемые емкости для культур представляли собой пластиковые цветочные горшочки, содержащие суглинистый песок с примерно 3,0% гумуса в качестве субстрата. Семена тестируемых растений высевали отдельно для каждого вида.

Для предвсходовой обработки активные ингредиенты, которые были суспендированы или эмульгированы в воде, непосредственно наносили после высевания с помощью тонко распыляющих форсунок. Емкости слегка орошали, чтобы стимулировать прорастание и рост и впоследствии накрывали прозрачными пластиковыми крышками до тех пор, пока растения не укоренятся. Такое покрытие вызывало равномерное прорастание тестируемых растений, если только это не ухудшалось активными ингредиентами.

Для послевсходовой обработки тестируемые растения сначала выращивали до высоты от 3 до 15 см в зависимости от особенности растения и только потом обрабатывали активными ингредиентами, которые были суспендированы или эмульгированы в воде. С этой целью тестируемые растения или высевали непосредственно и выращивали в одних и тех же емкостях, или же они были сначала выращены отдельно в виде семян и пересажены в емкости для исследования за несколько дней до обработки.

В зависимости от вида растения выдерживали при температурах 10-25°C или 20-35°C соответственно.

Продолжительность исследования составляла более 2-4 недель. В течение этого времени за растениями ухаживали и оценивали их реакцию на отдельные обработки.

Оценку проводили с использованием шкалы от 0 до 100. 100 означает отсутствие появления всходов растений или полное уничтожение, по меньшей мере, наземных частей, а 0 означает отсутствие повреждения или нормальный ход роста. Хорошая гербицидная активность фиксируется при значениях по меньшей мере 70 и очень хорошая гербицидная активность фиксируется при значениях по меньшей мере 85.

Растениями, использованными в экспериментах в теплице, были следующие виды:

| Байер – код | Научное название               | Русское название              |
|-------------|--------------------------------|-------------------------------|
| ABUTH       | <i>Abutilon theophrasti</i>    | Канатник Теофраста            |
| ALOMY       | <i>Alopercurus myosuroides</i> | Лисохвост мышехвостниковидный |
| AMARE       | <i>Amaranthus retroflexus</i>  | Амарант запрокинутый          |
| APESV       | <i>Apera spica-venti</i>       | Метлица обыкновенная          |
| ECHCG       | <i>Echinochloa crus-galli</i>  | Ежовник обыкновенный          |
| LOLMU       | <i>Lolium multiflorum</i>      | Плевел многоцветковый         |
| SETFA       | <i>Setaria faberi</i>          | Щетинник Фабера               |
| SETVI       | <i>Setaria viridis</i>         | Щетинник зеленый              |

Пример 2, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 125 г/га, показал 90 и 100% гербицидную активность против *Apera spica-venti* и *Amaranthus retroflexus* соответственно.

Пример 3, использованный для послевсходовой обработки при норме внесения 1000 г/га, показал 85% гербицидную активность против *Abutilon theophrasti*.

Пример 4, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 100% гербицидную активность против *Amaranthus retroflexus*, *Alopercurus myosuroides* и *Echinochloa crus-galli*.

Пример 6, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 90% и 80% гербицидную активность против *Amaranthus retroflexus* и *Alopercurus myosuroides* соответственно.

Пример 7, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 90, 98 и 95% гербицидную активность против *Amaranthus retroflexus*, *Alopercurus myosuroides* и *Setaria faberi* соответственно.

Пример 8, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 100, 90 и 100% гербицидную активность против *Amaranthus retroflexus*, *Echinochloa crus-galli* и *Setaria faberi* соответственно.



faberi соответственно.

Пример 47, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 100% гербицидную активность против *Amaranthus retroflexus*, *Setaria faberi* и *Lolium multiflorum*.

Пример 48, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 100, 98 и 100% гербицидную активность против *Amaranthus retroflexus*, *Echinochloa crus-galli* и *Setaria faberi* соответственно.

Пример 51, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 100% гербицидную активность против *Amaranthus retroflexus*, *Alopercurus myosuroides* и *Setaria faberi*.

Пример 52, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 100% гербицидную активность против *Amaranthus retroflexus*, *Echinochloa crus-galli* и *Setaria faberi*.

Пример 53, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 100, 100 и 95% гербицидную активность против *Amaranthus retroflexus*, *Abutilon theophrasti* и *Setaria faberi* соответственно.

Пример 53, использованный для послевсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 80 и 98% гербицидную активность против *Abutilon theophrasti* и *Amaranthus retroflexus* соответственно.

Пример 54, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 100, 98 и 100% гербицидную активность против *Amaranthus retroflexus*, *Apera spica-venti* и *Setaria faberi* соответственно.

Пример 54, использованный для послевсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 80% гербицидную активность против *Setaria viridis* соответственно.

Пример 55, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 100% гербицидную активность против *Alopercurus myosuroides*, *Amaranthus retroflexus* и *Apera spica-venti*.

Пример 55, использованный для послевсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 90% гербицидную активность против *Amaranthus retroflexus*.

Пример 60, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 98, 95 и 85% гербицидную активность против *Amaranthus retroflexus*, *Apera spica-venti* и *Echinochloa crus-galli* соответственно.

Пример 60, использованный для послевсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 95 и 80% гербицидную активность против *Abutilon theophrasti* и *Amaranthus retroflexus* соответственно.

Пример 61, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 90, 100 и 100% гербицидную активность против *Alopercurus myosuroides*, *Amaranthus retroflexus* и *Setaria faberi* соответственно.

Пример 65, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 100% гербицидную активность против *Apera spica-venti*, *Amaranthus retroflexus* и *Apera spica-venti*.

Пример 65, использованный для послевсходовой обработки при норме внесения 250 г/га, показал 100, 100 и 95% гербицидную активность против *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus* и *Echinochloa crus-galli* соответственно.

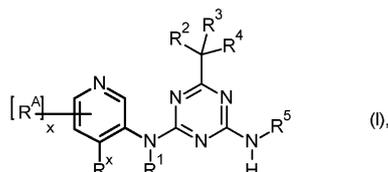
Пример 56, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 2000 г/га, показал 100, 100 и 98% гербицидную активность против *Apera spica-venti*, *Amaranthus retroflexus* и *Echinochloa crus-galli* соответственно.

Пример 56, использованный для послевсходовой обработки при норме внесения 2000 г/га, показал 95 и 98% гербицидную активность против *Alopercurus myosuroides* и *Echinochloa crus-galli* соответственно.

Пример 69, использованный для предвсходовой обработки при норме внесения 125 г/га, показал 100% гербицидную активность против *Amaranthus retroflexus*, *Alopercurus myosuroides* и *Setaria faberi*.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

##### 1. Азин формулы (I)



в которой  $R^1$  представляет собой H;

$R^2$  представляет собой H, галоген,  $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_3$ - $C_6$ -циклоалкил,  $C_1$ - $C_6$ -алкокси;

$R^3$  выбирают из группы, содержащей H, галоген,  $C_1$ - $C_6$ -алкил;

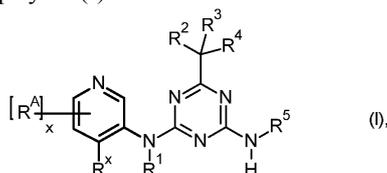
$R^4$  выбирают из группы, содержащей H, галоген,  $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_3$ - $C_6$ -циклоалкил;

$R^5$  представляет собой H;

$R^x$  выбирают из группы, содержащей Cl, Br, OH, CN,  $NO_2$ ,  $C_1$ - $C_6$ -алкил, возможно частично галогенированный;

$R^A$  выбирают из группы, содержащей галоген,  $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_2$ - $C_6$ -алкенил, фенил, тиенил, фурил;  
 $x$  представляет собой 1, 2 или 3.

2. Способ получения азина формулы (I)



в которой  $R^1$  представляет собой H;

$R^2$  представляет собой H, галоген,  $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_3$ - $C_6$ -циклоалкил,  $C_1$ - $C_6$ -алкокси;

$R^3$  выбирают из группы, содержащей H, галоген,  $C_1$ - $C_6$ -алкил;

$R^4$  выбирают из группы, содержащей H, галоген,  $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_3$ - $C_6$ -циклоалкенил;

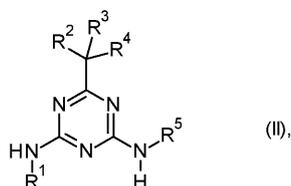
$R^5$  представляет собой H;

$R^x$  выбирают из группы, содержащей Cl, Br, OH, CN,  $NO_2$ ,  $C_1$ - $C_6$ -алкил, возможно частично галогенированный;

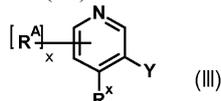
$R^A$  выбирают из группы, содержащей галоген,  $C_1$ - $C_6$ -алкил,  $C_2$ - $C_6$ -алкенил, фенил, тиенил, фурил;

$x$  представляет собой 1, 2 или 3,

в котором триазин формулы (II)



вводят в реакцию с пиридином формулы (III)



в которой  $R^x$  и  $R^A$  являются такими, как определено выше, и Y представляет собой галоген, в присутствии основания и катализатора.

3. Агрехимическая композиция, содержащая гербицидно-активное количество по меньшей мере одного азина формулы (I) по п.1, и по меньшей мере один инертный жидкий и/или твердый носитель, и по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество.

4. Способ получения гербицидно-активных агрохимических композиций, который включает смешивание гербицидно-активного количества по меньшей мере одного азина формулы I по п.1, и по меньшей мере одного инертного жидкого и/или твердого носителя, и по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества.

5. Способ контроля нежелательной растительности, который включает обработку гербицидно-активным количеством по меньшей мере одного азина формулы I по п.1 растений, их окружения или семян.

6. Применение азина формулы I по п.1 в качестве гербицида.

