

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202192469 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2022.02.16

(51) Int. Cl. C07D 209/96 (2006.01)  
A01N 43/38 (2006.01)  
C07C 57/30 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2020.03.09

(54) 3-(2-БРОМ-4-АЛКИНИЛ-6-АЛКОКСИФЕНИЛ)-ЗАМЕЩЕННЫЕ 5-СПИРОЦИКЛОГЕКСИЛ-3-ПИРРОЛИН-2-ОНЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ГЕРБИЦИДОВ

(31) 19163153.0

(32) 2019.03.15

(33) EP

(86) PCT/EP2020/056207

(87) WO 2020/187629 2020.09.24

(71) Заявитель:

БАЙЕР АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ  
(DE)

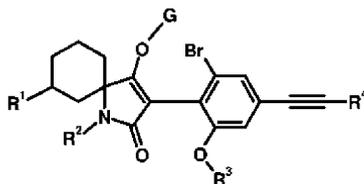
(72) Изобретатель:

Бояк Гвидо, Ангерман Альфред,  
Бускато Арсекель Эстелла, Рембиак  
Андреас, Лер Штефан, Гатцвайлер  
Эльмар, Мачеттира Ану Бхеемаиах,  
Асмус Элизабет, Шмуцлер Дирк (DE)

(74) Представитель:

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

(57) Изобретение относится к новым гербицидно активным 3-(2-бром-4-алкинил-6-алкоксифенил)-замещенным пирролин-2-онам в соответствии с общей формулой (I) или их агрохимически приемлемым солям и к применению этих соединений для борьбы с широколистными сорняками и сорными травами в культурах полезных растений.



A1

202192469

202192469

A1

3-(2-БРОМ-4-АЛКИНИЛ-6-АЛКОКСИФЕНИЛ)-ЗАМЕЩЕННЫЕ 5-  
СПИРОЦИКЛОГЕКСИЛ-3-ПИРРОЛИН-2-ОНЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В  
5 КАЧЕСТВЕ ГЕРБИЦИДОВ

Настоящее изобретение относится к новым гербицидно активным 3-(2-  
бром-4-алкинил-6-алкоксифенил)-замещенным пирролин-2-онам общей  
формулы (I) или их агрохимически приемлемым солям и к их применению для  
10 борьбы с широколистными сорняками и сорными травами в культурах полезных  
растений.

Соединения класса 3-арилпирролидин-2,4-дионов и их получение и  
применение в качестве гербицидов хорошо известны из уровня техники.

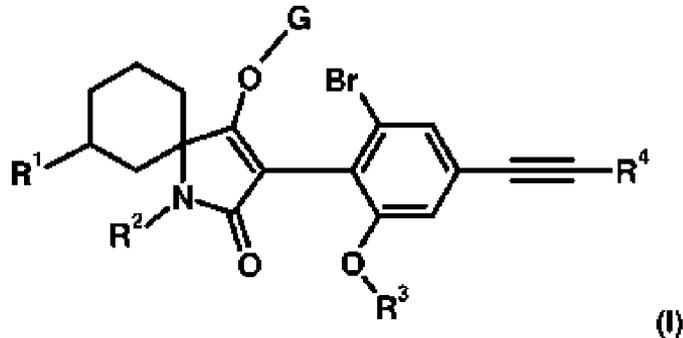
С другой стороны, были также описаны бициклические 3-арилпирролидин-  
15 2,4-дионовые производные (EP-A-355 599, EP-A-415 211 и JP-A 12-053 670) и  
замещенные моноциклические 3-арилпирролидин-2,4-дионовые производные  
(EP-A-377 893 и EP-A-442 077), например, обладающие гербицидной,  
инсектицидной или фунгицидной активностью.

Алкинил-замещенные 3-фенилпирролидин-2,4-дионы с гербицидным  
20 действием также известны из WO 96/82395, WO 98/05638, WO 01/74770, WO  
15/032702 или WO 15/040114.

Эффективность этих гербицидов против вредных растений зависит от  
множества показателей, например, используемой нормы внесения, формы  
препарата (состава), вредных растений, с которыми необходимо вести борьбу в  
25 каждом случае, спектра вредных растений, климата и характеристик почвы, а  
также длительности действия и/или скорости разложения гербицида. Многие  
гербициды из группы 3-арилпирролидин-2,4-дионов требуют высоких норм  
внесения для достижения достаточного гербицидного действия и/или  
эффективны в отношении только узкого спектра сорняков, что делает их  
30 внесение экономически непривлекательным. Таким образом, существует  
потребность в альтернативных гербицидах, которые обладают улучшенными  
свойствами и являются экономически привлекательными и в то же время  
эффективными.

Следовательно, цель настоящего изобретения заключается в обеспечении новых соединений, которые не имеют указанных недостатков.

Таким образом, настоящее изобретение относится к новым (2-бром-4-алкинил-6-алкоксифенил)-замещенным 3-пирролин-2-онам общей формулы (I)



5

и их агрохимически приемлемым солям, в которой

$R^1$  представляет собой водород,  $(C_1-C_6)$ -алкил,  $(C_1-C_6)$ -алкокси,  $(C_1-C_6)$ -алкокси- $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_6)$ -алкокси- $(C_1-C_6)$ -алкокси,  $(C_1-C_6)$ -галогеналкил,  $(C_1-C_6)$ -галогеналкокси- $(C_1-C_4)$ -алкил или  $(C_1-C_6)$ -галогеналкокси- $(C_1-C_6)$ -алкокси;

10

$R^2$  представляет собой водород,  $(C_1-C_6)$ -алкил,  $(C_1-C_4)$ -алкокси- $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_6)$ -галогеналкил,  $(C_2-C_6)$ -алкенил,  $(C_2-C_6)$ -алкинил,  $(C_1-C_6)$ -алкокси или  $(C_1-C_6)$ -галогеналкокси;

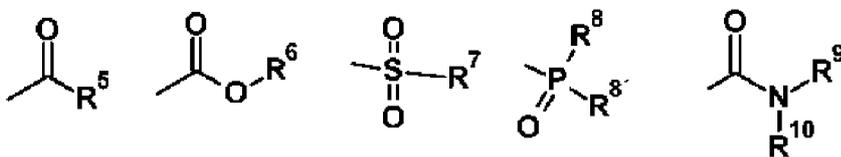
$R^3$  представляет собой  $(C_1-C_6)$ -алкил или  $(C_2-C_6)$ -галогеналкил;

15

$R^4$  представляет собой водород,  $(C_1-C_4)$ -алкил, циклопропил,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкил или галоген;

G представляет собой водород, уходящую группу L или катион E, где

L означает один из приведенных ниже радикалов:



20

где

$R^5$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил или  $(C_1-C_3)$ -алкокси- $(C_2-C_4)$ -алкил;

$R^6$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил;

$R^7$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил, незамещенный фенил или фенил, который моно- или полизамещен посредством галогена,

(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкокси, нитро или циано;

R<sup>8</sup>, R<sup>8'</sup> независимо друг от друга представляют собой метокси или этокси;

5 R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> каждый независимо друг от друга представляет собой метил, этил, фенил, или вместе образуют насыщенное 5-, 6- или 7-членное кольцо, или вместе образуют насыщенный 5-, 6- или 7-членный гетероцикл, содержащий атом кислорода или серы;

10 E означает ион щелочного металла, один ионный эквивалент щелочноземельного металла, один ионный эквивалент алюминия или один ионный эквивалент переходного металла, катион галогенмагния или ион аммония, в котором необязательно один, два, три или все четыре атома водорода могут быть заменены на одинаковые или различные радикалы, выбранные из групп (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-алкил или (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-циклоалкил, каждая из которых независимо  
15 друг от друга может быть моно- или полизамещена посредством фтора, хлора, брома, циано, гидроксид или прервана одним или несколькими атомами кислорода или серы; представляет собой циклический вторичный или третичный алифатический или гетероалифатический ион аммония, например, в каждом случае морфолиний, тиоморфолиний, пиперидиний, пирролидиний или в каждом  
20 случае протонированный 1,4-диазабицикло[1.1.2]октан (DABCO) или 1,5-диазабицикло[4.3.0]ундец-7-ен (DBU); представляет собой гетероароматический катион аммония, например, в каждом случае протонированный пиридин, 2-метилпиридин, 3-метилпиридин, 4-метилпиридин, 2,4-диметилпиридин, 2,5-диметилпиридин, 2,6-диметилпиридин, 5-этил-2-метилпиридин, коллидин,  
25 пиррол, имидазол, хинолин, хиноксалин, 1,2-диметилимидазол, 1,3-диметилимидазолия метилсульфат; или же также может представлять собой ион триметилсульфония.

Алкил означает насыщенные прямоцепочечные или разветвленные углеводородные радикалы, имеющие указанное в каждом случае число атомов  
30 углерода, например, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-алкил, такой как метил, этил, пропил, 1-метилэтил, бутил, 1-метилпропил, 2-метилпропил, 1,1-диметилэтил, пентил, 1-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 2,2-диметилпропил, 1-этилпропил, 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 и 1-этил-2-метилпропил.

5 Галогеналкил означает прямоцепочечные или разветвленные алкильные группы, где некоторые или все атомы водорода в этих группах могут быть заменены на атомы галогена, например, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-галогеналкил, такой как хлорметил, бромметил, дихлорметил, трихлорметил, фторметил, дифторметил, трифторметил, хлорфторметил, дихлорфторметил, хлордифторметил, 1-хлорэтил, 1-бромэтил, 1-фторэтил, 2-фторэтил, 2,2-дифторэтил, 2,2,2-10 трифторэтил, 2-хлор-2-фторэтил, 2-хлор-2,2-дифторэтил, 2,2-дихлор-2-фторэтил, 2,2,2-трихлорэтил, пентафторэтил и 1,1,1-трифторпроп-2-ил.

Алкенил означает ненасыщенные прямоцепочечные или разветвленные углеводородные радикалы, имеющие указанное в каждом случае число атомов углерода и одну двойную связь в любом положении, например, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкенил, 15 такой как 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-3-20 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, 2-25 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, 30 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.

Алкинил означает прямоцепочечные или разветвленные углеводородные радикалы, имеющие указанное в каждом случае число атомов углерода и одну тройную связь в любом положении, например, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-алкинил, такой как этинил, 1-пропинил, 2-пропинил (или пропаргил), 1-бутинил, 2-бутинил, 3-бутинил, 1-метил-2-пропинил, 1-пентинил, 2-пентинил, 3-пентинил, 4-пентинил, 3-метил-1-бутинил, 1-метил-2-бутинил, 1-метил-3-бутинил, 2-метил-3-бутинил, 1,1-диметил-2-пропинил, 1-этил-2-пропинил, 1-гексинил, 2-гексинил, 3-гексинил, 4-гексинил, 5-гексинил, 3-метил-1-пентинил, 4-метил-1-пентинил, 1-метил-2-пентинил, 4-метил-2-пентинил, 1-метил-3-пентинил, 2-метил-3-пентинил, 1-метил-4-пентинил, 2-метил-4-пентинил, 3-метил-4-пентинил, 1,1-диметил-2-бутинил, 1,1-диметил-3-бутинил, 1,2-диметил-3-бутинил, 2,2-диметил-3-бутинил, 3,3-диметил-1-бутинил, 1-этил-2-бутинил, 1-этил-3-бутинил, 2-этил-3-бутинил и 1-этил-1-метил-2-пропинил.

Циклоалкил означает карбоциклическую насыщенную кольцевую систему, имеющую предпочтительно 3-8 кольцевых атомов углерода, например, циклопропил, циклобутил, циклопентил или циклогексил. В случае необязательно замещенного циклоалкила включены циклические системы с заместителями, включая также заместители с двойной связью на циклоалкильном радикале, например, алкилиденовую группу, такую как метилиден.

Алкокси означает насыщенные прямоцепочечные или разветвленные алкокси радикалы, имеющие указанное в каждом случае число атомов углерода, например, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкокси, такой как метокси, этокси, пропокси, 1-метилэтокси, бутокси, 1-метилпропокси, 2-метилпропокси, 1,1-диметилэтокси, пентокси, 1-метилбутокси, 2-метилбутокси, 3-метилбутокси, 2,2-диметилпропокси, 1-этилпропокси, гексокси, 1,1-диметилпропокси, 1,2-диметилпропокси, 1-метилпентокси, 2-метилпентокси, 3-метилпентокси, 4-метилпентокси, 1,1-диметилбутокси, 1,2-диметилбутокси, 1,3-диметилбутокси, 2,2-диметилбутокси, 2,3-диметилбутокси, 3,3-диметилбутокси, 1-этилбутокси, 2-этилбутокси, 1,1,2-триметилпропокси, 1,2,2-триметилпропокси, 1-этил-1-метилпропокси и 1-этил-2-метилпропокси. Галоген-замещенный алкокси означает прямоцепочечные или разветвленные алкокси радикалы, имеющие указанное в каждом случае число атомов углерода, где некоторые или все атомы водорода в этих группах могут быть заменены на атомы галогена, как указано выше, например, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-галогеналкокси, такой как хлорметокси, бромметокси, дихлорметокси,



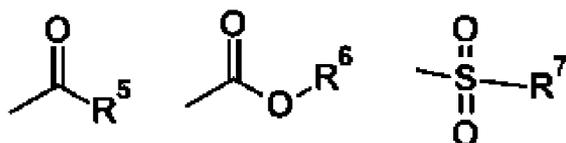
$R^2$  представляет собой водород,  $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_4)$ -алкокси- $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкил,  $(C_2-C_4)$ -алкенил,  $(C_2-C_4)$ -алкинил,  $(C_1-C_4)$ -алкокси или  $(C_1-C_4)$ -галогеналкокси;

$R^3$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил или  $(C_2-C_4)$ -галогеналкил;

5  $R^4$  представляет собой водород,  $(C_1-C_4)$ -алкил, циклопропил,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкил или галоген;

G представляет собой водород, уходящую группу L или катион E; где

L означает один из приведенных ниже радикалов:



10 где

$R^5$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил или  $(C_1-C_3)$ -алкокси- $(C_2-C_4)$ -алкил;

$R^6$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил;

$R^7$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил, незамещенный фенил или фенил, который моно- или полизамещен посредством галогена,  $(C_1-C_4)$ -алкила,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкила,  $(C_1-C_4)$ -алкокси,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкокси, нитро или циано;

15 E означает ион щелочного металла, один ионный эквивалент щелочноземельного металла, один ионный эквивалент алюминия, один ионный эквивалент переходного металла, катион галогенмагния или ион аммония, в котором необязательно один, два, три или все четыре атома водорода могут быть  
20 заменены на одинаковые или различные радикалы, выбранные из групп  $(C_1-C_{10})$ -алкил или  $(C_3-C_7)$ -циклоалкил, каждая из которых независимо друг от друга может быть моно- или полизамещена посредством фтора, хлора, брома, циано, гидроксид или прервана одним или несколькими атомами кислорода или серы.

Особое предпочтение отдают соединениям формулы (I), в которой

25  $R^1$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкокси,  $(C_1-C_2)$ -алкокси- $(C_1-C_2)$ -алкил,  $(C_1-C_2)$ -алкокси- $(C_1-C_2)$ -алкокси,  $(C_1-C_2)$ -галогеналкокси- $(C_1-C_2)$ -алкил или  $(C_1-C_2)$ -галогеналкокси- $(C_1-C_2)$ -алкокси;

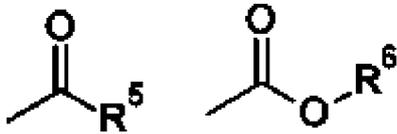
$R^2$  представляет собой водород,  $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкил,  $(C_2-C_4)$ -алкенил,  $(C_2-C_4)$ -алкинил, метокси или этокси;

30  $R^3$  представляет собой  $(C_1-C_2)$ -алкил или  $(C_2-C_2)$ -галогеналкил;

$R^4$  представляет собой водород,  $(C_1-C_4)$ -алкил, циклопропил,  $(C_1-C_2)$ -галогеналкил или галоген;

$G$  представляет собой водород, уходящую группу  $L$  или катион  $E$ , где

$L$  означает один из приведенных ниже радикалов:



5

где

$R^5$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил или  $(C_1-C_3)$ -алкокси- $(C_2-C_4)$ -алкил;

$R^6$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил;

$E$  представляет собой ион щелочного металла, ионный эквивалент щелочноземельного металла, ионный эквивалент алюминия или ионный эквивалент переходного металла.

Чрезвычайное предпочтение отдают соединениям формулы **(I)**, в которой

$R^1$  представляет собой метокси, этокси, *n*-пропокси, метоксиэтокси или этоксиэтокси;

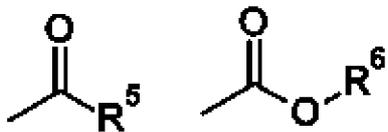
$R^2$  представляет собой водород или метил;

$R^3$  представляет собой метил или этил;

$R^4$  представляет собой водород, метил, этил, дифторметил, трифторметил, хлор или бром;

$G$  представляет собой водород, уходящую группу  $L$  или катион  $E$ , где

$L$  означает один из приведенных ниже радикалов:



где

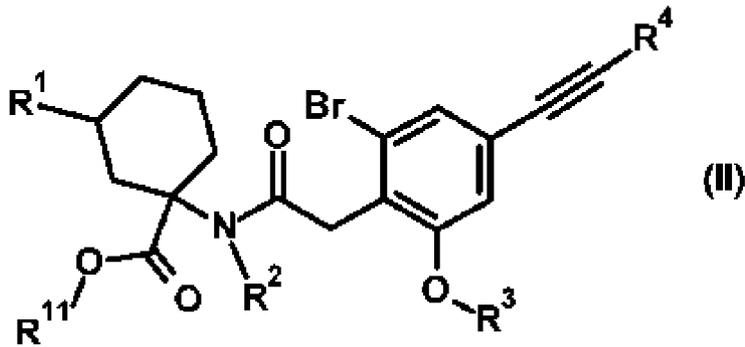
$R^5$  представляет собой метил, этил, *изо*-пропил или *трет*-бутил;

$R^6$  представляет собой метил или этил;

$E$  представляет собой ион натрия или ион калия.

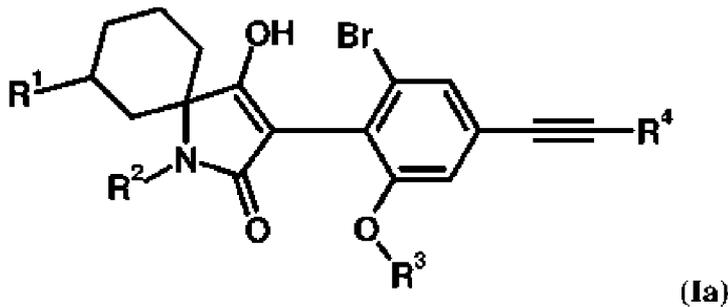
Получение соединений в соответствии с изобретением общей формулы **(I)** в принципе известно или может осуществляться в соответствии со способами, известными из литературы, например, посредством

а) циклизации соединения общей формулы (II)



где  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  имеют приведенные выше значения, и  $R^{11}$  представляет собой алкил, предпочтительно метил или этил, необязательно в присутствии подходящего растворителя или разбавителя, с помощью подходящего основания с формальным отщеплением группы  $R^{11}OH$ , или

б) проведения реакции соединения общей формулы (Ia)

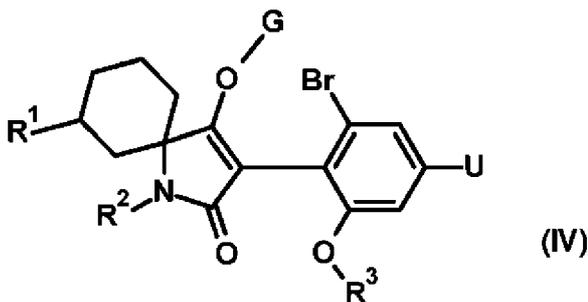


где  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  имеют приведенные выше значения, например, с соединением общей формулы (III)

**Hal-L (III),**

где L имеет приведенные выше значения и Hal может представлять собой атом галогена, предпочтительно хлор или бром, необязательно в присутствии подходящего растворителя или разбавителя, а также подходящего основания,

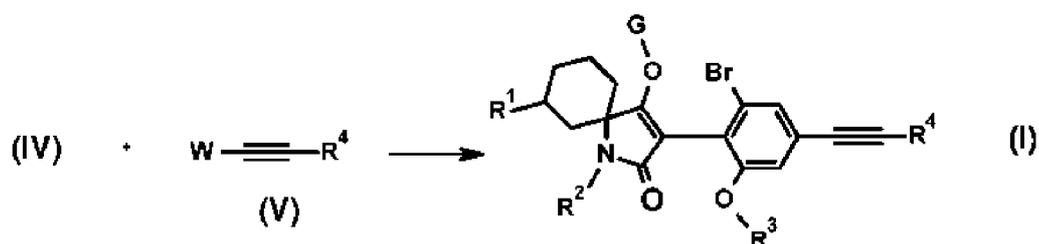
15 (с) проведения реакции соединений общей формулы (IV)



где  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $G$  имеют приведенные выше значения, и  $U$  представляет собой подходящую уходящую группу, с подходящим алкинильным реагентом общей формулы (V)

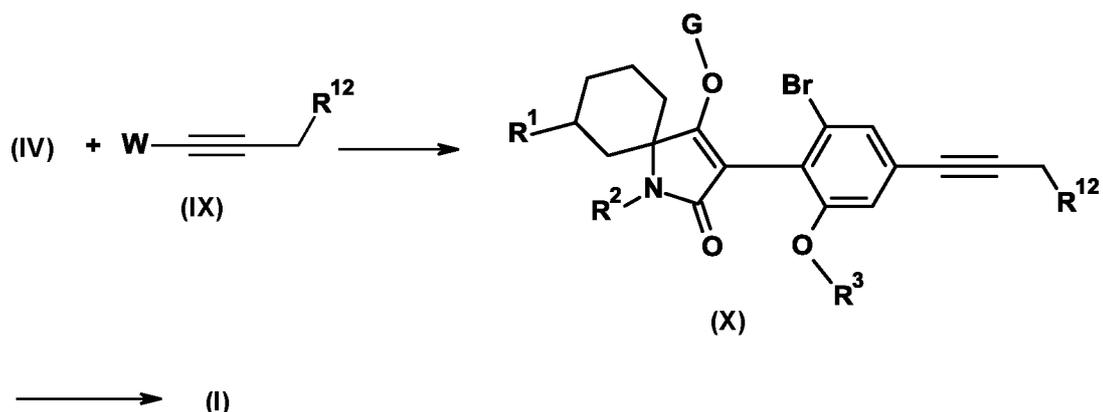


5 где  $R^4$  имеет приведенные выше значения и, в которой  $W$  представляет собой водород или подходящую уходящую группу, необязательно в присутствии подходящих катализаторов и подходящего основания. Примеры пригодных уходящих групп  $W$  включают атомы галогена, такие как хлор, бром или йод, сложноэфирные группы алкилсульфоновой кислоты, например, трифлат, мезилат  
10 или нафлат, хлорид магния, бромид магния, хлорид цинка, радикал триалкилолова, карбоксил и радикалы борной кислоты, такие как  $-B(OH)_2$  или  $-B(Oалкил)_2$ . Чрезвычайно пригодными для этой цели катализаторами являются, в особенности, комплексы  $Pd^0$ , где во многих случаях добавление соли  $Cu^{(I)}$  также может быть очень выгодным. Также можно использовать лиганды, такие как 1,4-бис(дифенилфосфино)-бутан.  
15



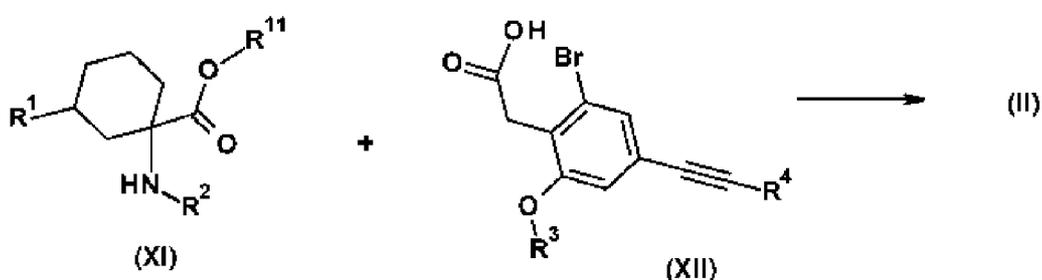
Описанная методика представляет собой известный уровень техники и при этом также известна в литературе под заголовками "катализируемое палладием кросс-сочетание", "сочетание Соногашира, Негиши, Сузуки, Стилла или  
20 Кумада".

Еще одним альтернативным путем является проведение реакции соединения общей формулы (IV) с алкинильным реагентом общей формулы (IX), в которой  $R^{12}$ , например, означает  $(C_1-C_4)$ -триалкилсилильный радикал и  $W$  имеет приведенное выше определение, при аналогичном применении описанной  
25 выше методики сочетания, с получением соединения общей формулы (X). Затем группу  $R^{12}$  можно элиминировать при подходящих условиях с получением соединений в соответствии с изобретением формулы (I).



Эта методика описана, например, в *Journal of Medicinal Chemistry* 2007, 50 (7), 1627-1634.

Необходимые предшественники общей формулы (II)



5

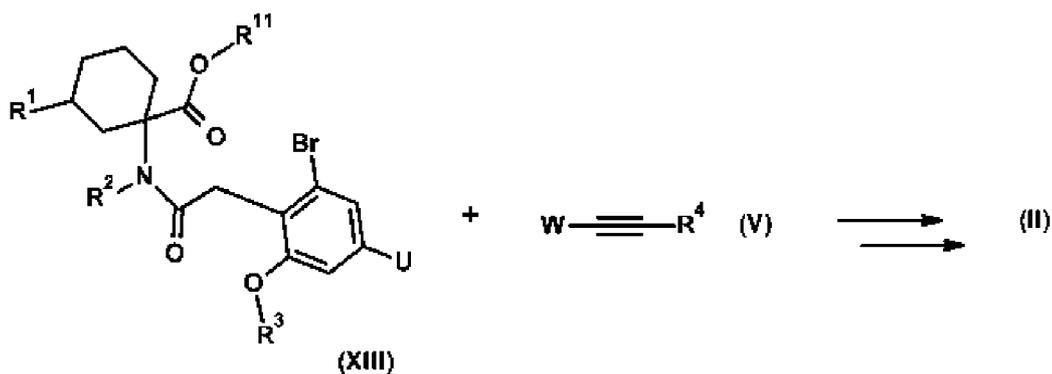
можно получить по аналогии с известными способами, например, путем проведения реакции сложного эфира аминокислоты общей формулы (XI) с фенилуксусной кислотой общей формулы (XII), где R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>11</sup>, и R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> имеют описанные выше значения, необязательно путем добавления дегидратирующего средства и необязательно в присутствии подходящего растворителя или разбавителя.

10

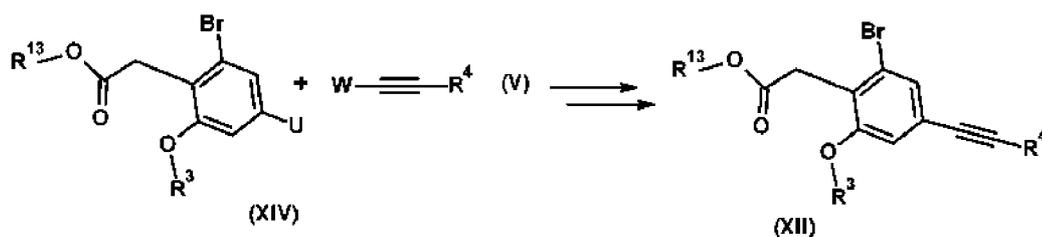
Получение сложных эфиров аминокислот общей формулы (XI) описано, например, в WO 04/024688 или WO 08/067873.

15

В еще одном варианте получения предшественников общей формулы (II) соединение общей формулы (XIII), в которой R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>11</sup> и U имеют приведенные выше значения, подвергают реакции, придерживаясь уже описанной методики кросс-сочетания, с соединением общей формулы (V), в которой R<sup>4</sup> и W имеют приведенные выше значения:

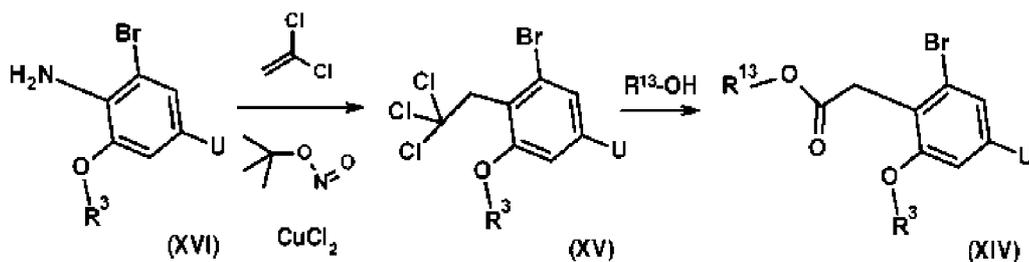


Необходимые предшественники общей формулы (XII) можно получить, например, посредством проведения реакции соединения общей формулы (XIV), в которой  $R^3$  и U имеют приведенные выше значения, и  $R^{13}$  представляет собой алкил, предпочтительно метил или этил, придерживаясь уже описанной методики кросс-сочетания, с соединением общей формулы (V), в которой  $R^4$  и W имеют приведенные выше значения, и последующего расщепления полученных сложных эфиров карбоновых кислот стандартными методами:



Необходимые предшественники общей формулы (XIV) можно получить, например, посредством введения ацетатной группы в соединения общей формулы (XVI), в которой  $R^3$  и U имеют приведенные выше значения, известными из литературы методами.

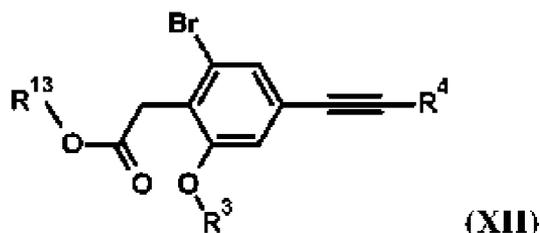
Это можно выполнить, например, по аналогии со способами, описанными в WO 05/44796 или в WO 10/115780, путем арилирования анилина общей формулы (XVI) винилиденхлоридом по Меервейну с последующим гидролизом промежуточного соединения (XV) с использованием алкоголята:



Кроме того, дальнейшие альтернативные способы получения также известны и описаны в WO 15/032702.

В свою очередь, предшественники общей формулы (XVI) можно получить из имеющихся в продаже аминонитрофенолов с помощью обычных стандартных методов, таких как бромирование и/или алкилирование.

Настоящее изобретение дополнительно обеспечивает соединения формулы (XII), в которой радикалы имеют следующие значения:



R<sup>3</sup> означает метил, этил,

R<sup>4</sup> означает хлор, бром, дифторметил, трифторметил,

R<sup>13</sup> означает водород, метил.

Соединения формулы (I) в соответствии с изобретением (их и/или соли), в дальнейшем совместно называемые "соединения в соответствии с изобретением", обладают превосходной гербицидной эффективностью против широкого спектра экономически важных однодольных и двудольных однолетних вредных растений.

Таким образом, настоящее изобретение также обеспечивает способ борьбы с нежелательными растениями или регулирования роста растений, предпочтительно в растительных культурах, в котором одно или несколько соединений в соответствии с изобретением наносят на растения (например, вредные растения, такие как однодольные или двудольные сорняки или нежелательные культурные растения), семена (например, зерна, семенной материал или вегетативные пропагулы, такие как клубни или части побегов с почками) или площадь, на которой произрастают растения (например, на посевную площадь). Соединения в соответствии с изобретением можно применять, например, перед посевом (если возможно, также путем внесения в почву), до или после появления всходов. Конкретные примеры некоторых представителей флоры однодольных и двудольных сорняков, с которыми можно вести борьбу с помощью соединений в соответствии с изобретением, приведены

далее, хотя перечисление не предназначено для наложения ограничений на конкретные виды.

Однодольные вредные растения родов: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon,  
 5 Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

Двудольные сорняки родов: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda,  
 10 Anthemis, Aphanes, Artemisia, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa,  
 15 Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

В том случае, когда соединения в соответствии с изобретением наносят перед прорастанием на поверхность почвы, то или полностью предотвращается  
 20 прорастание ростков сорняков, или сорняки вырастают до стадии образования семядольных листьев, однако после этого их рост прекращается.

Если активные соединения наносят на зеленые части растений после всходов, рост прекращается после обработки, и вредные растения остаются на стадии роста на момент нанесения, или они полностью погибают через  
 25 определенное время, так что таким путем очень заблаговременно и на продолжительное время устраняется вредная для культурных растений конкуренция сорных растений.

Соединения в соответствии с изобретением могут быть селективными в культурах полезных растений, а также могут использоваться в качестве  
 30 неселективных гербицидов.

Благодаря своим гербицидным и регулирующим рост растений свойствам, активные соединения также можно применять для борьбы с вредными растениями в культурах генетически модифицированных растений, которые известны или которые еще предстоит разработать. В общем, трансгенные

растения характеризуются особыми полезными свойствами, например, устойчивостью к определенным активным компонентам, применяемым в агрохимической промышленности, в частности, к определенным гербицидам, устойчивостью к болезням растений или патогенам болезней растений, таким как определенные насекомые или микроорганизмы, такие как грибы, бактерии или вирусы. Другие специфические характеристики относятся, например, к собранному материалу в отношении количества, качества, пригодности для хранения, состава и особых компонентов. Например, известны трансгенные растения с повышенным содержанием крахмала или измененным качеством крахмала, или растения с другим составом жирных кислот в собранном материале. К другим особым свойствам относятся толерантность или устойчивость к факторам абиотического стресса, например, к жаре, холоду, засухе, солености и ультрафиолетовому излучению.

Предпочтение отдают применению соединений формулы (I) в соответствии с изобретением или их солей в экономически важных трансгенных культурах полезных и декоративных растений.

Соединения формулы (I) можно применять в качестве гербицидов в культурах полезных растений, которые устойчивы или которым была придана устойчивость к фитотоксическим эффектам гербицидов с помощью генной инженерии.

Традиционные пути создания новых растений, которые обладают модифицированными свойствами по сравнению со встречающимися до этого растениями, заключаются, например, в классических методах выращивания и создания мутантов. Альтернативно, новые растения с измененными свойствами можно создать с помощью рекомбинантных методов (см., например, EP 0221044, EP 0131624). Описаны, например, несколько случаев генетических модификаций культурных растений с целью модификации крахмала, синтезируемого в растениях (например, WO 92/011376 A, WO 92/014827 A, WO 91/019806 A), трансгенные культурные растения, которые являются устойчивыми к определенным гербицидам глюфосинатного типа (см., например, EP 0242236 A, EP 0242246 A) или глифосатного типа (WO 92/000377A), или сульфонилмочевинного типа (EP 0257993 A, US 5,013,659), или к комбинациям или смесям этих гербицидов вследствие "пакетирования генов", такие как трансгенные культурные растения, например, кукуруза или соя с торговыми

наименованиями или обозначениями Optimum™ GAT™ (Glyphosate ALS Tolerant),

5 - трансгенные культурные растения, например, хлопчатник, способные продуцировать токсины *Bacillus thuringiensis* (Bt токсины), которые делают растения устойчивыми к определенным вредителям (EP 0142924 A, EP 0193259 A),

- трансгенные культурные растения с модифицированным составом жирных кислот (WO 91/013972 A),

10 - генетически модифицированные культурные растения с новыми содержащимися веществами или вторичными метаболитами, например, новыми фитоалексинами, которые вызывают повышенную устойчивость к болезням (EP 0309862 A, EP 0464461 A),

15 - генетически модифицированные растения с уменьшенной фотореспирацией, которые показывают более высокую урожайность и более высокую толерантность к стрессам (EP 0305398 A),

- трансгенные культурные растения, которые продуцируют фармацевтически или диагностически важные белки ("молекулярная фармакопея"),

20 - трансгенные культурные растения, которые отличаются более высокой урожайностью или более высоким качеством,

- трансгенные культурные растения, которые отличаются комбинацией, например, приведенных выше новых свойств ("пакетирование генов").

25 Многочисленные молекулярно-биологические технологии, которые можно использовать для создания новых трансгенных растений с модифицированными свойствами, в принципе известны; см., например, I. Potrykus и G. Spangenberg (ред.), *Gene Transfer to Plants, Springer Lab Manual* (1995), Springer Verlag Berlin, Heidelberg or Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

30 Для такого рода генетических манипуляций, в плазмиды можно вводить молекулы нуклеиновой кислоты, которые позволяют мутагенез или изменение последовательности путем рекомбинации ДНК-последовательностей. С помощью стандартных способов можно, например, выполнять обмены основаниями, удалять части последовательностей или добавлять природные или синтетические последовательности. Для связывания ДНК-фрагментов друг с другом к фрагментам можно присоединять адаптеры или линкеры, см.,

например, Sambrook и др., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2-е изд. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; или Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2-е изд. 1996.

5 Например, создание клеток растений с уменьшенной активностью генного продукта может быть достигнуто путем экспрессии по меньшей мере одной соответствующей антисмысловой РНК, одной смысловой РНК для достижения косупрессионного эффекта, или путем экспрессии по меньшей мере одной соответствующим образом конструированной рибосомы, которая специфически  
10 расщепляет транскрипты указанного выше генного продукта. С этой целью в первую очередь можно использовать ДНК-молекулы, которые охватывают всю кодирующую последовательность генного продукта, включая любые возможно присутствующие фланкирующие последовательности, а также ДНК-молекулы, которые охватывают только части кодирующей последовательности, причем эти  
15 части должны быть достаточно длинными, чтобы проявлять в клетках антисмысловый эффект. Возможно также использование ДНК-последовательностей, которые имеют высокую степень гомологии по отношению к кодирующим последовательностям генного продукта, однако не являются полностью идентичными им.

20 При экспрессии молекул нуклеиновой кислоты в растениях, синтезированный белок может быть локализован в любом желаемом компартменте растительной клетки. Однако, для того чтобы достичь локализации в определенном компартменте, можно, например, кодирующую область связать с ДНК-последовательностями, которые гарантируют локализацию в определенном компартменте. Такого рода последовательности  
25 известны специалистам в данной области техники (см., например, Braun и др., *EMBO J.* 11 (1992), 3219-3227; Wolter и др., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 85 (1988), 846-850; Sonnewald и др., *Plant J.* 1 (1991), 95-106). Молекулы нуклеиновой кислоты также могут экспрессироваться в органеллах клеток растений.

30 Трансгенные клетки растений можно с помощью известных технологий регенерировать в целые растения. В принципе, трансгенными растениями могут быть растения любых желаемых видов растений, т.е. не только однодольные, но также и двудольные растения. Таким образом, можно получить трансгенные растения, которые приобрели измененные свойства путем сверхэкспрессии, супрессии или ингибирования гомологических (= природных) генов или

последовательностей генов или экспрессии гетерологичных (= чужеродных) генов или последовательностей генов.

Предпочтительно соединения (**I**) в соответствии с изобретением можно применять в трансгенных культурах, которые устойчивы к регуляторам роста, таким как, например, 2,4-D, дикамба, или к гербицидам, которые ингибируют незаменимые ферменты растений, например, ацетолактатсинтазы (ALS), EPSP синтазы, глутаминсинтазы (GS) или гидроксифенилпируватдиоксигеназы (HPPD), или к гербицидам из группы сульфонилмочевин, глифосатов, глюфосинатов или бензоилизоксазолов и аналогичных активных соединений, или к любым желаемым комбинациям этих активных соединений.

Особенно предпочтительно соединения в соответствии с изобретением можно применять в трансгенных культурных растениях, которые устойчивы к комбинации глифосатов и глюфосинатов, глифосатов и сульфонилмочевин или имидазолинонов. Наиболее предпочтительно соединения в соответствии с изобретением можно применять в трансгенных культурных растениях, таких как, например, кукуруза или соя с торговыми наименованиями или обозначениями Optimum<sup>TM</sup> GAT<sup>TM</sup> (Glyphosate ALS Tolerant).

При применении активных соединений в соответствии с изобретением в трансгенных культурах, проявляются не только эффекты в отношении вредных растений, наблюдаемые в других культурах, но также часто эффекты, которые специфичны для применения в конкретной трансгенной культуре, например, измененный или специфически расширенный спектр сорняков, с которыми можно вести борьбу, измененные нормы внесения, которые можно использовать для применения, предпочтительно хорошая комбинируемость с гербицидами, по отношению к которым трансгенная культура устойчива, а также влияние на рост и урожайность трансгенных культурных растений.

Таким образом, изобретение также относится к применению соединений формулы (**I**) в соответствии с изобретением в качестве гербицидов для борьбы с вредными растениями в трансгенных культурных растениях.

Соединения в соответствии с изобретением можно применять в виде смачиваемых порошков, эмульгируемых концентратов, разбрызгиваемых растворов, продуктов для опыливания или гранул в обычных составах. Таким образом, изобретение также обеспечивает гербицидные и регулирующие рост

растений композиции, которые содержат соединения в соответствии с изобретением.

Составы соединений в соответствии с изобретением могут быть приготовлены различным образом, в зависимости от требуемых биологических и/или физико-химических параметров. Возможные составы включают, например: смачиваемые порошки (WP), растворимые в воде порошки (SP), растворимые в воде концентраты, эмульгируемые концентраты (EC), эмульсии (EW), такие как эмульсии масло-в-воде и вода-в-масле, разбрызгиваемые растворы, суспензионные концентраты (SC), дисперсии на масляной или водной основе, смешиваемые с маслом растворы, капсульные суспензии (CS), продукты для опыливания (DP), средства для протравливания семян, гранулы для разбрасывания и внесения в почву, гранулы (GR) в виде микрогранул, напыляемых, абсорбционных и адсорбционных гранул, диспергируемые в воде гранулы (WG), растворимые в воде гранулы (SG), составы в ультрамалых объемах, микрокапсулы и воски. Эти отдельные типы составов в принципе известны и описаны, например, в: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", т. 7, С. Hanser Verlag Munich, 4-е изд. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973, K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3-е изд. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Вспомогательные средства, необходимые для приготовления составов, такие как инертные вещества, поверхностно-активные вещества, растворители и другие добавки, также известны и описаны, например, в: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2-е изд., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2-е изд., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2-е изд., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxid-addukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", т. 7, С. Hanser Verlag Munich, 4-е изд. 1986.

На основе этих составов можно также получать комбинации с другими активными соединениями, например, инсектицидами, акарицидами, гербицидами, фунгицидами, а также с антидотами, удобрениями и/или



бутилат, кафенстрол, карбетамид, карфентразон, карфентразон-этил, хлорамбен, хлорбромурон, 1-{2-хлор-3-[(3-циклопропил-5-гидрокси-1-метил-1Н-пиразол-4-ил)карбонил]-6-(трифторметил)фенил}пиперидин-2-он, 4-{2-хлор-3-[(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)метил]-4-(метилсульфонил)бензоил}-1,3-диметил-1Н-пиразол-5-ил 1,3-диметил-1Н-пиразол-4-карбоксилат, хлорфенак, хлорфенак-натрий, хлорфенпроп, хлорфлуренол, хлорфлуренол-метил, хлоридазон, хлоримурон, хлоримурон-этил, 2-[2-хлор-4-(метилсульфонил)-3-(морфолин-4-илметил)бензоил]-3-гидроксициклогекс-2-ен-1-он, 4-{2-хлор-4-(метилсульфонил)-3-[(2,2,2-трифторэтокси)метил]бензоил}-1-этил-1Н-пиразол-5-ил 1,3-диметил-1Н-пиразол-4-карбоксилат, хлорфталим, хлортолурун, хлортал-диметил, хлорсульфурон, 3-[5-хлор-4-(трифторметил)пиридин-2-ил]-4-гидрокси-1-метилимидазолидин-2-он, цинидон, цинидон-этил, цинметилин, циносульфурон, клацифос, клетодим, клодинафоп, клодинафоп-пропаргил, кломазон, кломепроп, клопиралид, клорансулам, клорансулам-метил, кумилурон, цианамид, цианазин, циклоат, циклопиранил, циклопириморат, циклосульфамурон, циклоксидим, цигалофоп, цигалофоп-бутил, ципразин, 2,4-D, 2,4-D-бутотил, -бутил, -диметиламмоний, -диоламин, -этил, -2-этилгексил, -изобутил, -изооктил, -изопропиламмоний, -калий, -триизопропаноламмоний и -троламин, 2,4-DB, 2,4-DB-бутил, -диметиламмоний, -изооктил, -калий и -натрий, даймурон (димрон), далапон, дазомет, *n*-деканол, десмедифам, детозил-пиразолат (DTP), дикамба, дихлобенил, дихлорпроп, дихлорпроп-Р, диклофоп, диклофоп-метил, диклофоп-Р-метил, диклосулам, дифензокват, дифлуфеникан, дифлуфензопир, дифлуфензопир-натрий, димефурон, димепиперат, диметахлор, диметаметрин, диметенамид, диметенамид-Р, 3-(2,6-диметилфенил)-6-[(2-гидрокси-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)карбонил]-1-метилхиназолин-2,4(1Н,3Н)-дион, 1,3-диметил-4-[2-(метилсульфонил)-4-(трифторметил)бензоил]-1Н-пиразол-5-ил 1,3-диметил-1Н-пиразол-4-карбоксилат, диметрасульфурон, динитрамин, динотерб, дифенамид, дикват, дикват-дибромид, дитиопир, диурон, DMPA, DNOC, эндотал, ЕРТС, эспрокарб, эталфлуралин, этаметсульфурон, этаметсульфурон-метил, этиозин, этофумесат, этоксифен, этоксифен-этил, этоксисульфурон, этобензанид, этил [(3-{2-хлор-4-фтор-5-[3-метил-2,6-диоксо-4-(трифторметил)-3,6-дигидропиримидин-1(2Н)-ил]феноксид}пиридин-2-ил)окси]ацетат, F-9960, F-5231, т.е. N-[2-хлор-4-фтор-5-[4-(3-фторпропил)-4,5-дигидро-5-оксо-1Н-тетразол-1-ил]фенил]этансульфонамид, F-7967, т.е. 3-[7-

хлор-5-фтор-2-(трифторметил)-1Н-бензимидазол-4-ил]-1-метил-6-  
 (трифторметил)пиримидин-2,4(1Н,3Н)-дион, феноксапроп, феноксапроп-Р,  
 феноксапроп-этил, феноксапроп-Р-этил, феноксасульффон, фенквинотрион,  
 фентразамид, флампроп, флампроп-М-изопропил, флампроп-М-метил,  
 5 флазасульфурон, флорасулам, флорпирауксифен, флорпирауксифен-бензил,  
 флуазифоп, флуазифоп-Р, флуазифоп-бутил, флуазифоп-Р-бутил, флукарбазон,  
 флукарбазон-натрий, флуцетосульфурон, флухлоралин, флуфенацет, флуфенпир,  
 флуфенпир-этил, флуметсулам, флумиклорак, флумиклорак-пентил,  
 10 флумиоксазин, флуометурон, флуренол, флуренол-бутил, -диметиламмоний и  
 -метил, фторгликофен, фторгликофен-этил, флупропанат, флупирсульфурон,  
 флупирсульфурон-метил-натрий, флуридон, флуорохлоридон, флуороксихир,  
 флуороксихир-метил, флуртамон, флутиацет, флутиацет-метил, фомесафен,  
 фомесафен-натрий, форамсульфурон, фосамин, глюфосинат, глюфосинат-  
 аммоний, глюфосинат-Р-натрий, глюфосинат-Р-аммоний, глюфосинат-Р-натрий,  
 15 глифосат, глифосат-аммоний, -изопропиламмоний, -диаммоний,  
 -диметиламмоний, -калий, -натрий и -тримезий, Н-9201, т.е. О-(2,4-диметил-6-  
 нитрофенил)-О-этил изопропилфосфорамидотиоат, галауксифен, галауксифен-  
 метил, галосафен, галосульфурон, галосульфурон-метил, галоксифоп,  
 галоксифоп-Р, галоксифоп-этоксиэтил, галоксифоп-Р-этоксиэтил, галоксифоп-  
 20 метил, галоксифоп-Р-метил, гексазинон, НW-02, т.е. 1-(диметоксифосфорил)этил  
 (2,4-дихлорфенокси)ацетат, 4-гидрокси-1-метокси-5-метил-3-[4-  
 (трифторметил)пиримидин-2-ил]имидазолидин-2-он, 4-гидрокси-1-метил-3-[4-  
 (трифторметил)пиримидин-2-ил]имидазолидин-2-он, (5-гидрокси-1-метил-1Н-  
 пиразол-4-ил)(3,3,4-триметил-1,1-диоксидо-2,3-дигидро-1-бензотиофен-5-  
 25 ил)метанон, 6-[(2-гидрокси-6-оксоциклогекс-1-ен-1-ил)карбонил]-1,5-диметил-3-  
 (2-метилфенил)хиназолин-2,4(1Н,3Н)-дион, имазаметабенз, имазаметабенз-  
 метил, имазамокс, имазамокс-аммоний, имазапик, имазапик-аммоний, имазапир,  
 имазапир-изопропиламмоний, имазаквин, имазаквин-аммоний, имазетапир,  
 имазетапир-аммоний, имазосульфурон, инданофан, индазифлам, йодосульфурон,  
 30 йодосульфурон-метил-натрий, иоксинил, иоксинил-октаноат, -калий и -натрий,  
 ипфенкарбазон, изопротурон, изоурон, изоксабен, изоксафлутол, карбутилат,  
 КУН-043, т.е. 3-([5-(дифторметил)-1-метил-3-(трифторметил)-1Н-пиразол-4-  
 ил]метил)сульфонил)-5,5-диметил-4,5-дигидро-1,2-оксазол, кетоспирадокс,  
 лактофен, ленацил, линурон, МСРА, МСРА-бутотил, -диметиламмоний, -2-

этилгексил, -изопропиламмоний, -калий и -натрий, МСРВ, МСРВ-метил, -этил и -натрий, мекопроп, мекопроп-натрий, и -бутотил, мекопроп-Р, мекопроп-Р-бутотил, -диметиламмоний, -2-этилгексил и -калий, мефенацет, мефлуидид, мезосульфурон, мезосульфурон-метил, мезотрион, метабензтиазурон, метам, метамифоп, метамитрон, метазахлор, метазосульфурон, метабензтиазурон, метиопирсульфурон, метиозолин, 2-({2-[(2-метоксиэтокси)метил]-6-(трифторметил)пиридин-3-ил}карбонил)циклогексан-1,3-дион, метил изотиоцианат, 1-метил-4-[(3,3,4-триметил-1,1-диоксидо-2,3-дигидро-1-бензотиофен-5-ил)карбонил]-1Н-пиразол-5-ил пропан-1-сульфонат, метобромурон, метолахлор, S-метолахлор, метосулам, метоксурон, метрибузин, метсульфурон, метсульфурон-метил, молинат, монолинурон, моноссульфурон, моноссульфурон-сложный эфир, МТ-5950, т.е. N-[3-хлор-4-(1-метилэтил)фенил]-2-метилпентанамид, NGGC-011, напропамид, NC-310, т.е. 4-(2,4-дихлорбензоил)-1-метил-5-бензилоксипиразол, небурон, никосульфурон, нонановая кислота (пеларгоновая кислота), норфлуразон, олеиновая кислота (жирные кислоты), орбенкарб, ортосульфамурон, оризалин, оксадиаргил, оксадиазон, оксасульфурон, оксазикломефон, оксотрион (ланкотрион), оксифлуорфен, паракват, паракват дихлорид, пебулат, пендиметалин, пеноксулам, пентахлорфенол, пентоксазон, петоксамид, петролейные масла, фенмедифам, пиклорам, пиколинафен, пиноксаден, пиперофос, претилахлор, примисульфурон, примисульфурон-метил, продиамин, профоксидим, прометон, прометрин, пропахлор, пропанил, пропаквизафоп, пропазин, профам, пропизохлор, пропоксикарбазон, пропоксикарбазон-натрий, пропирисульфурон, пропизамид, просульфокарб, просульфурон, пираклонил, пирафлуфен, пирафлуфен-этил, пирасульфотол, пиразолинат (пиразолат), пиразосульфурон, пиразосульфурон-этил, пиразоксифен, пирибамбенз, пирибамбенз-изопропил, пирибамбенз-пропил, пирибензоксим, пирибутикарб, пиридафол, пиридат, пирифталид, пириминобак, пириминобак-метил, пиримисульфан, пиритиобак, пиритиобак-натрий, пироксасульфон, пироксулам, хинклорак, хинмерак, хинокламин, хизалофоп, хизалофоп-этил, хизалофоп-Р, хизалофоп-Р-этил, хизалофоп-Р-тефурил, QYM-201, QYR-301, римсульфурон, сафлуфенацил, сетоксидим, сидурон, симазин, симетрин, сультотрион, сульфентразон, сульфометурон, сульфометурон-метил, сульфосульфурон, SYN-523, SYP-249, т.е. 1-этокси-3-метил-1-оксобут-3-ен-2-ил 5-[2-хлор-4-(трифторметил)фенокси]-

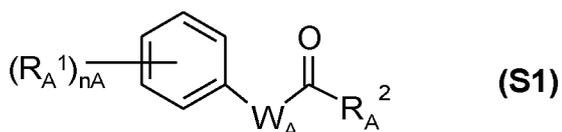
2-нитробензоат, SYP-300, т.е. 1-[7-фтор-3-оксо-4-(проп-2-ин-1-ил)-3,4-дигидро-2H-1,4-бензоксазин-6-ил]-3-пропил-2-тиоксоимидазолидин-4,5-дион, 2,3,6-ТВА, ТСА (трихлоруксусная кислота), ТСА-натрий, тебутиурон, тефурилтрион, темботрион, тепралоксидим, тербацил, тербукарб, тербуметон, тербутилазин, тербутрин, тетфлупиролимет, тенилхлор, тиазопир, тиенкарбазон, тиенкарбазон-метил, тифенсульфурон, тифенсульфурон-метил, тиобенкарб, тиафенацил, толпиралат, топрамезон, тралкоксидим, триафамон, триаллат, триасульфурон, триазифлам, трибенурон, трибенурон-метил, триклопир, триэтазин, трифлорисульфурон, трифлорисульфурон-натрий, трифлудимоксазин, трифлуралин, трифлусульфурон, трифлусульфурон-метил, тритосульфурон, сульфат мочевины, вернолат, ZJ-0862, т.е. 3,4-дихлор-N-{2-[(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)окси]бензил}анилин.

Примерами регуляторов роста растений в качестве возможных компонентов для смешивания являются:

ацибензолар, ацибензолар-S-метил, 5-аминолевулиновая кислота, анцимидол, 6-бензиламинопурин, brassinolid, катехол, хлормекват хлорид, клопроп, цикланилид, 3-(циклопроп-1-енил)пропионовая кислота, даминозид, дазомет, *n*-деканол, дикегулак, дикегулак-натрий, эндотал, эндотал-дикалий, -динатрий, и моно(N,N-диметилалкиламмоний), этефон, флуметралин, флуренол, флуренол-бутил, флурпримидол, форхлорфенурон, гиббереллиновая кислота, инабенфид, индол-3-уксусная кислота (IAA), 4-индол-3-илмасляная кислота, изопротиолан, пробеназол, жасмоновая кислота, сложный метиловый эфир жасмоновой кислоты, гидразид малеиновой кислоты, мепикватхлорид, 1-метилциклопропен, 2-(1-нафтил)ацетамид, 1-нафтилуксусная кислота, 2-нафтилоксиуксусная кислота, смесь нитрофенолятов, 4-оксо-4[(2-фенилэтил)амино]масляная кислота, паклбутразол, N-фенилфталамовая кислота, прогексадион, прогексадион-кальций, прогидрожасмон, салициловая кислота, стриголактон, текназен, тидиазурон, триаконтанол, тринексапак, тринексапак-этил, цитодеф, униканазол, униканазол-Р.

Антидоты, которые можно применять в комбинации с соединениями формулы (I) в соответствии с изобретением и необязательно в комбинации с дополнительными активными компонентами, такими как перечисленные выше инсектициды, акарициды, гербициды, фунгициды, предпочтительно выбирают из группы, которая состоит из следующих:

S1) Соединения формулы (S1)



5

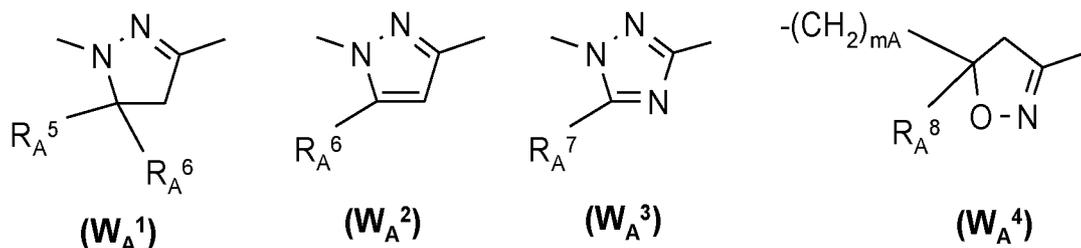
где символы и индексы определяются следующим образом:

$n_A$  означает натуральное число от 0 до 5, предпочтительно от 0 до 3;

$R_A^1$  означает галоген, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси, нитро или (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкил;

10  $W_A$  означает незамещенный или замещенный двухвалентный гетероциклический радикал из группы частично ненасыщенных или ароматических пятичленных гетероциклов, имеющих от 1 до 3 кольцевых гетероатомов, выбранных из группы N и O, где в кольце присутствует по меньшей мере один атом азота и не более одного атома кислорода,

15 предпочтительно радикал из группы ( $W_A^1$ ) - ( $W_A^4$ )



где

$m_A$  означает 0 или 1;

20  $R_A^2$  означает  $OR_A^3$ ,  $SR_A^3$  или  $NR_A^3R_A^4$  или насыщенный или ненасыщенный 3-7-членный гетероцикл, имеющий по меньшей мере один атом азота и до 3 гетероатомов, предпочтительно из группы, состоящей из O и S, который присоединен к карбонильной группе в (S1) через атом азота и не замещен или замещен радикалами из группы, состоящей из (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкила, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси или необязательно замещенного фенила, предпочтительно радикал

25 формулы  $OR_A^3$ ,  $NHR_A^4$  или  $N(CH_3)_2$ , в особенности, формулы  $OR_A^3$ ;

$R_A^3$  означает водород или незамещенный или замещенный алифатический углеводородный радикал, предпочтительно имеющий в общей сложности от 1 до 18 атомов углерода;

30  $R_A^4$  означает водород, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-алкокси или замещенный или незамещенный фенил;

$R_A^5$  означает H, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-галогеналкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-алкил, циано или COOR<sub>A</sub><sup>9</sup>, где R<sub>A</sub><sup>9</sup> означает водород, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-галогеналкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-гидроксиалкил, (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-циклоалкил или три-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилсиллил;

5  $R_A^6$ ,  $R_A^7$ ,  $R_A^8$  являются одинаковыми или различными и означают водород, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-галогеналкил, (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-циклоалкил или замещенный или незамещенный фенил;

предпочтительно:

10 а) соединения типа дихлорфенилпиразолин-3-карбоновой кислоты (S1<sup>a</sup>), предпочтительно соединения, такие как 1-(2,4-дихлорфенил)-5-(этоксикарбонил)-5-метил-2-пиразолин-3-карбоновая кислота, этил 1-(2,4-дихлорфенил)-5-(этоксикарбонил)-5-метил-2-пиразолин-3-карбоксилат (S1-1) ("мефенпир-диэтил"), и родственные соединения, как описано в WO-A-91/07874;

15 б) производные дихлорфенилпиразолкарбоновой кислоты (S1<sup>b</sup>), предпочтительно соединения, такие как этил 1-(2,4-дихлорфенил)-5-метилпиразол-3-карбоксилат (S1-2), этил 1-(2,4-дихлорфенил)-5-изопропилпиразол-3-карбоксилат (S1-3), этил 1-(2,4-дихлорфенил)-5-(1,1-диметилэтил)пиразол-3-карбоксилат (S1-4) и родственные соединения, как описано в EP-A-333 131 и EP-A-269 806;

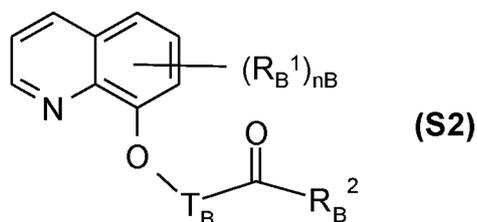
20 в) производные 1,5-дифенилпиразол-3-карбоновой кислоты (S1<sup>c</sup>), предпочтительно соединения, такие как этил 1-(2,4-дихлорфенил)-5-фенилпиразол-3-карбоксилат (S1-5), метил 1-(2-хлорфенил)-5-фенилпиразол-3-карбоксилат (S1-6) и родственные соединения, как описано, например, в EP-A-268 554;

25 д) соединения типа триазолкарбоновой кислоты (S1<sup>d</sup>), предпочтительно соединения, такие как фенхлоразол(-сложный этиловый эфир), т.е. этил 1-(2,4-дихлорфенил)-5-трихлорметил-(1H)-1,2,4-триазол-3-карбоксилат (S1-7), и родственные соединения, как описано в EP-A-174 562 и EP-A-346 620;

30 е) соединения типа 5-бензил- или 5-фенил-2-изоксазолин-3-карбоновой кислоты или 5,5-дифенил-2-изоксазолин-3-карбоновой кислоты (S1<sup>e</sup>), предпочтительно соединения, такие как этил 5-(2,4-дихлорбензил)-2-изоксазолин-3-карбоксилат (S1-8) или этил 5-фенил-2-изоксазолин-3-карбоксилат (S1-9) и родственные соединения, как описано в WO-A-91/08202, или 5,5-дифенил-2-изоксазолин-3-карбоновая кислота (S1-10) или этил 5,5-

дифенил-2-изоксазолин-3-карбоксилат (S1-11) ("изоксадифен-этил"), или *n*-пропил 5,5-дифенил-2-изоксазолин-3-карбоксилат (S1-12), или этил 5-(4-фторфенил)-5-фенил-2-изоксазолин-3-карбоксилат (S1-13), как описано в патентной заявке WO-A-95/07897.

5 S2) Хинолиновые производные формулы (S2)



10

где символы и индексы имеют следующие значения:

$R_B^1$  означает галоген, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси, нитро или (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкил;

$n_B$  означает натуральное число от 0 до 5, предпочтительно от 0 до 3;

15  $R_B^2$  означает  $OR_B^3$ ,  $SR_B^3$  или  $NR_B^3R_B^4$  или насыщенный или ненасыщенный 3-7-членный гетероцикл, имеющий по меньшей мере один атом азота и до 3 гетероатомов, предпочтительно из группы O и S, который присоединен через атом азота к карбонильной группе в (S2) и не замещен или замещен радикалами из группы, состоящей из (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкила, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси или необязательно замещенного фенила, предпочтительно радикал формулы  $OR_B^3$ ,  $NHR_B^4$  или  $N(CH_3)_2$ , в особенности, формулы  $OR_B^3$ ;

20

$R_B^3$  означает водород или незамещенный или замещенный алифатический углеводородный радикал, предпочтительно имеющий в общей сложности от 1 до 18 атомов углерода;

25  $R_B^4$  означает водород, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-алкокси или замещенный или незамещенный фенил;

$T_B$  означает (C<sub>1</sub> или C<sub>2</sub>)-алкандиильную цепь, которая не замещена или замещена одним или двумя (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкильными радикалами или [(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-алкокси]карбонилем;

30 предпочтительно:

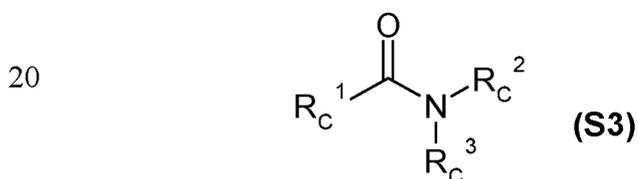
а) соединения типа 8-хинолиноксиуксусной кислоты (S2<sup>a</sup>), предпочтительно

1-метилгексил (5-хлор-8-хинолинокси)ацетат ("клоквинтосет-мексил") (S2-1),

(1,3-диметилбут-1-ил) (5-хлор-8-хинолинокси)ацетат (S2-2),  
 4-аллилоксибутил (5-хлор-8-хинолинокси)ацетат (S2-3),  
 1-аллилоксипроп-2-ил (5-хлор-8-хинолинокси)ацетат (S2-4),  
 этил (5-хлор-8-хинолинокси)ацетат (S2-5),  
 5 метил (5-хлор-8-хинолинокси)ацетат (S2-6),  
 аллил (5-хлор-8-хинолинокси)ацетат (S2-7),  
 2-(2-пропилидениминоокси)-1-этил (5-хлор-8-хинолинокси)ацетат (S2-8), 2-  
 оксопроп-1-ил (5-хлор-8-хинолинокси)ацетат (S2-9) и родственные соединения,  
 как описано в EP-A-86 750, EP-A-94 349 и EP-A-191 736 или EP-A-0 492 366, а  
 10 также (5-хлор-8-хинолинокси)уксусная кислота (S2-10), ее гидраты и соли,  
 например, ее соли лития, натрия, калия, кальция, магния, алюминия, железа,  
 аммония, четвертичного аммония, сульфония или фосфония, как описано в WO-  
 A-2002/34048;

b) соединения типа (5-хлор-8-хинолинокси)малоновой кислоты (S2<sup>b</sup>),  
 15 предпочтительно соединения, такие как диэтил (5-хлор-8-хинолинокси)малонат,  
 диаллил (5-хлор-8-хинолинокси)малонат, метил этил (5-хлор-8-  
 хинолинокси)малонат и родственные соединения, как описано в EP-A-0 582 198.

S3) Соединения формулы (S3)



где символы и индексы определяются следующим образом:

R<sub>C</sub><sup>1</sup> означает (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкил, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-алкенил, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-  
 25 галогеналкенил, (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>)-циклоалкил, предпочтительно дихлорметил;

R<sub>C</sub><sup>2</sup>, R<sub>C</sub><sup>3</sup> являются одинаковыми или различными и означают водород, (C<sub>1</sub>-  
 C<sub>4</sub>)алкил, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)алкенил, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)алкинил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)галогеналкил, (C<sub>2</sub>-  
 C<sub>4</sub>)галогеналкенил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкилкарбамоил-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкил, (C<sub>2</sub>-  
 C<sub>4</sub>)алкенилкарбамоил-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкокси-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкил, диоксоланил-  
 30 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкил, тиазолил, фурил, фуриралкил, тиенил, пиперидил, замещенный  
 или незамещенный фенил, или R<sub>C</sub><sup>2</sup> и R<sub>C</sub><sup>3</sup> вместе образуют замещенное или  
 незамещенное гетероциклическое кольцо, предпочтительно оксазолидиновое,  
 тиазолидиновое, пиперидиновое, морфолиновое, гексагидропиримидиновое или  
 бензоксазиновое кольцо;

предпочтительно:

активные соединения дихлорацетамидного типа, которые часто применяют в качестве довсходовых антидотов (действующие в почве антидоты), например,

"дихлормид" (N,N-диаллил-2,2-дихлорацетамид) (S3-1),

5 "R-29148" (3-дихлорацетил-2,2,5-триметил-1,3-оксазолидин) от фирмы Stauffer (S3-2),

"R-28725" (3-дихлорацетил-2,2-диметил-1,3-оксазолидин) от фирмы Stauffer (S3-3),

10 "беноксакор" (4-дихлорацетил-3,4-дигидро-3-метил-2H-1,4-бензоксазин) (S3-4),

"PPG-1292" (N-аллил-N-[(1,3-диоксолан-2-ил)метил]дихлорацетамид) от фирмы PPG Industries (S3-5),

"DKA-24" (N-аллил-N-[(аллиламинокарбонил)метил]дихлорацетамид) от фирмы Sagro-Chem (S3-6),

15 "AD-67" или "MON 4660" (3-дихлорацетил-1-окса-3-азаспиро[4.5]декан) от фирмы Nitrokemia или Monsanto (S3-7),

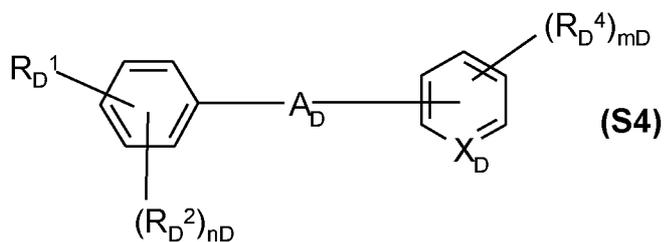
"TI-35" (1-дихлорацетилазепан) от фирмы TRI-Chemical RT (S3-8),

"диклонон" (дициклонон) или "BAS145138" или "LAB145138" (S3-9)

20 ((RS)-1-дихлорацетил-3,3,8a-триметилпергидропирроло[1,2-a]пиримидин-6-он) от фирмы BASF,

"фурилазол" или "MON 13900" ((RS)-3-дихлорацетил-5-(2-фурил)-2,2-диметил-оксазолидин) (S3-10); и его (R) изомер (S3-11).

S4) N-ацилсульфонамиды формулы (S4) и их соли



25 где символы и индексы определяются следующим образом:

$A_D$  означает  $SO_2-NR_D^3-CO$  или  $CO-NR_D^3-SO_2$ ;

$X_D$  означает CH или N;

$R_D^1$  означает  $CO-NR_D^5R_D^6$  или  $NHCO-R_D^7$ ;

$R_D^2$  означает галоген, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкокси, нитро, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилсульфонил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкоксикарбонил или (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилкарбонил;

$R_D^3$  означает водород, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-алкенил или (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-алкинил;

5  $R_D^4$  означает галоген, нитро, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкокси, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-циклоалкил, фенил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси, циано, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилтио, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилсульфинил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилсульфонил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкоксикарбонил или (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилкарбонил;

10  $R_D^5$  означает водород, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-алкил, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-циклоалкил, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-алкенил, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-алкинил, (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)-циклоалкенил, фенил или 3-6-членный гетероцикл, содержащий  $v_D$  гетероатомов из группы, состоящей из азота, кислорода и серы, где семь последних радикалов замещены  $v_D$  заместителями из группы, состоящей из галогена, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-алкокси, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-галогеналкокси, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-алкилсульфинила, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-алкилсульфонила, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-циклоалкила, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкоксикарбонила, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилкарбонила и фенила и, в случае циклических радикалов, также (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкила и (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкила;

$R_D^6$  означает водород, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-алкил, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-алкенил или (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-алкинил, где три последних радикала замещены  $v_D$  радикалами из группы, состоящей из галогена, гидроксила, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкила, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси и (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилтио, или

20  $R_D^5$  и  $R_D^6$  вместе с атомом азота, несущим их, образуют пирролидинильный или пиперидинильный радикал;

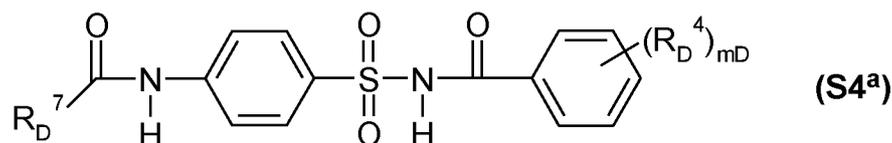
25  $R_D^7$  означает водород, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкиламино, ди-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкиламино, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-алкил, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-циклоалкил, где 2 последних радикала замещены  $v_D$  заместителями из группы, состоящей из галогена, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-галогеналкокси и (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилтио и, в случае циклических радикалов, также (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкила и (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкила;

$n_D$  означает 0, 1 или 2;

$m_D$  означает 1 или 2;

$v_D$  означает 0, 1, 2 или 3;

30 причем среди них предпочтение отдают таким соединениям, как соединения N-ацилсульфонамидного типа, например, формулы (S4<sup>a</sup>), приведенной ниже, которые известны, например, из WO-A-97/45016



где

$R_D^7$  означает (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-алкил, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-циклоалкил, где 2 последних радикала замещены  $v_D$  заместителями из группы, состоящей из галогена, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-галогеналкокси и (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилтио и, в случае циклических радикалов, также (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкила и (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкила;

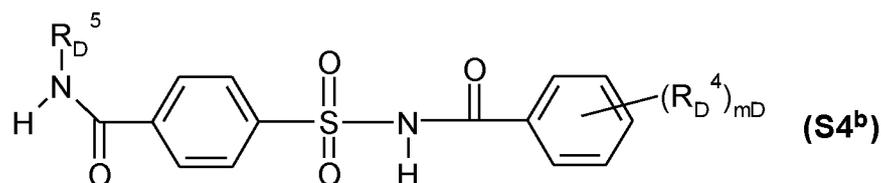
$R_D^4$  означает галоген, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси, CF<sub>3</sub>;

$m_D$  означает 1 или 2;

$v_D$  означает 0, 1, 2 или 3;

а также

ацилсульфамоилбензамиды, например, формулы (S4<sup>b</sup>), приведенной ниже, которые известны, например, из WO-A-99/16744



например, те, где

$R_D^5$  = циклопропил и  $(R_D^4) = 2\text{-OMe}$  ("ципросульфамид", S4-1),

$R_D^5$  = циклопропил и  $(R_D^4) = 5\text{-Cl-2-OMe}$  (S4-2),

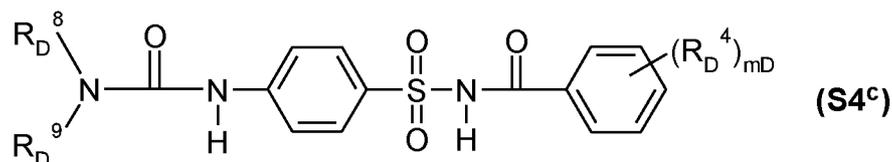
$R_D^5$  = этил и  $(R_D^4) = 2\text{-OMe}$  (S4-3),

$R_D^5$  = изопропил и  $(R_D^4) = 5\text{-Cl-2-OMe}$  (S4-4) и

$R_D^5$  = изопропил и  $(R_D^4) = 2\text{-OMe}$  (S4-5),

а также

соединения N-ацилсульфамоилфенилмочевинного типа формулы (S4<sup>c</sup>), которые известны, например, из EP-A-365484,



где

$R_D^8$  и  $R_D^9$  независимо представляют собой водород, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-алкил, (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-циклоалкил, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-алкенил, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-алкинил,

$R_D^4$  означает галоген,  $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_4)$ -алкокси,  $CF_3$ ,

$m_D$  означает 1 или 2;

например,

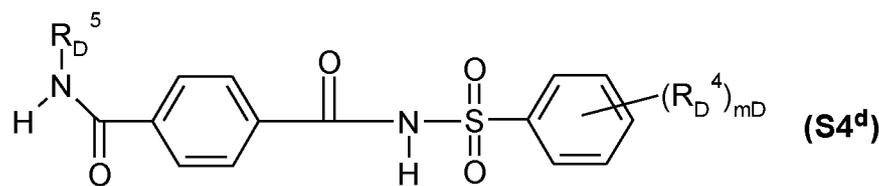
1-[4-(N-2-метоксибензоилсульфамоил)фенил]-3-метилмочевина,

5 1-[4-(N-2-метоксибензоилсульфамоил)фенил]-3,3-диметилмочевина,

1-[4-(N-4,5-диметилбензоилсульфамоил)фенил]-3-метилмочевина,

а также

N-фенилсульфонилтерeftаламиды формулы  $(S4^d)$ , которые известны, например, из CN 101838227,



например, те, где

$R_D^4$  означает галоген,  $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_4)$ -алкокси,  $CF_3$ ;

$m_D$  означает 1 или 2;

15  $R_D^5$  означает водород,  $(C_1-C_6)$ -алкил,  $(C_3-C_6)$ -циклоалкил,  $(C_2-C_6)$ -алкенил,  $(C_2-C_6)$ -алкинил,  $(C_5-C_6)$ -циклоалкенил.

S5) Активные соединения из класса гидроксиароматических соединений и производных ароматических-алифатических карбоновых кислот (S5), например,

20 этил 3,4,5-триацетоксибензоат, 3,5-диметокси-4-гидроксибензойная кислота, 3,5-дигидроксибензойная кислота, 4-гидроксисалициловая кислота, 4-фторсалициловая кислота, 2-гидроксикоричная кислота, 2,4-дихлоркоричная кислота, как описано в WO-A-2004/084631, WO-A-2005/015994, WO-A-2005/016001.

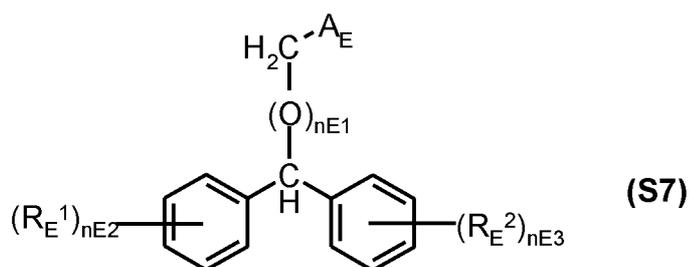
S6) Активные соединения из класса 1,2-дигидрохиноксалин-2-онов (S6), например,

25 1-метил-3-(2-тиенил)-1,2-дигидрохиноксалин-2-он, 1-метил-3-(2-тиенил)-1,2-дигидрохиноксалин-2-тион, гидрохлорид 1-(2-аминоэтил)-3-(2-тиенил)-1,2-дигидрохиноксалин-2-она, 1-(2-метилсульфониламиноэтил)-3-(2-тиенил)-1,2-дигидрохиноксалин-2-он, как описано в WO-A-2005/112630.

S7) Соединения формулы (S7), как описано в WO-A-1998/38856,

30

5



где символы и индексы определяются следующим образом:

$R_E^1, R_E^2$  независимо означают галоген, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкиламино, ди-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкиламино, нитро;

$A_E$  означает COOR<sub>E</sub><sup>3</sup> или COSR<sub>E</sub><sup>4</sup>;

$R_E^3, R_E^4$  независимо означают водород, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-алкенил, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-алкинил, цианоалкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкил, фенил, нитрофенил, бензил, галогенбензил, пиридинилалкил и алкиламмоний,

$n_E^1$  означает 0 или 1

$n_E^2, n_E^3$  независимо друг от друга означают 0, 1 или 2,

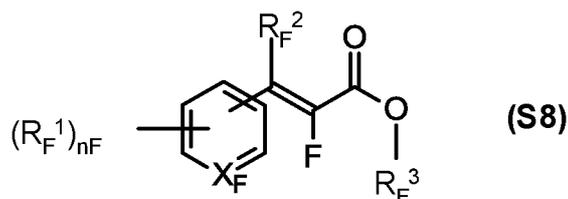
предпочтительно:

дифенилметоксиуксусная кислота,

этил дифенилметоксиацетат,

метил дифенилметоксиацетат (CAS рег. № 41858-19-9) (S7-1).

S8) Соединения формулы (S8), как описано в WO-A-98/27049,



где

$X_F$  означает CH или N,

$n_F$ , в случае, если  $X_F = N$ , означает целое число от 0 до 4, и

в случае, если  $X_F = CH$ , означает целое число от 0 до 5,

$R_F^1$  означает галоген, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкокси, нитро, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилтио, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилсульфонил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкоксикарбонил, необязательно замещенный фенил,

необязательно замещенный фенокси,

30

$R_F^2$  означает водород или (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил,

$R_F^3$  означает водород, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-алкил, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-алкенил, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-алкинил или арил, где каждый из вышеупомянутых углеродсодержащих радикалов не замещен или замещен одним или несколькими, предпочтительно до 3  
5 одинаковыми или различными радикалами из группы, состоящей из галогена и алкокси; или их соли,

предпочтительно соединения, где

$X_F$  означает СН,

$n_F$  означает целое число от 0 до 2,

10  $R_F^1$  означает галоген, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкил, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкокси,

$R_F^2$  означает водород или (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил,

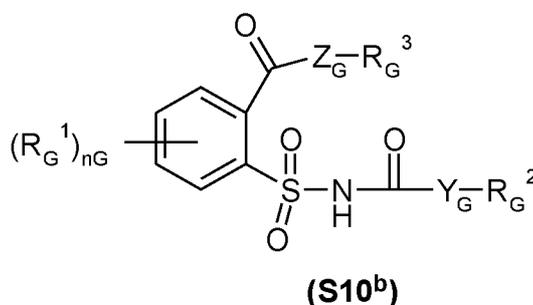
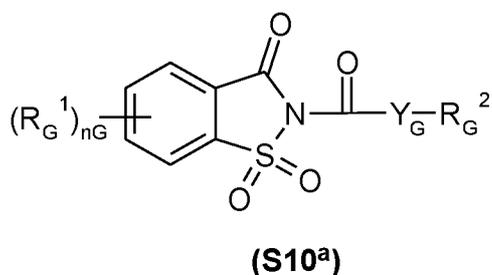
15  $R_F^3$  означает водород, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-алкил, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-алкенил, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-алкинил или арил, где каждый из вышеупомянутых углеродсодержащих радикалов не замещен или замещен одним или несколькими, предпочтительно до 3 одинаковыми или различными радикалами из группы, состоящей из галогена и алкокси,

или их соли.

20 S9) Активные соединения из класса 3-(5-тетразолилкарбонил)-2-хинолонов (S9), например,

1,2-дигидро-4-гидрокси-1-этил-3-(5-тетразолилкарбонил)-2-хинолон (CAS рег. № 219479-18-2), 1,2-дигидро-4-гидрокси-1-метил-3-(5-тетразолилкарбонил)-2-хинолон (CAS Рег. № 95855-00-8), как описано в WO-A-1999/000020.

25 S10) Соединения формул (S10<sup>a</sup>) или (S10<sup>b</sup>), как описано в WO-A-2007/023719 и WO-A-2007/023764,



где

$R_G^1$  означает галоген, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкил, метокси, нитро, циано, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>,

$Y_G, Z_G$  независимо друг от друга представляют собой O или S,

$n_G$  означает целое число от 0 до 4,

$R_G^2$  означает ( $C_1-C_{16}$ )-алкил, ( $C_2-C_6$ )-алкенил, ( $C_3-C_6$ )-циклоалкил, арил, бензил, галогенбензил,

$R_G^3$  означает водород или ( $C_1-C_6$ )-алкил.

5 S11) Активные компоненты типа оксиимино соединений (S11), которые известны в качестве средств для протравливания семян, например,

"оксабетринил" ((Z)-1,3-диоксолан-2-илметоксиимино(фенил)ацетонитрил) (S11-1), который известен в качестве антидота, применяемого при протравливании семян проса/сорго, от повреждения метолахлором,

10 "флуксофеним" (1-(4-хлорфенил)-2,2,2-трифтор-1-этанон O-(1,3-диоксолан-2-илметил)оксим) (S11-2), который известен в качестве антидота, применяемого при протравливании семян проса/сорго, от повреждения метолахлором, и

"циометринил" или "CGA-43089" ((Z)-цианометоксиимино(фенил)ацетонитрил) (S11-3), который известен в качестве  
15 антидота, применяемого при протравливании семян проса/сорго, от повреждения метолахлором.

S12) Активные соединения из класса изотиохроманонов (S12), например, метил [(3-оксо-1H-2-бензотиопиран-4(3H)-илиден)метокси]ацетат (CAS Рег. № 205121-04-6) (S12-1) и родственные соединения из WO-A-1998/13361.

20 S13) Одно или несколько соединений из группы (S13):

"нафталевый ангидрид" (ангидрид 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты) (S13-1), который известен в качестве антидота, применяемого при протравливании семян кукурузы, от повреждения тиокарбаматными гербицидами,

25 "фенклорим" (4,6-дихлор-2-фенилпиримидин) (S13-2), который известен в качестве антидота для претилахлора в посевном рисе,

"флуразол" (бензил 2-хлор-4-трифторметил-1,3-тиазол-5-карбоксилат) (S13-3), который известен в качестве антидота, применяемого при протравливании семян проса/сорго, от повреждения алахлором и метолахлором,

30 "CL 304415" (CAS Рег. № 31541-57-8) (4-карбокси-3,4-дигидро-2H-1-бензопиран-4-уксусная кислота) (S13-4) от фирмы American Cyanamid, который известен в качестве антидота для кукурузы от повреждения имидазолинонами,

"MG 191" (CAS Рег. № 96420-72-3) (2-дихлорметил-2-метил-1,3-диоксолан) (S13-5) от фирмы Nitrokemia, который известен в качестве антидота для кукурузы,

"MG 838" (CAS Рег. № 133993-74-5) (2-пропенил 1-окса-4-азаспиро[4.5]декан-4-карбодитиоат) (S13-6) от фирмы Nitrokemia,

"дисульфотон" (О,О-диэтил S-2-этилтиоэтил фосфородитиоат) (S13-7),

"диэтолат" (О,О-диэтил О-фенил фосфоротиоат) (S13-8),

"мефенат" (4-хлорфенил метилкарбамат) (S13-9).

S14) Активные соединения, которые, в дополнение к гербицидному действию против вредных растений, также обладают антидотным действием на культурные растения, такие как, например, рис:

"димепиперат" или "MY 93" (S-1-метил 1-фенилэтилпиперидин-1-карботиоат), который известен в качестве антидота для риса от повреждения гербицидом молинатом,

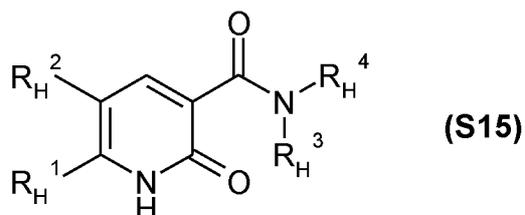
"даймурон" или "SK 23" (1-(1-метил-1-фенилэтил)-3-*n*-толилмочевина), который известен в качестве антидота для риса от повреждения гербицидом имазосульфуроном,

"кумилурон" = "JC 940" (3-(2-хлорфенилметил)-1-(1-метил-1-фенилэтил)мочевина, см. JP-A-60087254), который известен в качестве антидота для риса от повреждения некоторыми гербицидами,

"метоксифенон" или "NK 049" (3,3'-диметил-4-метоксибензофенон), который известен в качестве антидота для риса от повреждения некоторыми гербицидами,

"CSB" (1-бром-4-(хлорметилсульфонил)бензол) от фирмы Kumiai, (CAS Рег. № 54091-06-4), который известен в качестве антидота для риса от повреждения некоторыми гербицидами.

S15) Соединения формулы (S15) или их таутомеры:



30

как описано в WO-A-2008/131861 и WO-A-2008/131860, где

$R_H^1$  означает (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-галогеналкильный радикал и

$R_H^2$  означает водород или галоген, и

$R_H^3$ ,  $R_H^4$  независимо друг от друга представляют собой водород,  $(C_1-C_{16})$ -алкил,  $(C_2-C_{16})$ -алкенил или  $(C_2-C_{16})$ -алкинил,

где каждый из 3 последних радикалов не замещен или замещен одним или  
 5 несколькими радикалами из группы, состоящей из галогена, гидроксила, циано,  $(C_1-C_4)$ -алкокси,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкокси,  $(C_1-C_4)$ -алкилтио,  $(C_1-C_4)$ -алкиламино, ди $[(C_1-C_4)$ -алкил]амино,  $[(C_1-C_4)$ -алкокси]карбонила,  $[(C_1-C_4)$ -галогеналкокси]карбонила,  $(C_3-C_6)$ -циклоалкила, который является  
 10 незамещенным или замещенным, фенила, который является незамещенным или замещенным, и гетероциклила, который является незамещенным или замещенным,

или  $(C_3-C_6)$ -циклоалкил,  $(C_4-C_6)$ -циклоалкенил,  $(C_3-C_6)$ -циклоалкил, конденсированный на одной стороне кольца с 4-6-членным насыщенным или ненасыщенным карбоциклическим кольцом, или  $(C_4-C_6)$ -циклоалкенил,  
 15 конденсированный на одной стороне кольца с 4-6-членным насыщенным или ненасыщенным карбоциклическим кольцом,

где каждый из 4 последних радикалов не замещен или замещен одним или несколькими радикалами из группы, состоящей из галогена, гидроксила, циано,  $(C_1-C_4)$ -алкила,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкила,  $(C_1-C_4)$ -алкокси,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкокси,  
 20  $(C_1-C_4)$ -алкилтио,  $(C_1-C_4)$ -алкиламино, ди $[(C_1-C_4)$ -алкил]амино,  $[(C_1-C_4)$ -алкокси]карбонила,  $[(C_1-C_4)$ -галогеналкокси]карбонила,  $(C_3-C_6)$ -циклоалкила, который является незамещенным или замещенным, фенила, который является незамещенным или замещенным, и гетероциклила, который является незамещенным или замещенным,

25 или

$R_H^3$  означает  $(C_1-C_4)$ -алкокси,  $(C_2-C_4)$ -алкенилокси,  $(C_2-C_6)$ -алкинилокси или  $(C_2-C_4)$ -галогеналкокси и

$R_H^4$  означает водород или  $(C_1-C_4)$ -алкил или

$R_H^3$  и  $R_H^4$  вместе с непосредственно присоединенным атомом азота  
 30 представляют собой 4-8-членное гетероциклическое кольцо, которое, наряду с атомом азота, может также содержать дополнительные кольцевые гетероатомы, предпочтительно до двух дополнительных кольцевых гетероатомов из группы, состоящей из N, O и S, и которое не замещено или замещено одним или несколькими радикалами из группы, состоящей из галогена, циано, нитро,  $(C_1-$

C<sub>4</sub>)-алкила, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкила, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкокси, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-галогеналкокси и (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-алкилтио.

5 S16) Активные компоненты, которые применяют главным образом в качестве гербицидов, но которые также обладают антидотным действием на культурные растения, например,

(2,4-дихлорфенокси)уксусная кислота (2,4-D),  
 (4-хлорфенокси)уксусная кислота,  
 (R,S)-2-(4-хлор-*o*-толилокси)пропионовая кислота (мекопроп),  
 4-(2,4-дихлорфенокси)масляная кислота (2,4-DB),  
 10 (4-хлор-*o*-толилокси)уксусная кислота (MCPA),  
 4-(4-хлор-*o*-толилокси)масляная кислота,  
 4-(4-хлорфенокси)масляная кислота,  
 3,6-дихлор-2-метоксибензойная кислота (дикамба),  
 1-(этоксикарбонил)этил 3,6-дихлор-2-метоксибензоат (лактидихлор-этил).

15 Особенно предпочтительными антидотами являются мефенпир-диэтил, ципросульфамид, изоксадифен-этил, клоквиносет-мексил, дихлормид и меткарифен.

Смачиваемые порошки представляют собой однородно диспергируемые в воде препараты, которые, в дополнение к активному соединению и кроме  
 20 разбавителя или инертного вещества, также содержат поверхностно-активные вещества ионной и/или неионной природы (смачивающее средство, диспергирующее средство), например, полиэтоксिलированные алкилфенолы, полиэтоксилированные жирные спирты, полиэтоксилированные жирные амины, сульфаты простых эфиров жирных спиртов с полигликолями, алкансульфонаты,  
 25 алкилбензолсульфонаты, лигносульфонат натрия, 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфонат натрия, дибутилнафталинсульфонат натрия или же олеоилметилтаурат натрия. Для получения смачиваемых порошков, гербицидно активные соединения тонко размалывают, например, в обычных устройствах, таких как молотковые мельницы, воздуходувные мельницы и воздушоструйные  
 30 мельницы, и одновременно или после этого смешивают со вспомогательными веществами, необходимыми для приготовления составов.

Эмульгируемые концентраты получают путем растворения активного соединения в органическом растворителе, например, бутаноле, циклогексаноне, диметилформамиде, ксилоле, или же относительно высококипящих

ароматических соединениях или углеводородах, или смесях органических растворителей, с добавлением одного или нескольких поверхностно-активных веществ ионной и/или неионной природы (эмульгирующие средства). Примерами эмульгирующих средств, которые можно использовать, являются:

5 алкиларилсульфонаты кальция, такие как додецилбензолсульфонат кальция, или эмульгирующие средства неионной природы, такие как сложные эфиры жирных кислот с полигликолями, простые алкиларилполигликолевые эфиры, простые эфиры жирных спиртов с полигликолями, продукты конденсации пропиленоксида-этиленоксида, простые алкиловые полиэфиры, сложные эфиры

10 сорбитана, например, эфиры сорбитана с жирными кислотами, или сложные полиоксиэтиленсорбитановые эфиры, например, полиоксиэтиленсорбитановые эфиры жирных кислот.

Продукты для опыливания получают путем перемалывания активного соединения с мелкодисперсными твердыми веществами, например, тальком,

15 природными глинами, такими как каолин, бентонит и пиррофиллит, или диатомовая земля.

Суспензионные концентраты могут быть на водной или масляной основе. Их можно получить, например, путем мокрого перемалывания, например, с помощью имеющихся в продаже шариковых мельниц, и необязательно с

20 добавлением поверхностно-активных веществ, таких как, например, уже перечисленные выше для других типов составов.

Эмульсии, например, эмульсии масло-в-воде (EW), можно получить, например, с помощью мешалок, коллоидных мельниц и/или статических смесителей с применением водно-органических растворителей и необязательно

25 поверхностно-активных веществ, таких как, например, уже перечисленные выше для других типов составов.

Гранулы можно получить либо путем разбрызгивания активного соединения на способный к адсорбции гранулированный инертный материал, либо путем нанесения концентратов активного соединения на поверхность

30 веществ-носителей, таких как песок, каолиниты или гранулированное инертное вещество, с помощью клеящих веществ, например, поливинилового спирта, полиакрилата натрия или же минеральных масел. Подходящие активные соединения также можно гранулировать способом, традиционным для получения

гранул минеральных удобрений - при необходимости, в виде смеси с минеральными удобрениями.

5 Диспергируемые в воде гранулы получают, как правило, обычными способами, такими как распылительная сушка, гранулирование в псевдооживленном слое, тарелочное гранулирование, смешивание высокоскоростными смесителями и экструзия без твердого инертного вещества.

10 Относительно получения гранул тарелочным гранулированием, гранулированием в псевдооживленном слое, экструзией и напыливанием, см., например, способы, описанные в "Spray-Drying Handbook" 3-е изд. 1979, G. Goodwin Ltd., London, J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, с. 147 и след.; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5-е изд., McGraw-Hill, New York 1973, сс. 8-57.

15 Относительно других подробностей по составлению композиций для защиты растений, см., например, G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, с. 81-96 и J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5-е изд., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, с. 101-103.

20 Агрохимические составы обычно содержат от 0.1 до 99 мас.%, в особенности, от 0.1 до 95 мас.%, соединений в соответствии с изобретением. В смачиваемых порошках концентрация активного соединения составляет, например, приблизительно от 10 до 90 мас.%, остающаяся до 100 мас.% часть состоит из обычных компонентов составов. В эмульгируемых концентратах концентрация активного соединения может составлять приблизительно от 1% до 90% и предпочтительно от 5% до 80 мас.%. Пылевидные составы содержат от 25 1% до 30 мас.% активного соединения, предпочтительно обычно от 5% до 20 мас.% активного соединения; разбрызгиваемые растворы содержат приблизительно от 0.05% до 80 мас.%, предпочтительно от 2% до 50 мас.% активного соединения. В случае диспергируемых в воде гранул, содержание активного соединения отчасти зависит от того, представлено ли активное 30 соединение в жидком или твердом виде, и от того, какие используют вспомогательные гранулирующие вещества, наполнители и т.д. В случае диспергируемых в воде гранул, содержание активного соединения находится в диапазоне, например, между 1 и 95 мас.%, предпочтительно между 10 и 80 мас.%.

Кроме того, упомянутые составы активных соединений необязательно содержат соответствующие обычные клеящие вещества, смачивающие средства, диспергирующие средства, эмульгирующие средства, способствующие проникновению, консервирующие, противоморозные средства и растворители, наполнители, носители и красители, противовспениватели, ингибиторы испарения и средства, влияющие на значение рН и вязкость.

На основе этих составов можно также получать комбинации с другими пестицидно активными веществами, например, инсектицидами, акарицидами, гербицидами, фунгицидами, а также с антидотами, удобрениями и/или регуляторами роста, например, в виде готового состава или в виде баковой смеси.

Для осуществления внесения, составы, представленные в имеющихся в продаже формах, при необходимости разбавляют обычным образом, например, разбавляют водой в случае смачиваемых порошков, эмульгируемых концентратов, дисперсий и диспергируемых в воде гранул. Пылевидные препараты, гранулы для внесения в почву или гранулы для разбрасывания, а также разбрызгиваемые растворы перед внесением, как правило, более не разбавляют дополнительными инертными веществами.

Необходимая норма внесения соединений формулы (I) и их солей варьируется в зависимости от внешних условий, таких как, среди прочего, температура, влажность и тип применяемого гербицида. Она может варьироваться в широких пределах, например, между 0.001 и 10.0 кг/га или более активного вещества, но предпочтительно она находится в диапазоне между 0.005 и 5 кг/га, более предпочтительно в диапазоне от 0.01 до 1.5 кг/га, особенно предпочтительно в диапазоне от 0.05 до 1 кг/га. Это относится как к довсходовому, так и послевсходовому внесению.

Носитель представляет собой природное или синтетическое, органическое или неорганическое вещество, с которым смешивают или комбинируют активные соединения для улучшения характеристик применения, в частности, для осуществления нанесения на растения или части растений или семена. Носитель, который может быть твердым или жидким, обычно является инертным и должен быть подходящим для применения в сельском хозяйстве.

Пригодные твердые или жидкие носители включают, например, аммониевые соли и муку природных горных пород, таких как каолин, глины,

5 тальк, мел, кварц, аттапульгит, монтмориллонит или диатомовая земля, и муку  
синтетических твердых пород, таких как высокодисперсная кремневая кислота,  
глинозем и природные или синтетические силикаты, смолы, воски, твердые  
удобрения, воду, спирты, в особенности, бутанол, органические растворители,  
10 минеральные и растительные масла, а также их производные. Также можно  
использовать смеси таких носителей. Пригодные твердые носители для гранул  
включают, например, измельченные и фракционированные природные горные  
породы, такие как кальцит, мрамор, пемза, сепиолит, доломит, а также  
синтетические гранулы из муки неорганического и органического  
15 происхождения, а также гранулы из органического материала, такого как  
древесные опилки, скорлупа кокосовых орехов, кукурузные початки и стебли  
табака.

Подходящими сжиженными газообразными наполнителями или носителями  
являются жидкости, которые при нормальной температуре и при нормальном  
15 давлении являются газообразными, например, аэрозольные пропелленты, такие  
как галогенированные углеводороды, или же бутан, пропан, азот и диоксид  
углерода.

В составах можно применять вещества для повышения клейкости, такие как  
карбоксиметилцеллюлоза, природные и синтетические полимеры в виде  
20 порошков, гранул или латексов, такие как гуммиарабик, поливиниловый спирт и  
поливинилацетат, или же природные фосфолипиды, такие как кефалины и  
лецитины, и синтетические фосфолипиды. Другими добавками могут быть  
минеральные и растительные масла.

В случае применения в качестве наполнителя воды, также можно  
25 использовать, например, органические растворители в качестве  
вспомогательных растворителей. Пригодными жидкими растворителями  
являются главным образом ароматические соединения, такие как ксилол, толуол  
или алкилнафталины, хлорированные ароматические соединения или  
хлорированные алифатические углеводороды, такие как хлорбензолы,  
30 хлорэтилены или дихлорметан, алифатические углеводороды, такие как  
циклогексан или парафины, например, нефтяные фракции, минеральные и  
растительные масла, спирты, такие как бутанол или гликоль, а также их простые  
и сложные эфиры, кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон,

метилизобутилкетон или циклогексанон, сильно полярные растворители, такие как диметилформамид и диметилсульфоксид, а также вода.

Композиции в соответствии с изобретением могут также содержать дополнительные компоненты, например, поверхностно-активные вещества.

5 Пригодными поверхностно-активными веществами являются эмульгирующие средства и/или пенообразующие средства, диспергирующие средства или смачивающие средства с ионными или неионными свойствами, или смеси этих поверхностно-активных веществ. Их примерами являются соли полиакриловой

10 кислоты, соли лигносульфоновой кислоты, соли фенолсульфоновой кислоты или нафталинсульфоновой кислоты, поликонденсаты этиленоксида с жирными спиртами или с жирными кислотами или с жирными аминами, замещенные фенолы (предпочтительно алкилфенолы или арилфенолы), соли эфиров сульфоянтарной кислоты, производные таурина (предпочтительно алкилтаураты), эфиры фосфорной кислоты с полиэтоксигированными спиртами

15 или фенолами, эфиры жирных кислот с полиолами, и производные соединений, содержащих сульфатные, сульфонатные и фосфатные группы, например, простые алкиларилполигликолевые эфиры, алкилсульфонаты, алкилсульфаты, арилсульфонаты, гидролизаты белка, лигнинсульфитные щелоки и метилцеллюлоза. Присутствие поверхностно-активного вещества является

20 необходимым, когда одно из активных соединений и/или один из инертных носителей нерастворимо(-им) в воде и когда внесение осуществляют в воде. Относительное содержание поверхностно-активных веществ находится в диапазоне между 5 и 40 мас.% композиции в соответствии с изобретением. Могут применяться красители, такие как неорганические пигменты, например,

25 оксид железа, оксид титана, берлинская лазурь, и органические красители, такие как ализариновые, азо- и металлфталоцианиновые красители, и следовые количества питательных веществ, таких как соли железа, марганца, бора, меди, кобальта, молибдена и цинка.

При необходимости могут присутствовать другие дополнительные

30 компоненты, например, защитные коллоиды, связующие средства, клеящие вещества, загустители, тиксотропные вещества, способствующие проникновению вещества, стабилизаторы, секвестранты, комплексообразующие средства. В общем, активные соединения можно комбинировать с любой твердой или жидкой добавкой, которую обычно используют при приготовлении составов.

В общем, композиции и составы в соответствии с изобретением содержат между 0.05 и 99 мас.%, 0.01 и 98 мас.%, предпочтительно между 0.1 и 95 мас.%, более предпочтительно между 0.5 и 90 мас.% активного соединения, наиболее предпочтительно между 10 и 70 мас.%. Активные соединения или композиции в соответствии с изобретением можно применять сами по себе или, в зависимости от их соответствующих физических и/или химических свойств, в виде их составов или приготовленных из них форм для применения, таких как аэрозоли, капсульные суспензии, концентраты холодного тумана, концентраты горячего тумана, закапсулированные гранулы, мелкие гранулы, текучие концентраты для обработки семян, готовые для применения растворы, пылевидные порошки, эмульгируемые концентраты, эмульсии масло-в-воде, эмульсии вода-в-масле, макрогранулы, микрогранулы, диспергируемые в масле порошки, смешиваемые с маслом текучие концентраты, смешиваемые с маслом жидкости, пены, пасты, покрытые пестицидами семена, суспензионные концентраты, суспензионно-эмульсионные концентраты, растворимые концентраты, суспензии, распыляемые порошки, растворимые порошки, продукты для опыливания и гранулы, растворимые в воде гранулы или таблетки, растворимые в воде порошки для обработки семян, смачиваемые порошки, натуральные продукты и синтетические вещества, пропитанные активным соединением, а также микрокапсулированные в полимерных веществах и в покровных массах препараты для семян, а также составы в ультрамалых объемах для образования холодного или горячего тумана.

Упомянутые составы могут быть приготовлены известным образом, например, посредством смешивания активных соединений с по меньшей мере одним обычным наполнителем, растворителем или разбавителем, эмульгирующим средством, диспергирующим средством и/или связующим средством или фиксирующим средством, смачивающим средством, водоотталкивающим средством, необязательно сиккативами и УФ-стабилизаторами, и необязательно красителями и пигментами, противовспенивателями, консервирующими средствами, вторичными загустителями, веществами для повышения клейкости, гиббериллинами, а также другими вспомогательными веществами для переработки.

Композиции в соответствии с изобретением включают не только составы, которые уже готовы к применению и могут быть нанесены с помощью

подходящего устройства на растения или на семена, но также и имеющиеся в продаже концентраты, которые перед применением необходимо разбавить водой.

5           Активные соединения в соответствии с изобретением могут сами по себе или в виде их (торговый стандарт) составов, или же в виде приготовленных из этих составов форм для применения присутствовать в виде смеси с другими (известными) активными соединениями, такими как инсектициды, аттрактанты, стерилизаторы, бактерициды, акарициды, нематициды, фунгициды, регуляторы роста, гербициды, удобрения, антитоксигены или химические сигнальные вещества.

10           Обработку растений и частей растений в соответствии с изобретением активными соединениями или композициями выполняют непосредственно или путем воздействия на их окружающую среду, жизненное пространство или складское пространство, используя обычные способы обработки, например, путем окунания, разбрызгивания, мелкодисперсного распыления, орошения, 15 испарения, опыливания, образования тумана, разбрасывания, покрытия пеной, размазывания, намазывания, полива (пропитывания), капельного орошения и, в случае материала для размножения, в частности, в случае семенного материала, кроме того, с использованием порошка для сухой обработки семян, раствора для обработки семян, растворимого в воде порошка для обработки взвесью, путем 20 инкрустирования, путем нанесения однослойного и многослойного покрытия и т.д. Кроме того, возможно нанесение активных соединений методом ультрамалых объемов или инъектирование препарата активного соединения или самого активного соединения в почву.

25           Как также описано ниже, обработка трансгенных семян активными соединениями или композициями в соответствии с изобретением имеет особое значение. Это относится к семенам растений, которые содержат по меньшей мере один гетерологичный ген, который позволяет экспрессию полипептида или белка с инсектицидными свойствами. Гетерологичный ген в трансгенных семенах может иметь происхождение, например, из микроорганизмов видов 30 *Bacillus*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*, *Clavibacter*, *Glomus* или *Gliocladium*. Предпочтительно этот гетерологичный ген происходит из *Bacillus* sp., причем в этом случае генный продукт эффективен против мотылька кукурузного и/или западного кукурузного жука. Гетерологичный ген более предпочтительно происходит из *Bacillus thuringiensis*.

В контексте настоящего изобретения, композицию в соответствии с изобретением наносят на семена саму по себе или в виде подходящего состава. Предпочтительно, чтобы избежать повреждений при обработке, семена обрабатывают в таком состоянии, при котором они достаточно стабильны. В  
5  
общем, обработку семян можно проводить в любое время в промежутке между сбором урожая и посевом. Обычно используют семена, которые отделены от растения и освобождены от початков, шелухи, стеблей, оболочек, волокон или мякоти плодов. Например, можно использовать семена, которые были собраны,  
10  
очищены и высушены до содержания влаги менее 15 мас.%. Альтернативно, также можно использовать семена, которые после сушки, например, были обработаны водой и затем снова высушены.

В общем, при обработке семян следует обращать внимание на то, чтобы количество композиции в соответствии с изобретением и/или других добавок, наносимых на семена, выбиралось таким, чтобы не было нарушено прорастание  
15  
семян, и соответственно, не повреждались проросшие из них растения. Это особенно следует принимать во внимание в случае активных соединений, которые при определенных нормах внесения могут проявлять фитотоксические эффекты.

Композиции в соответствии с изобретением можно наносить  
20  
непосредственно, т.е. в отсутствии каких-либо других компонентов и без разбавления. В общем, на семена предпочтительно наносить композиции в виде подходящего состава. Подходящие составы и способы обработки семян известны специалистам в данной области техники и описаны, например, в следующих документах: US 4,272,417 A, US 4,245,432 A, US 4,808,430, US 5,876,739, US  
25  
2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

Активные соединения в соответствии с изобретением можно перевести в обычные составы для протравливания семян, такие как растворы, эмульсии, суспензии, порошки, пены, взвеси или другие покровные композиции для семян, а также составы в ультрамалых объемах.

30  
Эти составы получают известным образом, путем смешивания активных соединений с обычными добавками, например, обычными наполнителями и растворителями или разбавителями, красителями, смачивающими средствами, диспергирующими средствами, эмульгирующими средствами,

противовспенивателями, консервирующими средствами, вторичными загустителями, клеящими веществами, гиббереллинами, а также водой.

Красителями, которые могут присутствовать в составах для протравливания семян, применяемых в соответствии с изобретением, являются все красители, которые являются обычными для таких целей. Можно использовать либо пигменты, которые малорастворимы в воде, либо красители, которые растворимы в воде. Примеры включают красители, известные под названиями Rhodamine B, C.I. Pigment Red 112 и C.I. Solvent Red 1.

Пригодными смачивающими средствами, которые могут присутствовать в составах для протравливания семян, применяемых в соответствии с изобретением, являются все вещества, которые способствуют смачиванию и которые являются обычными для составов агрохимически активных соединений. Предпочтительно можно использовать алкилнафталинсульфонаты, такие как диизопропил- или диизобутил-нафталинсульфонаты.

Подходящими диспергирующими средствами и/или эмульгирующими средствами, которые могут присутствовать в составах для протравливания семян, применяемых в соответствии с изобретением, являются все неионные, анионные и катионные диспергирующие средства, обычные для составов агрохимически активных соединений. Предпочтение отдают применению неионных или анионных диспергирующих средств или смесей неионных или анионных диспергирующих средств. Подходящие неионные диспергирующие средства включают, в особенности, блок-полимеры этиленоксид/пропиленоксид, простые алкилфенолполигликолевые эфиры и простые тристирилфенолполигликолевые эфиры, и их фосфатированные или сульфатированные производные. Подходящими анионными диспергирующими средствами являются, в особенности, лигносульфонаты, соли полиакриловой кислоты и арилсульфонат-формальдегидные конденсаты.

Противовспенивателями, которые могут присутствовать в составах для протравливания семян, применяемых в соответствии с изобретением, являются все вещества, подавляющие образование пены, обычные для составов агрохимически активных соединений. Предпочтительно можно использовать силиконовые противовспениватели и стеарат магния.

Консервирующими средствами, которые могут присутствовать в составах для протравливания семян, применяемых в соответствии с изобретением,

являются все вещества, пригодные для использования в таких целях в агрохимических композициях. Примеры включают дихлорфен и полуформаль бензилового спирта.

5 Вторичными загустителями, которые могут присутствовать в составах для протравливания семян, применяемых в соответствии с изобретением, являются все вещества, пригодные для использования в таких целях в агрохимических композициях. Предпочтительные примеры включают производные целлюлозы, производные акриловой кислоты, ксантан, модифицированные глины и высокодисперсную кремниевую кислоту.

10 Пригодными клеящими веществами, которые могут присутствовать в составах для протравливания семян, применяемых в соответствии с изобретением, являются все обычные связующие средства, пригодные для использования в продуктах для протравливания семян. Предпочтительные примеры включают поливинилпирролидон, поливинилацетат, поливиниловый  
15 спирт и тилозу.

Составы для протравливания семян, применяемые в соответствии с изобретением, можно применять, либо непосредственно, либо после предварительного разбавления водой, для обработки широкого спектра различных семян, включая семена трансгенных растений. В этом случае  
20 возможно, что в результате взаимодействия с возникшими в результате экспрессии веществами, также будут проявляться дополнительные синергические эффекты.

Для обработки семян составами для протравливания семян, применяемыми в соответствии с изобретением, или препаратами, полученными из них путем  
25 добавления воды, подходящим оборудованием являются все установки для смешивания, обычно используемые для протравливания семян. В особенности, методика протравливания семян заключается в помещении семян в смеситель, добавлении определенного желаемого количества состава для протравливания семян, либо самого по себе, либо предварительное разбавленного водой, и их  
30 смешивании до тех пор, пока состав не распределится однородно на семенах. При необходимости после этого проводят операцию сушки.

Активные соединения в соответствии с изобретением при хорошей переносимости растениями, благоприятной токсичности для теплокровных животных и хорошей переносимости окружающей средой являются

подходящими для защиты растений и органов растений, для повышения урожайности, и для улучшения качества собранного урожая. Их можно предпочтительно применять в качестве средств защиты растений. Они активны по отношению к видам с нормальной чувствительностью и устойчивым видам, а также относительно всех или отдельных стадий развития.

Растения, которые можно обрабатывать в соответствии с изобретением, включают следующие основные культурные растения: кукуруза, соевые бобы, хлопчатник, масличные культуры рода *Brassica*, такие как *Brassica napus* (например, канола), *Brassica rapa*, *B. juncea* (например, (полевая) горчица) и *Brassica carinata*, рис, пшеница, сахарная свекла, сахарный тростник, овес, рожь, ячмень, просо и сорго, тритикале, лен, виноград и различные фрукты и овощи из разных ботанических таксисов, такие как, например, *Rosaceae* sp. (например, семечковые фрукты, такие как яблоны и груши, а также косточковые фрукты, такие как абрикосы, вишни, миндаль и персики, и ягоды, такие как клубника), *Ribesioideae* sp., *Juglandaceae* sp., *Betulaceae* sp., *Anacardiaceae* sp., *Fagaceae* sp., *Moraceae* sp., *Oleaceae* sp., *Actinidaceae* sp., *Lauraceae* sp., *Musaceae* sp. (например, банановые деревья и плантации), *Rubiaceae* sp. (например, кофе), *Theaceae* sp., *Sterculiaceae* sp., *Rutaceae* sp. (например, лимоны, апельсины и грейпфруты); *Solanaceae* sp. (например, томаты, картофель, перец, баклажаны), *Liliaceae* sp., *Compositae* sp. (например, салат-латук, артишоки и цикорий – включая корневой цикорий, эндивий или обыкновенный цикорий), *Umbelliferae* sp. (например, морковь, петрушка, стеблевой сельдерей и клубневый сельдерей), *Cucurbitaceae* sp. (например, огурцы – включая огурцы для маринования, тыква, арбуз, тыква-горлянка и дыня), *Alliaceae* sp. (например, лук-порей и репчатый лук), *Cruciferae* sp. (например, белокочанная капуста, краснокочанная капуста, брокколи, цветная капуста, брюссельская капуста, китайская листовая капуста, кольраби, редька, хрен, кресс-салат и китайская капуста), *Leguminosae* sp. (например, арахис, горох и фасоль – например, фасоль огненно-красная и кормовые бобы), *Chenopodiaceae* sp. (например, мангольд, кормовая свекла, шпинат, столовая свекла), *Malvaceae* (например, окра), *Asparagaceae* (например, спаржа); полезные и декоративные растения в саду и в лесу; и генетически модифицированные сорта каждого из этих растений.

Как указано выше, в соответствии с изобретением можно обработать все растения и их части. В предпочтительном варианте осуществления

обрабатывают виды дикорастущих растений и культивары растений, или растения, полученные обычными биологическими методами селекции, такими как скрещивание или слияние протопластов, а также их части. В другом предпочтительном варианте осуществления обрабатывают трансгенные растения и культивары растений, полученные с помощью методов генной инженерии, при необходимости в комбинации с обычными методами (генетически модифицированные организмы), а также их части. Понятие "части" или "части растений" пояснено выше. Особое предпочтение в соответствии с изобретением отдают обработке растений соответствующих культиваров растений, которые имеются в продаже, или находятся в использовании. Под культиварами растений понимают растения с новыми свойствами ("признаками"), которые выращены путем обычной селекции, путем мутагенеза или с помощью технологий рекомбинантных ДНК. Это могут быть культивары, сорта, биотипы и генотипы.

Способ обработки в соответствии с изобретением можно применять для обработки генетически модифицированных организмов (ГМО), например, растений или семенного материала. Генетически модифицированные растения (или трансгенные растения) представляют собой растения, у которых гетерологический ген стабильно встроен в геном. Термин "гетерологический ген" означает по существу ген, который обеспечен или собран вне растения и который, в случае введения в геном ядра клетки, в геном хлоропласта или в геном митохондрии, придает трансформированному растению новые или улучшенные агрономические или другие признаки, поскольку он экспрессирует представляющий интерес белок или полипептид или понижающе регулирует или выключает другой ген, который присутствует в растении, или другие гены, которые присутствуют в растении (например, с помощью антисмысловой технологии, косупрессионной технологии или технологии РНК-и [РНК-интерференция]). Гетерологический ген, который находится в геноме, также называют трансгеном. Трансген, который определяется своим определенным положением в геноме растения, называют трансформационным или трансгенным событием.

В зависимости от сортов растений или культиваров растений, их местонахождения и условий роста (почва, климат, вегетационный период, питание), обработка в соответствии с изобретением может также приводить к сверхаддитивным ("синергическим") эффектам. Например, возможны

следующие эффекты, которые превышают собственно ожидаемые эффекты: уменьшенные нормы внесения и/или расширенный спектр действия и/или повышенная эффективность активных соединений и композиций, которые можно применять в соответствии с изобретением, лучший рост растений, 5 повышенная толерантность по отношению к высоким или низким температурам, повышенная толерантность к засухе или к содержанию соли в воде или почве, повышенная эффективность цветения, облегчение уборки урожая, ускорение созревания, более высокие урожаи, более крупные фрукты, большая высота растений, более интенсивный зеленый цвет листьев, более раннее цветение, 10 более высокое качество и/или более высокая пищевая ценность собранных продуктов, более высокая концентрация сахара в фруктах, лучшая стойкость при хранении и/или перерабатываемость собранных продуктов.

Растения и культивары растений, которые предпочтительно обрабатывают в соответствии с изобретением, включают все растения, которые имеют 15 генетический материал, который придает этим растениям особенно предпочтительные, полезные признаки (независимо от того, получены эти признаки в результате селекции и/или биотехнологий).

Примеры устойчивых к нематодам растений описаны, например, в следующих патентных заявках: US 11/765,491, 11/765,494, 10/926,819, 20 10/782,020, 12/032,479, 10/783,417, 10/782,096, 11/657,964, 12/192,904, 11/396,808, 12/166,253, 12/166,239, 12/166,124, 12/166,209, 11/762,886, 12/364,335, 11/763,947, 12/252,453, 12/209,354, 12/491,396 и 12/497,221.

Растения, которые можно обрабатывать в соответствии с изобретением, представляют собой гибридные растения, которые уже проявляют 25 характеристики гетероза или гибридного эффекта, что приводит в целом к более высокой урожайности, силе роста, лучшему здоровью и устойчивости к факторам биотического и абиотического стресса. Такие растения обычно получают путем скрещивания инбредной родительской линии с мужской стерильностью (женский партнер при скрещивании) с другой инбредной 30 родительской линией с мужской фертильностью (мужской партнер при скрещивании). Гибридные семена обычно собирают с растений с мужской стерильностью и продают производителям. Растения с мужской стерильностью иногда (например, в случае кукурузы) могут быть получены путем удаления метелок (т.е. механического удаления мужских репродуктивных органов или

мужских соцветий), но чаще, мужская стерильность является результатом генетических детерминант в геноме растения. В этом случае, и в особенности, когда семена являются желаемым продуктом, собираемым с гибридных растений, обычно полезно обеспечить полное восстановление мужской фертильности в гибридных растениях, которые содержат генетические детерминанты, ответственные за мужскую стерильность. Это может быть достигнуто путем обеспечения того, чтобы мужские партнеры при скрещивании имели подходящие гены-восстановители фертильности, которые способны восстанавливать мужскую фертильность в гибридных растениях, которые содержат генетические детерминанты, ответственные за мужскую стерильность. Генетические детерминанты мужской стерильности могут находиться в цитоплазме. Примеры цитоплазматической мужской стерильности (CMS) были описаны, например, для видов Brassica. Однако генетические детерминанты мужской стерильности также могут находиться в геноме ядра. Растения с мужской стерильностью также можно получить методами биотехнологии растений, такими как генная инженерия. Особенно полезное средство получения растений с мужской стерильностью описано в публикации WO 89/10396, в которой раскрыто, что, например, рибонуклеаза, такая как барназа, селективно экспрессируется в клетках тапетума в тычинках. Затем фертильность может быть восстановлена с помощью экспрессии в клетках тапетума ингибитора рибонуклеазы, такого как барстар.

Некоторые растения или культивары растений (полученные методами биотехнологии растений, такими как генная инженерия), которые можно обрабатывать в соответствии с изобретением, являются толерантными к гербицидам растениями, т.е. растениями, созданными толерантными к одному или нескольким данным гербицидам. Такие растения можно получить либо путем генетической трансформации, либо путем селекции растений, которые содержат мутацию, придающую такую толерантность к гербицидам.

Толерантными к гербицидам растениями являются, например, толерантные к глифосату растения, т.е. растения, которые созданы толерантными к гербициду глифосату или к его солям. Растения могут быть созданы толерантными к глифосату различными методами. Так, например, толерантные к глифосату растения можно создать путем трансформации растения геном, который кодирует фермент 5-енолпирувилшिकимат-3-фосфатсинтазу (EPSPS).

Примерами таких EPSPS-генов являются ген AroA (мутант CT7) бактерии *Salmonella typhimurium* (Comai и др., 1983, *Science*, 221, 370-371), ген CP4 бактерии *Agrobacterium sp.* (Barry и др., 1992, *Curr. Topics Plant Physiol.* 7, 139-145), гены, которые кодируют одну EPSPS петунии (Shah и др., 1986, *Science* 233, 478-481), одну EPSPS томатов (Gasser и др., 1988, *J. Biol. Chem.* 263, 4280-4289) или одну EPSPS элеусина (WO 01/66704). Также могут подразумеваться и мутированные EPSPS. Толерантные к глифосату растения можно также получить путем экспрессии гена, который кодирует фермент глифосат-оксиредуктазу. Толерантные к глифосату растения можно также получить путем экспрессии гена, который кодирует фермент глифосат-ацетилтрансферазу. Толерантные к глифосату растения можно также получить путем селекции растений, содержащих природные мутации упомянутых выше генов. Растения, которые экспрессируют EPSPS гены, которые придают толерантность к глифосату, описаны. Растения, которые экспрессируют другие гены, которые придают толерантность к глифосату, например, гены декарбоксилазы, также были описаны.

Другими устойчивыми к гербицидам растениями являются, например, растения, которые созданы толерантными к гербицидам, ингибирующим фермент глутаминсинтазу, таким как биалафос, фосфинотрицин или глюфосинат. Такие растения можно получить путем экспрессии фермента, который обезвреживает гербицид, или мутанта фермента глутаминсинтазы, который устойчив к ингибированию. Одним из примеров такого эффективного обезвреживающего фермента является фермент, который кодирует фосфинотрицин-ацетилтрансферазу (такой как, например, бар- или пат-белок из видов *Streptomyces*). Растения, которые экспрессируют экзогенную фосфинотрицин-ацетилтрансферазу, были описаны.

Дальнейшими толерантным к гербицидам растениями также являются растения, которые созданы толерантными к гербицидам, ингибирующим фермент гидроксифенилпируватдиоксигеназу (HPPD). Гидроксифенилпируватдиоксигеназы представляют собой ферменты, которые катализируют реакцию, в которой пара-гидроксифенилпируват (HPP) превращается в гомогентизат. Растения, которые толерантны к HPPD-ингибиторам, могут быть трансформированы геном, который кодирует встречающийся в природе устойчивый HPPD-фермент, или геном, который

кодирует мутированный или химерный HPPD-фермент, как описано в WO 96/38567, WO 99/24585, WO 99/24586, WO 2009/144079, WO 2002/046387 или US 6,768,044. Толерантность к HPPD-ингибиторам можно также получить путем трансформации растений генами, которые кодируют определенные ферменты, которые обеспечивают возможность образования гомогентизата, несмотря на ингибирование природного HPPD-фермента с помощью ингибитора HPPD. Такие растения описаны в WO 99/34008 и WO 02/36787. Толерантность растений к ингибиторам HPPD можно также улучшить путем трансформации растений геном, который кодирует фермент префенатдегидрогеназу в дополнение к гену, кодирующему фермент, толерантный к HPPD, как описано в WO 2004/024928. Кроме того, растения можно сделать более толерантными к ингибиторам HPPD путем встраивания в их геном гена, который кодирует фермент, который метаболизирует или разрушает ингибиторы HPPD, например, CYP450 ферменты (см. WO 2007/103567 и WO 2008/150473).

Другие устойчивые к гербицидам растения представляют собой растения, которым была придана толерантность к ингибиторам ацетолактатсинтазы (ALS). Известные ингибиторы ALS включают, например, сульфонилмочевинные, имидазолиноновые, триазолопиримидиновые, пиримидинилокси(тио)бензоатные и/или сульфониламинокарбонилтриазолиноновые гербициды. Известно, что различные мутации в ферменте ALS (также известном как синтетаза ацетогидроксикислот, AHAS) придают толерантность к различным гербицидам и группам гербицидов, как описано, например, в Tranel и Wright (Weed Science 2002, 50, 700-712). Создание растений, толерантных к сульфонилмочевине, и растений, толерантных к имидазолинону, уже описано. Другие растения, толерантные к сульфонилмочевине и имидазолинону, также были описаны.

Другие растения, которые толерантны к имидазолиномам и/или сульфонилмочевинам, можно получить путем индуцированного мутагенеза, путем селекции в клеточных культурах в присутствии гербицида или путем мутационной селекции (см., например, для соевых бобов US 5,084,082, для риса WO 97/41218, для сахарной свеклы US 5,773,702 и WO 99/057965, для салат-латука US 5,198,599 или для подсолнечника WO 01/065922).

Некоторые растения или культивары растений (полученные методами биотехнологии растений, такими как геновая инженерия), которые также можно обрабатывать в соответствии с изобретением, являются толерантными к

факторам абиотического стресса. Такие растения можно получить путем генетической трансформации или путем селекции растений, которые содержат мутацию, придающую такую устойчивость к стрессу. Особенно полезные устойчивые к стрессу растения включают следующие:

5 а. растения, которые содержат трансген, который способен уменьшить экспрессию и/или активность гена поли(ADP-рибоза)полимеразы (PARP) в клетках растений или в растениях;

10 б. растения, которые содержат повышающий толерантность к стрессу трансген, который способен уменьшить экспрессию и/или активность генов растений и клеток растений, кодирующих PARC;

15 в. растения, которые содержат повышающий толерантность к стрессу трансген, который кодирует в растениях функциональный фермент реутилизационного пути биосинтеза никотинамидадениндинуклеотида, включая никотинамидазу, никотинат-фосфорибозилтрансферазу, никотиновая кислота-монопнуклеотидаденилтрансферазу, никотинамидадениндинуклеотидсинтетазу или никотинамидфосфорибозилтрансферазу.

20 Некоторые растения или культивары растений (полученные методами биотехнологии растений, такими как геновая инженерия), которые также можно обрабатывать в соответствии с изобретением, показывают измененное количество, качество и/или стабильность при хранении собранного продукта и/или измененные свойства определенных компонентов собранного продукта, как, например:

25 1) Трансгенные растения, которые синтезируют модифицированный крахмал, который относительно своих физико-химических свойств, в частности, содержания амилозы или соотношения амилоза/амилопектин, степени разветвления, средней длины цепи, распределения боковых цепей, характеристик вязкости, прочности геля, размера зерен крахмала и/или морфологии зерен крахмала, имеет изменения по сравнению с синтезированным крахмалом в клетках дикого типа растений или в растениях дикого типа, так что  
30 этот модифицированный крахмал лучше подходит для определенных применений.

2) Трансгенные растения, которые синтезируют не крахмальные углеводные полимеры, или которые синтезируют не крахмальные углеводные полимеры, свойства которых по сравнению с растениями дикого типа изменены

без генетической модификации. Примерами являются растения, которые продуцируют полифруктозу, в особенности, инулинового и леванового типа, растения, которые продуцируют альфа-1,4-глюканы, растения, которые продуцируют альфа-1,6-разветвленные альфа-1,4-глюканы, и растения, которые продуцируют алтернан.

3) Трансгенные растения, которые продуцируют гиалуронан.

4) Трансгенные растения или гибридные растения, такие как репчатый лук с определенными свойствами, такими как "высокая доля растворимых твердых веществ", "малая острота" (LP) и/или "длительная сохраняемость" (LS).

10 Некоторые растения или культивары растений (полученные методами биотехнологии растений, такими как генная инженерия), которые также можно обрабатывать в соответствии с изобретением, представляют собой растения, такие как растения хлопчатника, с измененными свойствами волокон. Такие растения можно получить путем генетической трансформации или путем  
15 селекции растений, которые содержат мутацию, придающую такие измененные свойства волокон, и включают:

a) растения, такие как растения хлопчатника, содержащие измененные формы генов целлюлозосинтазы;

20 b) растения, такие как растения хлопчатника, которые содержат измененную форму *gsw2*- или *gsw3*-гомологических нуклеиновых кислот, такие как растения хлопчатника с повышенной экспрессией сахарозофосфатсинтазы;

c) растения, такие как растения хлопчатника, с повышенной экспрессией сахарозосинтазы;

25 d) растения, такие как растения хлопчатника, у которых изменен выбор времени плазмодесмального пропускания на основе клеток волокон, например, в результате понижающей регуляции волоконселективной  $\beta$ -1,3-глюканазы;

e) растения, такие как растения хлопчатника, которые содержат волокна с измененной реакционной способностью, например, в результате экспрессии гена N-ацетилглюкозаминтрансферазы, включая *nodC*, и генов хитинсинтазы.

30 Некоторые растения или культивары растений (полученные методами биотехнологии растений, такими как генная инженерия), которые также можно обрабатывать в соответствии с изобретением, представляют собой растения, такие как масличный рапс или родственные растения Brassica с измененными свойствами профиля масла. Такие растения можно получить путем генетической

трансформации или путем селекции растений, которые содержат мутацию, придающую такие измененные свойства масла, и включают:

- a) растения, такие как растения масличного рапса, которые продуцируют масло с высоким содержанием олеиновой кислоты;
- 5 b) растения, такие как растения масличного рапса, которые продуцируют масло с низким содержанием линоленовой кислоты;
- c) растения, такие как растения масличного рапса, которые продуцируют масло с низким уровнем насыщенных жирных кислот.

10 Некоторые растения или культивары растений (которые можно получить методами биотехнологии растений, такими как генная инженерия), которые также можно обрабатывать в соответствии с изобретением, представляют собой растения такие, как картофель, которые устойчивы к вирусам, например, к картофельному вирусу Y (SY230 и SY233 события от фирмы Tecnoplant, Argentina), или которые устойчивы к болезням, таким как бурая гниль картофеля  
15 (например, RB ген), или которые показывают уменьшенную сладость, индуцированную холодом (которые несут гены Nt-Inh, II-INV), или которые показывают карликовый фенотип (ген A-20 оксидазы).

20 Некоторые растения или культивары растений (полученные методами биотехнологии растений, такими как генная инженерия), которые также можно обрабатывать в соответствии с изобретением, представляют собой растения, такие как масличный рапс или родственные растения Brassica, с измененными характеристиками растрескивания семян. Такие растения можно получить путем генетической трансформации или путем селекции растений, которые содержат мутацию, придающую такие измененные свойства, и включают растения, такие  
25 как масличный рапс с замедленным или уменьшенным растрескиванием семян.

Особенно полезными трансгенными растениями, которые могут быть обработаны в соответствии с изобретением, являются растения с событиями трансформации или с комбинациями событий трансформации, которые в США в службе инспекции здоровья растений и животных (APHIS) департамента США  
30 по сельскому хозяйству (USDA) являются предметом принятых или находящихся на рассмотрении ходатайств на нерегулируемый статус. Информацию об этом можно получить в любое время от службы APHIS (4700 River Road Riverdale, MD 20737, USA), например, с помощью интернет-сайта [http://www.aphis.usda.gov/brs/not\\_reg.html](http://www.aphis.usda.gov/brs/not_reg.html). На день подачи этой заявки в службе

APHIS были приняты или находились на рассмотрении ходатайства со следующей информацией:

- Ходатайство: идентификационный номер ходатайства. Техническое описание события трансформации можно найти по отдельному документу ходатайства, доступном от службы APHIS на веб-странице по номеру ходатайства. Эти описания тем самым раскрываются посредством ссылки.
  - Расширение ходатайства: ссылка на более раннее ходатайство, для которого заявлено расширение объема или продление срока.
  - Учреждение: имя персоны, подавшей ходатайство.
  - Регулируемый пункт: рассматриваемый вид растения.
  - Трансгенный фенотип: признак, который придан растению в результате трансформационного события.
  - Трансформационное событие или линия: название события(-ий) (часто обозначаемого(-ых) также как линия(-и)), для которого(-ых) запрошен нерегулируемый статус.
  - Документы APHIS: различные документы, которые опубликованы службой APHIS в отношении ходатайства или которые можно получить по запросу от службы APHIS.
- Особенно полезными трансгенными растениями, которые можно обрабатывать в соответствии с изобретением, являются растения, которые содержат один или несколько генов, которые кодируют один или несколько токсинов, например, трансгенные растения, которые продаются под следующими торговыми наименованиями: YIELD GARD® (например, кукуруза, хлопчатник, соевые бобы), KnockOut® (например, кукуруза), BiteGard® (например, кукуруза), VT-Xtra® (например, кукуруза), StarLink® (например, кукуруза), Bollgard® (хлопчатник), Nucotn® (хлопчатник), Nucotn 33B® (хлопчатник), NatureGard® (например, кукуруза), Protecta® и NewLeaf® (картофель). Примеры толерантных к гербицидам растений, которые могут быть упомянуты, включают сорта кукурузы, сорта хлопчатника и сорта соевых бобов, которые доступны под следующими торговыми наименованиями: Roundup Ready® (толерантность к глифосату, например, кукуруза, хлопчатник, соевые бобы), Liberty Link® (толерантность к фосфинотрицину, например, масличный рапс), IMI® (толерантность к имидазолинону) и SCS® (толерантность к

сульфонилмочевине), например, кукуруза. Устойчивые к гербицидам растения (растения, выведенные традиционными методами с целью получения толерантности к гербицидам), которые можно упомянуть, включают сорта, продаваемые под названием Clearfield® (например, кукуруза).

5 Примеры, которые следуют ниже, иллюстрируют настоящее изобретение.

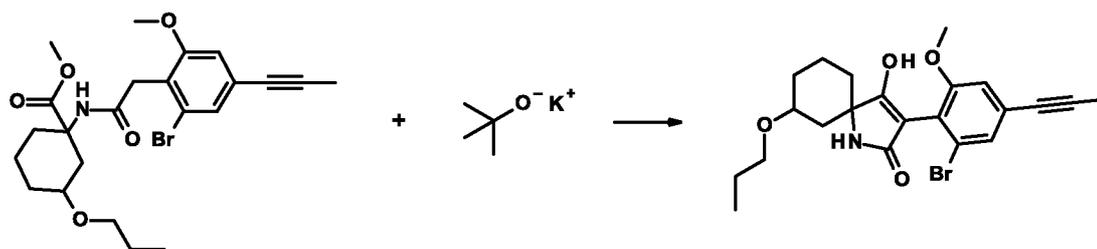
#### А. Химические примеры

При обозначении сигналов ЯМР используются следующие сокращения:

10 s (синглет), d (дублет), t (триплет), q (квартет), quint (квинтет), sext (секстет), sept (септет), m (мультиплет), mc (центр мультиплета). Используемый растворитель также указан в каждом случае.

#### Получение примера 1.1.09

3-[2-Бром-6-метокси-4-(проп-1-ин-1-ил)фенил]-7-пропокси-1-азаспиро[4.5]декан-2,4-дион

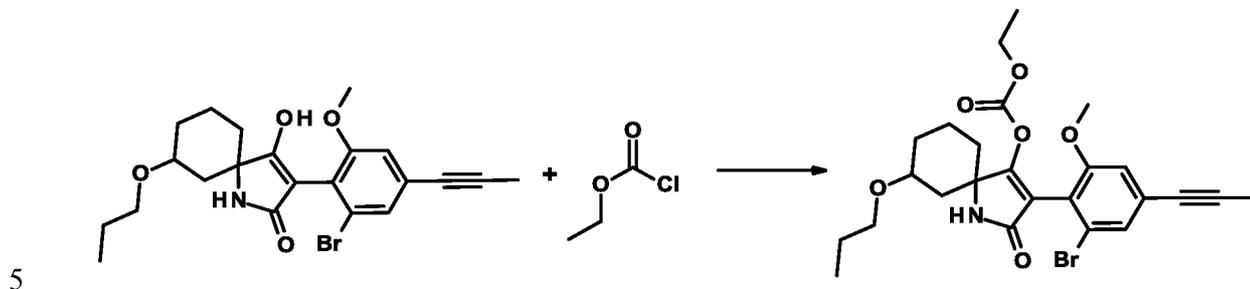


15 К первоначальной загрузке 1.450 г (3.01 ммоль) метил 1-{2-[2-бром-6-метокси-4-(проп-1-ин-1-ил)фенил]ацетидамо}-3-пропоксициклогексанкарбоксилата в 5.8 мл диметилформамида добавляли 0.745 г (6.64 ммоль) *трет*-бутилата калия. Смесь оставляли перемешиваться при

20 комнатной температуре в течение еще 1 ч, добавляли воду, и смесь промывали с помощью дихлорметана и подкисляли 2 н. водным раствором соляной кислоты. Выпавшие в осадок твердые вещества отфильтровывали и промывали с помощью небольшого количества этилацетата. Получали 650 мг желтого твердого вещества (выход 48%).

### Получение примера 1.1.11

3-[2-Бром-6-метокси-4-(проп-1-ин-1-ил)фенил]-2-оксо-7-пропокси-1-азаспиро[4.5]дец-3-ен-4-ил этил карбонат

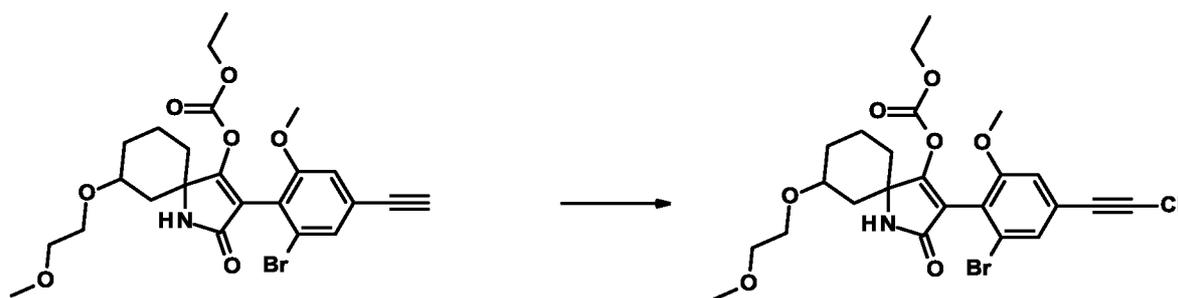


10 К первоначальной загрузке 0.500 г (1.11 ммоль) 3-[2-бром-6-метокси-4-(проп-1-ин-1-ил)фенил]-7-пропокси-1-азаспиро[4.5]декан-2,4-диона и 0.226 г (2.23 ммоль) триэтиламина в 0.77 мл метиленхлорида по каплям добавляли 0.145 г (1.33 ммоль) этилхлорформиата. Смесь оставляли перемешиваться при комнатной температуре в течение еще 1 ч. Смесь промывали водой, сушили и концентрировали, и остаток хроматографировали.

Получали 0.4 г твердого вещества (выход 69%).

### Получение примера 1.1.22

15 3-[2-Бром-4-(хлорэтинил)-6-метоксифенил]-7-(2-метоксиэтокси)-2-оксо-1-азаспиро[4.5]дец-3-ен-4-ил этил карбонат

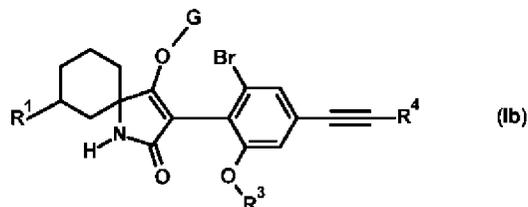


20 К раствору 100 мг (0.191 ммоль) 3-(2-бром-4-этинил-6-метоксифенил)-7-(2-метоксиэтокси)-2-оксо-1-азаспиро[4.5]дец-3-ен-4-ил этил карбоната в 3 мл ацетона при комнатной температуре прежде всего порциями добавляли в общей сложности 3.195 мг (0.019 ммоль) ацетата серебра(I), и затем добавляли 30.675 мг (0.230 ммоль) N-хлорсукцинимид. Смесь оставляли перемешиваться при комнатной температуре в течение еще 12 ч. Ацетон удаляли при пониженном

давлении, остаток вносили в дихлорметан, промывали водой, сушили и концентрировали, и остаток хроматографировали.

Получали 50 мг твердого вещества (выход 45%).

По аналогии с этим примером, а также в соответствии с общими сведениями, относящимися к получению, получали следующие соединения в соответствии с изобретением:



Пример №	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	G	<sup>1</sup> H-ЯМР (400 МГц, δ в м.д.)
1.1.01	-O <sup>H</sup> Pr	Me	H	H	DMCO-d6: δ = 0.85 (mc, 3H), 1.05 (mc, 1H), 1.30 (mc, 1H), 1.50 (mc, 2H), 1.55-1.75 (m, 5H), 2.00 (mc, 1H), 3.35 (mc, 2H), 3.55 (mc, 1H), 3.70 (mc, 3H), 4.30 (s, 1H), 7.05 (s, br, 1H), 7.30 (s, br, 1H), 7.95 (s, br, 1H), 10.85 (s, br, 1H)
1.1.02	-O <sup>H</sup> Pr	Me	H	Na	DMCO-d6: δ = 0.85 (mc, 3H), 1.00 (mc, 1H), 1.15 (m, 1H), 1.30-1.65 (m, 7H), 1.90 (mc, 1H), 3.35 (mc, 2H), 3.40 (mc, 1H), 3.60 (mc, 3H), 4.10 (s, 1H), 5.55 (mc, 1H), 6.85 (mc, 1H), 7.15 (m, 1H)
1.1.03	-O <sup>H</sup> Pr	Me	H	-C(O)OEt	CDCl <sub>3</sub> : δ = 0.90 (t, 3H), 1.20 (t, 3H), 1.25 (mc, 1H), 1.45 (mc, 1H), 1.50-1.70 (m, 3H), 1.70-1.90 (mc, 2H), 1.95-2.10 (m, 2H), 2.15 (mc, 1H), 3.10 (s, 1H), 3.35 (mc, 1H), 3.45 (mc, 2H), 3.80 (d, 3H), 4.10 (q, 2H), 6.20 (s, br, 1H), 6.95 (mc, 1H), 7.35 (m, 1H)
1.1.04	-O <sup>H</sup> Pr	Me	H	-C(O)CHMe <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub> : δ = 0.90 (t, 3H), 1.10 (mc, 6H), 1.25 (mc, 1H), 1.45 (mc, 1H), 1.50-1.85 (m, 5H), 1.95-2.10 (m, 2H), 2.20 (mc, 1H), 2.60 (sept, 1H), 3.10 (s, 1H), 3.35 (mc, 1H), 3.45 (mc, 2H), 3.80 (d, 3H), 6.15 (s, br, 1H), 6.95 (s, 1H), 7.30 (s, 1H)
1.1.05	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	H	H	DMCO-d6: δ = 1.05 (mc, 1H), 1.30 (mc, 1H), 1.55-1.80 (m, 5H), 2.00 (mc, 1H), 3.20 (mc, 3H), 3.40 (mc, 2H), 3.50-3.60 (m, 3H), 3.70 (mc, 3H), 4.30 (s, 1H), 7.05 (s, br, 1H), 7.30 (s, br, 1H), 7.95 (s, br, 1H), 10.85 (s, br, 1H)

Пример №	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	G	<sup>1</sup> H-ЯМР (400 МГц, δ в м.д.)
1.1.06	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	H	Na	DMCO-d <sub>6</sub> : δ = 0.95 (mc, 1H), 1.15 (mc, 1H), 1.30-1.55 (m, 5H), 1.90 (mc, 1H), 3.25 (d, 3H), 3.40-3.55 (m, 5H), 3.60 (d, 3H), 5.55 (d, 1H), 6.85 (mc, 1H), 7.15 (mc, 1H)
1.1.07	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	H	-C(O)OEt	CDCl <sub>3</sub> : δ = 1.20 (t, 3H), 1.30 (mc, 1H), 1.45 (mc, 1H), 1.65 (mc, 1H), 1.75-1.90 (m, 2H), 1.95 (mc, 1H), 2.05 (mc, 1H), 2.20 (mc, 1H), 3.10 (s, 1H),

Пример №	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	G	<sup>1</sup> H-ЯМР (400 МГц, δ в м.д.)
					3.35-3.45 (m, 4H), 3.50 (mc, 2H), 3.65 (mc, 2H), 3.80 (d, 3H), 4.05 (q, 2H), 6.15 (s, br, 1H), 6.95 (mc, 1H), 7.35 (mc, 1H)
1.1.08	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	H	-C(O)CHMe <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub> : δ = 1.10 (mc, 6H), 1.25 (mc, 1H), 1.45 (mc, 1H), 1.55-1.85 (m, 3H), 1.95 (mc, 1H), 2.05 (mc, 1H), 2.20 (mc, 1H), 2.60 (sept, 1H), 3.10 (s, 1H), 3.40 (s, 3H), 3.45 (mc, 1H), 3.50 (mc, 2H), 3.65 (mc, 2H), 3.80 (d, 3H), 6.60 (s, br, 1H), 6.95 (s, 1H), 7.35 (s, 1H)
1.1.09	-O <sup>H</sup> Pr	Me	Me	H	DMCO-d <sub>6</sub> : δ = 0.85 (mc, 3H), 1.05 (mc, 1H), 1.30 (mc, 1H), 1.50 (mc, 2H), 1.55-1.75 (m, 5H), 2.00 (mc, 1H), 2.05 (s, 3H), 3.35 (mc, 2H), 3.55 (mc, 1H), 3.70 (mc, 3H), 7.00 (s, br, 1H), 7.20 (s, br, 1H), 7.95 (s, br, 1H), 10.85 (s, br, 1H)
1.1.10	-O <sup>H</sup> Pr	Me	Me	Na	DMCO-d <sub>6</sub> : δ = 0.80 (mc, 3H), 0.95 (mc, 1H), 1.15 (mc, 1H), 1.30-1.60 (m, 7H), 1.90 (mc, 1H), 2.00 (s, 3H), 3.30 (mc, 2H), 3.40 (mc, 1H), 3.60 (mc, 3H), 5.50 (d, 1H), 6.80 (s, 1H), 7.05 (s, 1H)
1.1.11	-O <sup>H</sup> Pr	Me	Me	-C(O)OEt	CDCl <sub>3</sub> : δ = 0.90 (t, 3H), 1.15 (t, 3H), 1.25 (mc, 1H), 1.45 (mc, 1H), 1.50-1.70 (m, 4H), 1.70-1.90 (m, 2H), 1.95 (mc, 1H), 2.00 (s, 3H), 2.15 (mc, 1H), 3.35 (mc, 1H), 3.40 (mc, 2H), 3.75 (mc, 3H), 4.05 (q, 2H), 6.35 (s, br, 1H), 6.85 (mc, 1H), 7.25 (mc, 1H)

1.1.12	-O <sup>H</sup> Pr	Me	Me	-C(O)CHMe <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub> : δ = 0.90 (t, 3H), 1.10 (mc, 6H), 1.20 (mc, 1H), 1.45 (q, br, 1H), 1.50-1.80 (m, 6H), 1.95 (mc, 1H), 2.05 (s, 3H), 2.15 (mc, 1H), 2.60 (sept, 1H), 3.35 (mc, 1H), 3.45 (t, 2H), 3.80 (mc, 3H), 6.40 (s, br, 1H), 6.85 (s, 1H), 7.20 (s, 1H)
1.1.13	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	Me	H	DMCO-d <sub>6</sub> : δ = 1.05 (mc, 1H), 1.30 (mc, 1H), 1.55-1.80 (m, 5H), 2.00 (mc, 1H), 2.05 (s, 3H), 3.25 (mc, 3H), 3.40 (mc, 2H), 3.50-3.60 (m, 3H), 3.70 (mc, 3H), 7.00 (s, br, 1H), 7.20 (s, br, 1H), 7.95 (s, br, 1H), 10.85 (s, br, 1H)
1.1.14	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	Me	Na	DMCO-d <sub>6</sub> : δ = 0.95 (mc, 1H), 1.15 (mc, 1H), 1.30-1.65 (m, 5H), 1.90 (mc, 1H), 2.00 (s, 3H), 3.25 (mc, 3H), 3.40-3.55 (m, 5H), 3.60 (mc, 3H), 6.80 (s, 1H), 7.05 (s, 1H)
1.1.15	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	Me	-C(O)OEt	CDCl <sub>3</sub> : δ = 1.20 (t, 3H), 1.25 (mc, 1H), 1.45 (mc, 1H), 1.65 (mc, 1H), 1.80 (m, 2H), 1.95 (mc, 1H), 2.05 (mc, 4H), 2.40 (mc, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.45 (m, 1H), 3.50 (mc, 2H), 3.60 (mc, 2H), 3.75 (mc, 3H), 4.05 (mc, 2H), 6.70 (s, 1H), 6.85 (d, 1H), 7.25 (d, 1H)

Пример №	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	G	<sup>1</sup> H-ЯМР (400 МГц, δ в м.д.)
1.1.16	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	Me	-C(O)CHMe <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub> : δ = 1.10 (mc, 6H), 1.25 (mc, 1H), 1.45 (mc, 1H), 1.55-1.80 (m, 4H), 1.95 (mc, 1H), 2.05 (mc, 4H), 2.40 (mc, 1H), 2.60 (sept, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.45 (m, 1H), 3.50 (mc, 2H), 3.65 (mc, 2H), 3.80 (mc, 3H), 6.65 (s, br, 2H), 6.85 (s, 1H), 7.25 (s, 1H)
1.1.17	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Et	Me	H	DMCO-d <sub>6</sub> : δ = 1.05 (mc, 1H), 1.15-1.35 (m, 5H), 1.55-1.75 (m, 4H), 2.00 (mc, 1H), 2.05 (s, 3H), 3.20 (mc, 3H), 3.40-3.60 (m, 5H), 3.95 (mc, 2H), 6.95 (mc, 1H), 7.20 (mc, 1H), 7.90 (mc, 1H)
1.1.18	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Et	Me	Na	DMCO-d <sub>6</sub> : δ = 0.95 (mc, 1H), 1.15 (mc, 3H), 1.30-1.65 (m, 6H), 1.90 (mc, 1H), 2.05 (s, 3H), 3.20 (s, 3H), 3.40-3.60 (m, 5H), 3.85 (mc, 2H), 5.50 (s, br, 1H), 6.75 (mc, 1H), 7.05 (mc, 1H)
1.1.19	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Et	Me	-C(O)OEt	DMCO-d <sub>6</sub> : δ = 1.00-1.10 (m, 4H), 1.20-1.30 (m, 4H), 1.35 (m, 1H), 1.50-1.80 (m, 4H), 2.05 (mc, 1H), 2.10 (s, 3H), 3.20 (s, 3H), 3.40 (m, 2H), 3.45-3.60 (m, 3H), 3.85-4.05 (m, 4H), 7.00 (mc, 1H), 7.20 (mc, 1H), 8.80 (mc, 1H)

Пример №	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	G	<sup>1</sup> H-ЯМР (400 МГц, δ в м.д.)
1.1.20	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	Cl	H	ДМСО-d <sub>6</sub> : δ = 1.10 (мс, 1H), 1.20-1.35 (m, 2H), 1.55-1.75 (m, 4H), 2.00 (мс, 1H), 3.25 (мс, 3H), 3.40 (мс, 2H), 3.45-3.65 (m, 3H), 3.70 (мс, 3H), 7.15 (мс, 1H), 7.35 (мс, 1H), 7.95 (s, br, 1H)
1.1.21	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	Cl	Na	
1.1.22	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	Cl	-C(O)OEt	ДМСО-d <sub>6</sub> : δ = 1.05-1.10 (m, 4H), 1.35 (мс, 1H), 1.55 (мс, 1H), 1.65 (мс, 2H), 1.75 (мс, 2H), 2.00 (мс, 1H), 3.25 (мс, 3H), 3.40 (мс, 2H), 3.45-3.65 (m, 3H), 3.70 (мс, 3H), 4.00 (q, 2H), 7.20 (s, br, 1H), 7.40 (s, br, 1H), 8.80 (s, br, 1H)
1.1.23	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	Br	H	ДМСО-d <sub>6</sub> : δ = 1.05 (мс, 1H), 1.30 (мс, 1H), 1.55-1.80 (m, 5H), 2.00 (мс, 1H), 3.25 (мс, 3H), 3.40 (мс, 2H), 3.45-3.60 (m, 3H), 3.70 (мс, 3H), 7.10 (s, br, 1H), 7.30 (s, br, 1H), 7.95 (s, br, 1H), 10.90 (s, br, 1H)
1.1.24	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	Br	Na	ДМСО-d <sub>6</sub> : δ = 1.00 (мс, 1H), 1.15 (мс, 1H), 1.35-1.65 (m, 4H), 1.90 (мс, 1H), 3.25 (мс, 3H), 3.35-3.55 (m, 5H), 3.70 (мс, 3H), 5.70 (мс, 1H), 6.90 (мс, 1H), 7.20 (мс, 1H)
1.1.25	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	Br	-C(O)OEt	ДМСО-d <sub>6</sub> : δ = 1.05-1.10 (m, 4H), 1.35 (мс, 1H), 1.55 (мс, 1H), 1.65 (мс, 2H), 1.75 (мс, 2H), 2.00 (мс, 1H), 3.25 (мс, 3H), 3.40 (мс, 2H), 3.45-3.65 (m, 3H), 3.70 (мс, 3H), 4.00 (q, 2H), 7.15 (s, br, 1H), 7.35 (s, br, 1H), 8.80 (s, br, 1H)

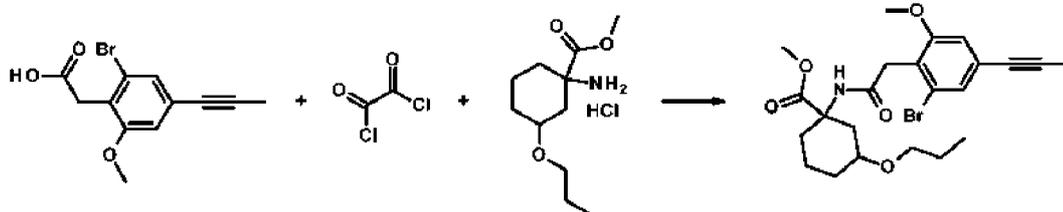
Пример №	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	G	<sup>1</sup> H-ЯМР (400 МГц, δ в м.д.)
1.1.26	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	CHF <sub>2</sub>	H	
1.1.27	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	CHF <sub>2</sub>	Na	
1.1.28	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	CHF <sub>2</sub>	-C(O)OEt	
1.1.29	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	CF <sub>3</sub>	H	
1.1.30	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	CF <sub>3</sub>	Na	
1.1.31	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	CF <sub>3</sub>	-C(O)OEt	ДМСО-d <sub>6</sub> : δ = 1.05-1.15 (m, 4H), 1.35 (мс, 1H), 1.55-1.80 (m, 5H), 2.00 (мс, 1H), 3.25 (мс, 3H), 3.40 (мс, 2H), 3.45-3.65 (m, 3H), 3.75

Пример №	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	G	<sup>1</sup> H-ЯМР (400 МГц, δ в м.д.)
					(мс, 3H), 4.00 (q, 2H), 7.45 (s, 1H), 7.65 (s, br, 1H), 8.85 (s, br, 1H)

Примеры получения исходных веществ:

**Пример А.1.02**

Метил 1-{2-[2-бром-6-метокси-4-(проп-1-ин-1-ил)фенил]ацетиламидо}-3-пропоксициклогексанкарбоксилат

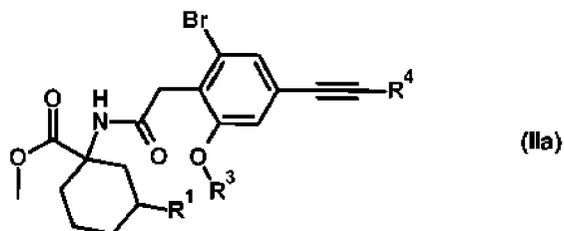


5

1.000 г (3.53 ммоль) [2-бром-6-метокси-4-(проп-1-ин-1-ил)фенил]уксусной кислоты растворяли в 30.3 мл дихлорметана и добавляли 2 капли диметилформамида. При комнатной температуре медленно по каплям добавляли 0.616 мл (7.06 ммоль) оксалилхлорида, и смесь затем нагревали с обратным холодильником до тех пор, пока выделение газа не прекратилось, и смесь концентрировали. В отдельной реакции, хлорангидрид кислоты, растворенный в дихлорметане, по каплям добавляли к первоначальной загрузке 0.889 г (3.53 ммоль) хлорида 1-(метоксикарбонил)-3-пропоксициклогексанамина и 1.969 мл (14.1 ммоль) триэтиламина в дихлорметане. Перемешивание при комнатной температуре продолжали в течение 1 ч. Смесь промывали водой, фазы разделяли и органическую фазу сушили над сульфатом натрия. После концентрирования остаток хроматографировали на силикагеле с использованием смеси гексан/этилацетат. Это приводило к получению 1.45 г светлого твердого вещества (выход 85%).

20

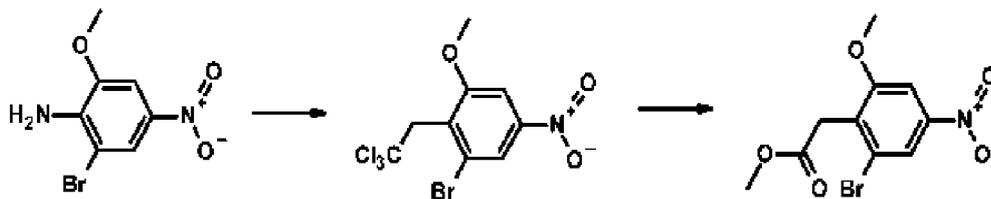
По аналогии с Примером А.1.02, а также в соответствии с общими сведениями, относящимися к получению, получали следующие соединения общей формулы (IIa):



Пример №	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	<sup>1</sup> H-ЯМР (400 МГц, δ в м.д.)
A.1.01	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	H	δ = 1.15-1.30 (m, 2H), 1.55-1.80 (m, 3H), 1.95 (dbr, 2H), 2.60 (dbr, 1H), 3.10 (s, 1H), 3.20 (d, br, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.45-3.55 (m, 4H), 3.65 (s, 3H), 3.80 (s, 2H), 3.90 (s, 3H), 5.55 (s, br, 1H), 7.00 (s, 1H), 7.40 (s, 1H)
A.1.02	-O <sup>n</sup> Pr	Me	Me	δ = 0.90 (tr, 3H), 1.10-1.25 (m, 2H), 1.50 (sext, 2H), 1.45-1.75 (m, 4H), 1.95 (d, br, 2H), 2.05 (s, 3H), 2.55 (d, br, 1H), 3.05 (d, br, 1H), 3.30 (dtr, 2H), 3.65 (s, 3H), 3.75 (s, 2H), 3.85 (s, 3H), 5.55 (s, br, 1H), 6.90 (s, 1H), 7.30 (s, 1H)
A.1.03	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	Me	δ = 1.15-1.30 (m, 2H), 1.55-1.70 (m, 2H), 1.95 (dbr, 2H), 2.05 (s, 3H), 2.60 (d, br, 1H), 3.20 (m, br, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.45-3.55 (m, 4H), 3.65 (s, 3H), 3.75 (s, 2H), 3.85 (s, 3H), 5.55 (sbr, 1H), 6.90 (s, 1H), 7.30 (s, 1H)
A.1.04	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Et	Me	δ = 1.15-1.35 (m, 4H), 1.45 (t, 3H), 1.55-1.75 (m, 3H), 1.95 (d, br, 2H), 2.05 (s, 3H), 2.60 (d, br, 1H), 3.15 (m, br, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.45-3.55 (m, 4H), 3.65 (s, 3H), 3.80 (s, 2H), 4.10 (q, 2H), 5.60 (sbr, 1H), 6.90 (s, 1H), 7.30 (s, 1H)
A.1.05	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	Cl	
A.1.06	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	Br	
A.1.07	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	CHF <sub>2</sub>	
A.1.08	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	Me	CF <sub>3</sub>	DMCO-d <sub>6</sub> : δ = 1.05 (mc, 1H), 1.35 (mc, 1H), 1.45-1.70 (m, 3H), 1.95 (mc, 2H), 2.40 (mc, 1H), 3.25 (s, 3H), 3.40 (mc, 2H), 3.45-3.50 (m, 3H), 3.55 (s, 3H), 3.70 (s, 2H), 3.85 (s, 3H), 7.40 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 8.20 (s, 1H)

## Получение (2-бром-4-этинил-6-метоксифенил)уксусной кислоты

Стадия 1: метил (2-бром-6-метокси-4-нитрофенил)ацетат



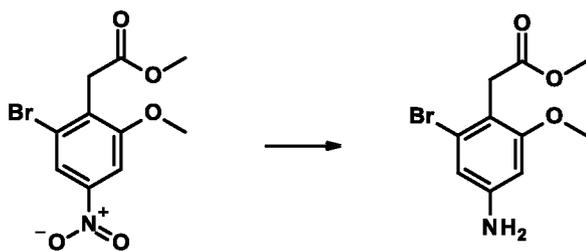
1.547 г (15.0 ммоль) *tert*-бутил нитрита и 1.842 г (13.7 ммоль) хлорида меди(II) суспендировали в 7.8 мл ацетонитрила и охлаждали до 0°C. Затем медленно по каплям добавляли 16.48 г (170 ммоль) винилиденхлорида, и смеси давали нагреться до комнатной температуры. Затем медленно по каплям добавляли 2.470 г (10 ммоль) 2-бром-6-метокси-4-нитроанилина (регистрационный номер CAS: 16618-66-9), растворенного в 10 мл ацетонитрила и 25 мл ацетона. Перемешивание при комнатной температуре продолжали до тех пор, пока выделение газа не прекратилось. При охлаждении льдом, смесь медленно добавляли к 2 мл 10% водного раствора соляной кислоты, экстрагировали этилацетатом, и экстракт сушили сульфатом магния и концентрировали. Это приводило к получению 3.636 г сырого продукта (1-бром-3-метокси-5-нитро-2-(2,2,2-трихлорэтил)бензол), все еще содержащего соли меди, который непосредственно использовали для проведения следующей реакции.

3.636 г (10.0 ммоль) этого промежуточного соединения растворяли в 10 мл метанола и медленно добавляли 10 мл (54.4 ммоль) 30% метанольного раствора метилата натрия, что приводило к выделению тепла. Затем выполняли нагревание с обратным холодильником в течение 12 ч. Осторожно добавляли 1.1 мл концентрированной серной кислоты, смесь нагревали с обратным холодильником в течение 1 ч и растворитель отгоняли. Остаток вносили в воду, экстрагировали дихлорметаном, сушили (сульфат магния), растворитель отгоняли и остаток хроматографировали на силикагеле с использованием смеси гексан/этилацетат.

Выход: 1.45 г (48%) желтого масла.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\delta$  в м.д.,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.70 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 3.96 (s, 2H), 7.70 (s, 1H), 8.10 (s, 1H)

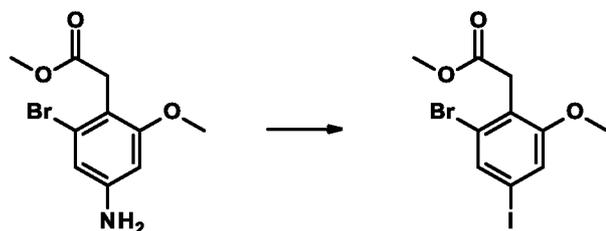
## Стадия 2: метил (4-амино-2-бром-6-метоксифенил)ацетат



1.45 г (4.76 ммоль) метил (2-бром-6-метокси-4-нитрофенил)ацетата растворяли в 11 мл тетрагидрофурана и добавляли раствор 2.040 г (38.1 ммоль) хлорида аммония в 5.3 мл воды и 2.494 г (38.1 ммоль) цинка, и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Смесь фильтровали, и фильтрат разбавляли водой и экстрагировали этилацетатом, доводя рН до значения больше, чем 7. Выполнение сушки органической фазы сульфатом натрия и удаления растворителя путем отгонки приводило к получению 1.30 г (99%) целевого соединения в виде оранжевого масла.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\delta$  в м.д.,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.70$  (s, 3H), 3.75 (s, 5H), 6.15 (s, 1H), 6.55 (s, 1H)

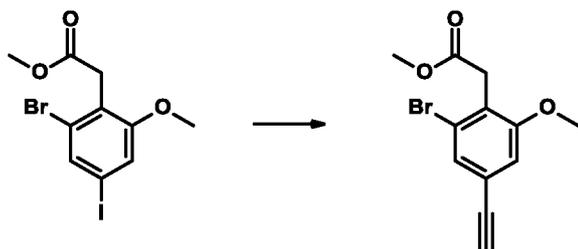
## Стадия 3: метил (2-бром-4-йод-6-метоксифенил)ацетат



Суспензию 1.300 г (4.74 ммоль) метил (4-амино-2-бром-6-метоксифенил)ацетата и 2.706 г (14.2 ммоль) *n*-толуолсульфоновой кислоты в 19 мл ацетонитрила охлаждали до 10-15°C, и постепенно добавляли раствор 0.654 г (9.48 ммоль) нитрита натрия и 1.968 г (11.08 ммоль) йодида калия в 1.8 мл воды. Спустя 10 мин смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали при 20°C в течение еще 30 мин. Добавляли 15 мл воды, рН довели до значения 8 насыщенным раствором гидрокарбоната натрия, и затем добавляли насыщенный раствор тиосульфата натрия. После экстрагирования этилацетатом, сушки (сульфат натрия) и удаления растворителя путем его отгонки, остаток очищали с помощью хроматографии на силикагеле (этилацетат/гексан). Это приводило к получению 1.005 г (55%) йодсодержащего соединения в виде желтого масла.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\delta$  в м.д.,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.70$  (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.85 (s, 2H), 7.10 (s, 1H), 7.55 (s, 1H)

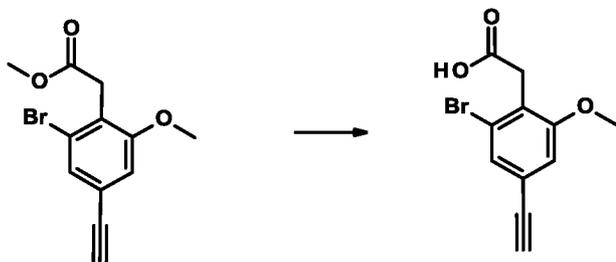
Стадия 4: метил (2-бром-4-этинил-6-метоксифенил)ацетат



5 К суспензии 2.18 г (5.66 ммоль) метил (2-бром-4-йод-6-метоксифенил)ацетата, 10.77 мг (0.06 ммоль) йодида меди(I) и 39.80 мг (0.057 ммоль) дихлорида бис(трифенилфосфин)-палладия(II) в 12 мл триариламина добавляли 8 мл диметилформаида. Раствор дегазировали аргоном и добавляли 610 мг (6.22 ммоль) триметилсилилацетилену. По завершении превращения йодида (мониторинг с помощью ЖХМС), добавляли воду и дихлорметан, и фазы разделяли. После сушки и концентрирования получали коричневатый остаток, который очищали с помощью хроматографии. Таким образом полученное очищенное триметилсилильное производное растворяли в 10 мл метанола, добавляли 1.56 г (11.31 ммоль) карбоната калия, и смесь перемешивали в течение еще 2 ч. Раствор смешивали с водой и этилацетатом, разделяли, и водную фазу экстрагировали еще два раза этилацетатом. Выполнение сушки объединенных органических фаз (сульфат натрия), удаление растворителя путем отгонки и хроматографирование остатка на силикагеле (этилацетат/гексан) приводило к получению 883 мг (55%) целевого продукта.

20  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\delta$  в м.д.,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.10$  (s, 1H), 3.70 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.85 (s, 2H), 6.90 (s, 1H), 7.35 (s, 1H)

Стадия 5: (2-бром-4-этинил-6-метоксифенил)уксусная кислота



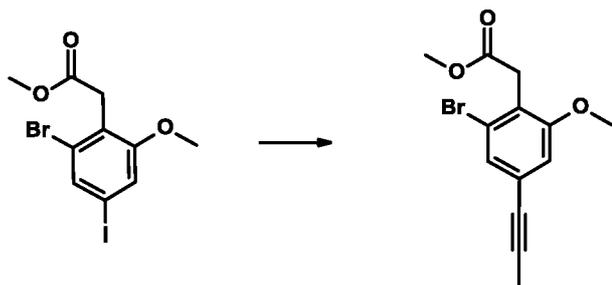
25 К раствору 0.88 г (3.12 ммоль) метил (2-бром-4-этинил-6-метоксифенил)ацетата в 5 мл метанола и 2 мл воды при комнатной температуре

добавляли 0.19 г (7.80 ммоль) гидроксида лития, и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 48 ч, затем добавляли дополнительные 0.19 г (7.80 ммоль) гидроксида лития, и смесь перемешивали в течение еще 48 ч. Реакционную смесь концентрировали досуха при пониженном давлении, добавляли 10 мл воды, и смесь подкисляли до pH = 1 с помощью 2 н. соляной кислоты и экстрагировали этилацетатом. Выполнение промывки водой, сушки (сульфат магния) и удаления растворителя путем отгонки приводило к получению 0.82 г (97%) целевого продукта.

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\delta$  в м.д., d6-ДМСО):  $\delta$  = 3.70 (s, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.30 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.30 (s, 1H)

### Получение (2-бром-4-(проп-1-ин-1-ил)-6-метоксифенил)уксусной кислоты

Стадия 1: метил [2-бром-6-метокси-4-(проп-1-ин-1-ил)фенил]ацетат

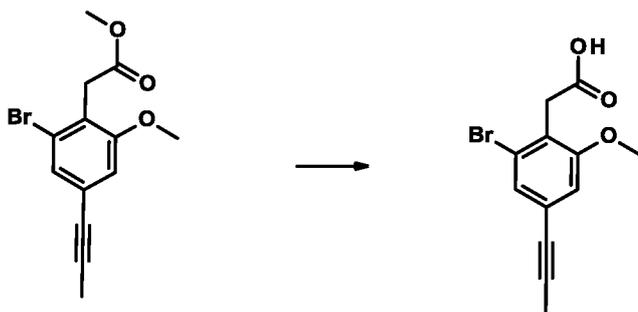


К раствору 3.50 г (25.7 ммоль) сухого хлорида цинка и 1.09 г (25.7 ммоль) сухого хлорида лития в 300 мл дегазированного тетрагидрофурана в атмосфере азота при 0°C при перемешивании по каплям добавляли 1.5 мл (0.75 ммоль) 0.5 М раствора бромида 1-пропинилмагния в тетрагидрофуране. Раствор нагревали до комнатной температуры при перемешивании в течение 1.5 ч (раствор 1). 2.8 мг (0.01 ммоль) ацетата палладия(II) и 10.6 мг (0.02 ммоль) 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана в 3 мл сухого тетрагидрофурана перемешивали в атмосфере азота при комнатной температуре в течение 30 мин (раствор 2). 0.2 г (0.5 ммоль) метил (2-бром-6-метокси-4-йодфенил)ацетата растворяли в 2 мл сухого тетрагидрофурана в атмосфере азота, и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин (раствор 3). Раствор 2 и затем раствор 3 при комнатной температуре каждый по каплям при перемешивании добавляли к раствору 1, и эту смесь перемешивали при 60°C в течение 3.5 ч. После охлаждения до комнатной температуры осторожно добавляли воду и

насыщенный раствор хлорида аммония, смесь экстрагировали этилацетатом, органическую фазу сушили (сульфат натрия) и растворитель отгоняли. Хроматографирование на силикагеле (этилацетат/гексан) приводило к получению 98 мг целевого соединения (выход 63%).

5  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\delta$  в м.д.,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.37$  (t, 3H), 2.03 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.85 (s, 2H), 4.00 (q, 2H), 6.82 и 7.23 (каждый s, каждый 1H)

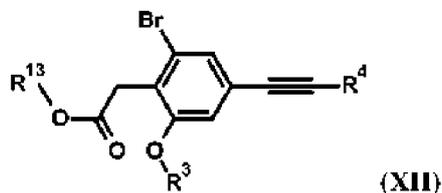
Стадия 2: (2-бром-4-(проп-1-ин-1-ил)-6-метоксифенил)уксусная кислота



2.10 г (7.06 ммоль) метил (2-бром-4-(проп-1-ин-1-ил)-6-  
10 метоксифенил)ацетата и 0.86 г (35.2 ммоль) гидроксида лития в 20 мл метанола и 5 мл воды нагревали с обратным холодильником в течение 4 дней. Затем выполняли концентрирование, добавление 30 мл воды, подкисление до pH = 2 с помощью 2 н. соляной кислоты и экстрагирование этилацетатом несколько раз. Выполнение сушки объединенных органических фаз и удаления растворителя  
15 путем отгонки приводило к получению 1.88 г целевой фенилуксусной кислоты.

$^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.05$  (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.90 (s, 2H), 6.80 (s, 1H), 7.25 (s, 1H)

Следующие соединения формулы (XII) получали аналогичным образом:



20

$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	$\text{R}^{13}$	$^1\text{H}$ -ЯМР (400 МГц, $\delta$ в м.д.)
Этил	Метил	Метил	$\text{CDCl}_3$ : $\delta = 1.37$ (t, 3H), 2.03 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.85 (s, 2H), 4.00 (q, 2H), 6.81 и 7.25 (каждый s, каждый 1H)
Этил	Метил	H	$\text{DMSO-d}_6$ : $\delta = 1.30$ (t, 3H), 2.05 (s, 3H), 3.65 (s, 2H), 4.05 (q, 2H), 7.00 (s, 1H), 7.20 (s, 1H)

## **В Примеры составов**

а) Продукт для опыливания получают путем смешивания 10 массовых частей соединения формулы **(I)** и/или его солей и 90 массовых частей талька в качестве инертного вещества, и измельчения смеси в мельнице ударного типа.

5 б) Легко диспергируемый в воде смачиваемый порошок получают путем смешивания 25 массовых частей соединения формулы **(I)** и/или его солей, 64 массовых частей каолинсодержащего кварца в качестве инертного вещества, 10 массовых частей лигносульфоната калия и 1 массовой части олеилметилтаурата натрия в качестве смачивающего и диспергирующего  
10 средства, и перемалывания в стержневой дисковой мельнице.

с) Легко диспергируемый в воде концентрат дисперсии получают путем смешивания 20 массовых частей соединения формулы **(I)** и/или его солей с 6 массовыми частями алкилфенолполигликолевого эфира (®Triton X 207), 3 массовыми частями изотридеканолполигликолевого эфира (8 EO) и 71  
15 массовой частью парафинового минерального масла (интервал температур кипения, например, приблизительно от 255 до более чем 277°C) и перемалывания до крупности частиц менее 5 микрон в атриторной шаровой мельнице.

д) Эмульгируемый концентрат получают из 15 массовых частей  
20 соединения формулы **(I)** и/или его солей, 75 массовых частей циклогексанона в качестве растворителя и 10 массовых частей оксиэтилированного нонилфенола в качестве эмульгирующего средства.

е) Диспергируемые в воде гранулы получают путем смешивания  
25 75 массовых частей соединения формулы **(I)** и/или его солей,  
10 массовых частей лигносульфоната кальция,  
5 массовых частей лаурилсульфата натрия,  
3 массовых частей поливинилового спирта и  
7 массовых частей каолина,  
перемалывания смеси в стержневой дисковой мельнице, и гранулирования  
30 порошка в псевдооживленном слое путем нанесения распылением воды в качестве гранулирующей жидкости.

ф) Диспергируемые в воде гранулы также получают путем  
гомогенизирования и предварительного измельчения в коллоидной мельнице  
25 массовых частей соединения формулы **(I)** и/или его солей,

5 массовых частей 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфоната натрия,  
 2 массовых частей олеилметилтаурата натрия,  
 1 массовой части поливинилового спирта,  
 17 массовых частей карбоната кальция и  
 5 50 массовых частей воды,  
 затем перемалывания смеси в шаровой мельнице и мелкодисперсного  
 распыления и сушки полученной в результате суспензии в оросительной башне с  
 помощью однофазного сопла.

## 10 **С Биологические примеры**

1. Довсходовой гербицидный эффект и переносимость культурными  
 растениями

15 Семенной материал однодольных и двудольных сорных растений и  
 культурных растений закладывают в супесчаный грунт в горшки из древесного  
 волокна и покрывают грунтом. Соединения в соответствии с изобретением,  
 составленные в виде смачиваемых порошков (WP) или в виде концентратов  
 эмульсии (EC), затем наносят на поверхность покрывающего грунта в виде  
 водной суспензии или эмульсии при поливной норме, равной от 600 до 800 л/га,  
 с добавлением 0.2% смачивающего средства.

20 После обработки горшки помещают в теплицу и выдерживают в условиях,  
 хороших для роста опытных растений. Повреждение тестируемых растений  
 оценивают визуально после периода тестирования продолжительностью 3  
 недели путем сравнения с необработанными контролями (гербицидная  
 активность в процентах (%): 100% активность = растения погибли, 0%  
 25 активность = как у контрольных растений).

Нежелательные растения/сорняки:

ALOMY: <i>Alopecurus myosuroides</i>	SETVI: <i>Setaria viridis</i>
AMARE: <i>Amaranthus retroflexus</i>	AVEFA: <i>Avena fatua</i>
CYPES: <i>Cyperus esculentus</i>	ECHCG: <i>Echinochloa crus-galli</i>
LOLRI: <i>Lolium rigidum</i>	STEME: <i>Stellaria media</i>
VERPE: <i>Veronica persica</i>	VIOTR: <i>Viola tricolor</i>
POLCO: <i>Polygonum convolvulus</i>	ABUTH: <i>Abutylon threophrasti</i>
HORMU: <i>Hordeum murinum</i>	DIGSA: <i>Digitaria sanguinalis</i>

## 1. Довсходовая эффективность

Как показывают результаты из Таблиц 1 и 2, соединения в соответствии с изобретением обладают хорошей довсходовой гербицидной эффективностью против широкого спектра сорных трав и сорняков.

5 Например, при норме внесения 80 г/га, каждое из соединений показывает 90-100% эффективность против *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium rigidum*, *Setaria viridis* и *Hordeum murinum*. Таким образом, соединения в соответствии с изобретением являются подходящими для борьбы с нежелательным ростом растений довсходовым методом.

10 Таблица 1: Довсходовое действие при 80 г/га против AVENA, ECHCG и NORMU

Номер Примера	Дозировка [г/га]	AVEFA	ECHCG	HORMU
1.1.12	80	90	100	100
1.1.09	80	100	100	100
1.1.10	80	100	100	100
1.1.13	80	100	100	100
1.1.14	80	100	100	100
1.1.02	80	100	100	100
1.1.05	80	90	100	90
1.1.16	80	100	100	100
1.1.01	80	100	100	90
1.1.06	80	100	100	100
1.1.03	80	90	100	90
1.1.07	80	90	100	90
1.1.04	80	90	100	90
1.1.08	80	90	100	90
1.1.15	80	100	100	100

Таблица 2: Довсходовое действие при 80 г/га против ALOMY, LOLRI и SETVI

Номер Примера	Дозировка [г/га]	ALOMY	LOLRI	SETVI
1.1.12	80	100	100	100
1.1.09	80	100	100	100
1.1.10	80	90	100	100
1.1.13	80	100	100	100
1.1.14	80	100	100	100
1.1.02	80	100	100	100
1.1.05	80	90	100	100
1.1.16	80	100	100	100
1.1.01	80	90	100	100
1.1.06	80	100	100	100
1.1.03	80	90	100	100
1.1.07	80	90	100	100
1.1.04	80	100	100	100
1.1.08	80	100	100	100
1.1.15	80	100	100	100
1.1.25	80	80	90	100
1.1.23	80	90	90	100

## 2. Послевсходовый гербицидный эффект и переносимость культурными растениями

Семенной материал однодольных и двудольных сорняков и культурных растений закладывают в супесчаный грунт в горшки из древесного волокна, покрывают грунтом и выращивают в теплице в условиях, хороших для роста. Через 2-3 недели после посева, тестируемые растения обрабатывают на стадии одного листа. Соединения в соответствии с изобретением, составленные в виде смачиваемых порошков (WP) или в виде концентратов эмульсии (EC), затем распыляют на зеленые части растений в виде водной суспензии или эмульсии при поливной норме, равной от 600 до 800 л/га, с добавлением 0.2%

смачивающего средства. После того, как тестируемые растения оставляют стоять в теплице при оптимальных для роста условиях в течение приблизительно 3 недель, действие препаратов оцениваются визуально по сравнению с необработанными контролями (гербицидная активность в процентах (%): 100% активность = растения погибли, 0% активность = как у контрольных растений).

Таблица 3: Послевсходовое действие против ALOMY, ECHCG, LOLRI и SETVI

Пример №	Дозировка [г/га]	ALOMY	ECHCG	LOLRI	SETVI
1.1.10	80	90	100	90	90
1.1.14	80	80	90	90	90
1.1.09	80	90	90	90	90
1.1.02	80	100	100	100	100
1.1.15	80	100	100	100	100
1.1.18	80	100	100	100	100
1.1.13	80	100	100	100	100
1.1.01	80	90	100	90	100
1.1.19	80	100	100	100	100
1.1.06	80	100	100	100	90
1.1.17	80	100	100	100	100
1.1.16	80	100	100	100	100
1.1.03	80	80	90	80	100
1.1.07	80	80	80	80	90
1.1.04	80	90	80	80	100
1.1.08	80	90	80	90	90
1.1.05	80	90	80	80	90
1.1.23	80	90	90	80	100
1.1.25	80	90	90	80	90

Таблица 4: Послевсходовое действие против DIGSA

Пример №	Дозировка [г/га]	DIGSA
1.1.02	80	100
1.1.18	80	100
1.1.01	80	90
1.1.19	80	100
1.1.06	80	100
1.1.17	80	100
1.1.03	80	90
1.1.07	80	90
1.1.04	80	90
1.1.08	80	90
1.1.05	80	80
1.1.23	80	80
1.1.25	80	80

Таблица 5: Послевсходовое действие против HORMU

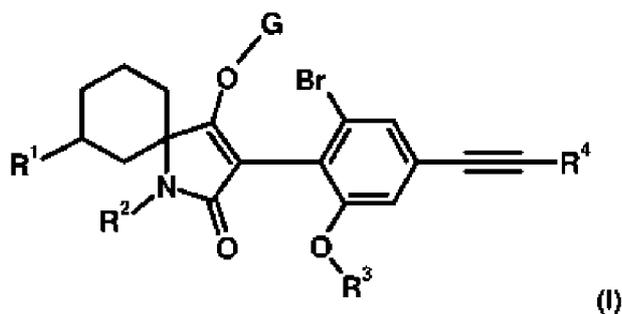
Номер Примера	Дозировка [г/га]	HORMU
1.1.10	80	100
1.1.14	80	80
1.1.11	80	100
1.1.09	80	100
1.1.02	80	100
1.1.15	80	100
1.1.18	80	100
1.1.13	80	100
1.1.01	80	80
1.1.19	80	100
1.1.06	80	90
1.1.17	80	100

1.1.16	80	100
--------	----	-----

Как показывают результаты из Таблиц 3 - 5, соединения в соответствии с изобретением обладают хорошей послевсходовой гербицидной эффективностью против широкого спектра сорных трав и сорняков. Таким образом, соединения в соответствии с изобретением являются подходящими для борьбы с 5  
нежелательным ростом растений, осуществляемой послевсходовым методом.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

## 1. Spiroциклопентилпирролин-2-он общей формулы (I)



(I)

5 где

$R^1$  представляет собой водород,  $(C_1-C_6)$ -алкил,  $(C_1-C_6)$ -алкокси,  $(C_1-C_6)$ -алкокси- $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_6)$ -алкокси- $(C_1-C_6)$ -алкокси,  $(C_1-C_6)$ -галогеналкил,  $(C_1-C_6)$ -галогеналкокси- $(C_1-C_4)$ -алкил или  $(C_1-C_6)$ -галогеналкокси- $(C_1-C_6)$ -алкокси;

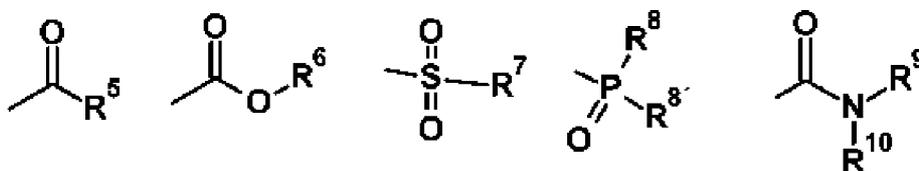
10  $R^2$  представляет собой водород,  $(C_1-C_6)$ -алкил,  $(C_1-C_4)$ -алкокси- $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_6)$ -галогеналкил,  $(C_2-C_6)$ -алкенил,  $(C_2-C_6)$ -алкинил,  $(C_1-C_6)$ -алкокси или  $(C_1-C_6)$ -галогеналкокси;

$R^3$  представляет собой  $(C_1-C_6)$ -алкил или  $(C_2-C_6)$ -галогеналкил;

15  $R^4$  представляет собой водород,  $(C_1-C_4)$ -алкил, циклопропил,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкил или галоген;

G представляет собой водород, уходящую группу L или катион E, где

L означает один из приведенных ниже радикалов:



где

20  $R^5$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил или  $(C_1-C_3)$ -алкокси- $(C_2-C_4)$ -алкил;

$R^6$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил;

$R^7$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил, незамещенный фенил или фенил, который моно- или полизамещен посредством галогена,

25  $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкил,  $(C_1-C_4)$ -алкокси,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкокси, нитро или циано;

$R^8, R^{8'}$  независимо друг от друга представляют собой метокси или этокси;

$R^9, R^{10}$  каждый независимо друг от друга представляет собой метил, этил, фенил, или вместе образуют насыщенное 5-, 6- или 7-членное кольцо, или  
5 вместе образуют насыщенный 5-, 6- или 7-членный гетероцикл, содержащий атом кислорода или серы;

$E$  означает ион щелочного металла, один ионный эквивалент щелочноземельного металла, один ионный эквивалент алюминия или один ионный эквивалент переходного металла, катион галогенмагния или ион  
10 аммония, в котором необязательно один, два, три или все четыре атома водорода могут быть заменены на одинаковые или различные радикалы, выбранные из групп  $(C_1-C_{10})$ -алкил или  $(C_3-C_7)$ -циклоалкил, каждая из которых независимо друг от друга может быть моно- или полизамещена посредством фтора, хлора, брома, циано, гидроксид или прервана одним или несколькими атомами  
15 кислорода или серы; представляет собой циклический вторичный или третичный алифатический или гетероалифатический ион аммония, например, в каждом случае морфолиний, тиоморфолиний, пиперидиний, пирролидиний или в каждом случае протонированный 1,4-диазабицикло[1.1.2]октан (DABCO) или 1,5-диазабицикло[4.3.0]ундец-7-ен (DBU); представляет собой гетероароматический  
20 катион аммония, например, в каждом случае протонированный пиридин, 2-метилпиридин, 3-метилпиридин, 4-метилпиридин, 2,4-диметилпиридин, 2,5-диметилпиридин, 2,6-диметилпиридин, 5-этил-2-метилпиридин, коллидин, пиррол, имидазол, хинолин, хиноксалин, 1,2-диметилимидазол, 1,3-диметилимидазолия метилсульфат; или же также может представлять собой ион  
25 триметилсульфония.

2. Соединение формулы (I) по пункту 1, в которой радикалы имеют следующие значения:

$R^1$  представляет собой водород,  $(C_1-C_6)$ -алкил,  $(C_1-C_6)$ -алкокси,  $(C_1-C_6)$ -  
30 алкокси- $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_4)$ -алкокси- $(C_1-C_4)$ -алкокси,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкил,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкокси- $(C_1-C_4)$ -алкил или  $(C_1-C_6)$ -галогеналкокси- $(C_1-C_6)$ -алкокси;

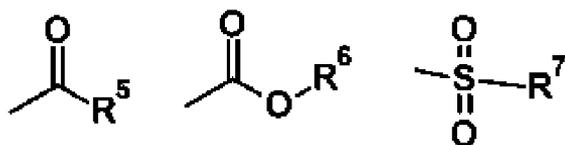
$R^2$  представляет собой водород,  $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_4)$ -алкокси- $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкил,  $(C_2-C_4)$ -алкенил,  $(C_2-C_4)$ -алкинил,  $(C_1-C_4)$ -алкокси или  $(C_1-C_4)$ -галогеналкокси;

$R^3$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил или  $(C_2-C_4)$ -галогеналкил;

5  $R^4$  представляет собой водород,  $(C_1-C_4)$ -алкил, циклопропил,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкил или галоген;

G представляет собой водород, уходящую группу L или катион E; где

L означает один из приведенных ниже радикалов:



10 где

$R^5$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил или  $(C_1-C_3)$ -алкокси- $(C_2-C_4)$ -алкил;

$R^6$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил;

15  $R^7$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил, незамещенный фенил или фенил, который моно- или полизамещен посредством галогена,  $(C_1-C_4)$ -алкила,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкила,  $(C_1-C_4)$ -алкокси,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкокси, нитро или циано;

20 E означает ион щелочного металла, один ионный эквивалент щелочноземельного металла, один ионный эквивалент алюминия, один ионный эквивалент переходного металла, катион галогенмагния или ион аммония, в котором обязательно один, два, три или все четыре атома водорода могут быть  
25 заменены на одинаковые или различные радикалы, выбранные из групп  $(C_1-C_{10})$ -алкил или  $(C_3-C_7)$ -циклоалкил, каждая из которых независимо друг от друга может быть моно- или полизамещена посредством фтора, хлора, брома, циано, гидроксид или прервана одним или несколькими атомами кислорода или серы.

25 3. Соединение формулы (I) по пункту 1 или 2, в которой радикалы имеют следующие значения:

$R^1$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкокси,  $(C_1-C_2)$ -алкокси- $(C_1-C_2)$ -алкил,  $(C_1-C_2)$ -алкокси- $(C_1-C_2)$ -алкокси,  $(C_1-C_2)$ -галогеналкокси- $(C_1-C_2)$ -алкил или  $(C_1-C_2)$ -галогеналкокси- $(C_1-C_2)$ -алкокси;

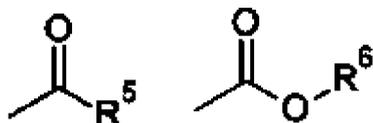
30  $R^2$  представляет собой водород,  $(C_1-C_4)$ -алкил,  $(C_1-C_4)$ -галогеналкил,  $(C_2-C_4)$ -алкенил,  $(C_2-C_4)$ -алкинил, метокси или этокси;

$R^3$  представляет собой  $(C_1-C_2)$ -алкил или  $(C_2-C_2)$ -галогеналкил;

$R^4$  представляет собой водород,  $(C_1-C_4)$ -алкил, циклопропил,  $(C_1-C_2)$ -галогеналкил или галоген;

$G$  представляет собой водород, уходящую группу  $L$  или катион  $E$ , где

5  $L$  означает один из приведенных ниже радикалов:



где

$R^5$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил или  $(C_1-C_3)$ -алкокси- $(C_2-C_4)$ -алкил;

$R^6$  представляет собой  $(C_1-C_4)$ -алкил;

10  $E$  представляет собой ион щелочного металла, ионный эквивалент щелочноземельного металла, ионный эквивалент алюминия или ионный эквивалент переходного металла.

4. Соединение формулы (I) по одному из пунктов 1 - 3, в которой  
15 радикалы имеют следующие значения:

$R^1$  представляет собой метокси, этокси, *n*-пропокси, метоксиэтокси или этоксиэтокси;

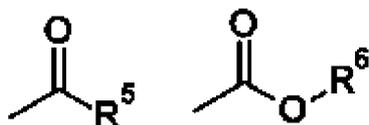
$R^2$  представляет собой водород или метил;

$R^3$  представляет собой метил или этил;

20  $R^4$  представляет собой водород, метил, этил, дифторметил, трифторметил, хлор или бром;

$G$  представляет собой водород, уходящую группу  $L$  или катион  $E$ , где

$L$  означает один из приведенных ниже радикалов:



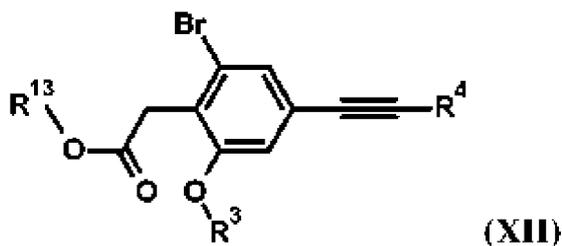
25 где

$R^5$  представляет собой метил, этил, *изо*-пропил или *трет*-бутил;

$R^6$  представляет собой метил или этил;

$E$  представляет собой ион натрия или ион калия.

5. Соединение формулы (XII), в которой радикалы имеют следующие значения:

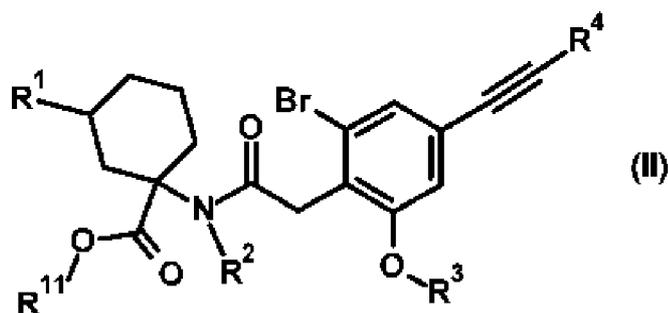


$R^3$  означает метил, этил,

5  $R^4$  означает хлор, бром, дифторметил, трифторметил,

$R^{13}$  означает водород, метил.

6. Способ получения соединения формулы (I) или его агрохимически приемлемой соли по одному из пунктов 1 - 4, который заключается в циклизации соединения общей формулы (II)



15 где  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$  имеют приведенные выше значения, и  $R^{11}$  представляет собой алкил, предпочтительно метил или этил, необязательно в присутствии подходящего растворителя или разбавителя, с помощью подходящего основания с формальным отщеплением группы  $R^{11}OH$ .

7. Агрохимическая композиция, содержащая а) по меньшей мере одно соединение формулы (I) или его агрохимически приемлемую соль по одному или нескольким из пунктов 1 - 4, и б) вспомогательные средства и добавки, обычно применяемые в области защиты растений.

8. Агрохимическая композиция, содержащая

а) по меньшей мере одно соединение формулы (I) или его агрохимически приемлемую соль по одному или нескольким из пунктов 1 - 4,

5 б) одно или несколько активных агрохимически соединений, других чем компонент а), и необязательно

с) вспомогательные средства и добавки, обычно применяемые в области защиты растений.

10 9. Способ борьбы с нежелательными растениями или регулирования роста растений, в соответствии с которым эффективное количество по меньшей мере одного соединения формулы (I) или его агрохимически приемлемой соли по одному или нескольким из пунктов 1 - 4 наносят на растения, семена или площадь, на которой произрастают растения.

15 10. Применение соединения формулы (I) или его агрохимически приемлемой соли по одному или нескольким из пунктов 1 - 4 в качестве гербицида или регулятора роста растений.

20 11. Применение по пункту 10, где соединение формулы (I) или его агрохимически приемлемую соль применяют для борьбы с вредными растениями или для регулирования роста в растительных культурах.

12. Применение по пункту 11, где культурные растения являются трансгенными или нетрансгенными культурными растениями.

25