

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 043285

(13) B1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
2023.05.05

(51) Int. Cl. A01N 43/40 (2006.01)  
C07D 405/04 (2006.01)

(21) Номер заявки  
202092709

(22) Дата подачи заявки  
2019.05.09

(54) 4-АМИНО-6-(1,3-БЕНЗОДИОКСОЛ)ПИКОЛИНАТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ГЕРБИЦИДОВ

(31) 62/670,538

(32) 2018.05.11

(33) US

(43) 2021.02.17

(86) PCT/US2019/031428

(87) WO 2019/217617 2019.11.14

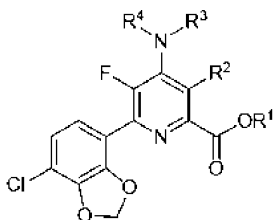
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
КОРТЕВА АГРИСАЙЕНС ЭлЭлСи  
(US)

(56) US-A1-20140274701  
US-A1-20150051074  
US-A1-20030114311  
US-A1-20120157314  
PUBCHEM CID 90437806, p. 1-7, create date:  
2015-02-13; p. 2, see 2D structure

(72) Изобретатель:  
Кистер Джереми, Сачиви Норберт М.,  
Сиддалл Томас Л., Хорти Линдси Г.,  
Нияз Ноормохамед М., Эпп  
Джеффри Б. (US)

(74) Представитель:  
Медведев В.Н. (RU)

(57) Предусмотрены соединения формулы IA, гербицидные композиции, содержащие соединение формулы IA, и способ борьбы с нежелательной растительностью.



(IA)

B1

043285

043285

B1

### Перекрестная ссылка на родственные заявки

Настоящая заявка испрашивает преимущество приоритета предварительной заявки на патент США № 62/670538, поданной 11 мая 2018 г., которая, таким образом, включена в данный документ посредством ссылки в ее полном объеме.

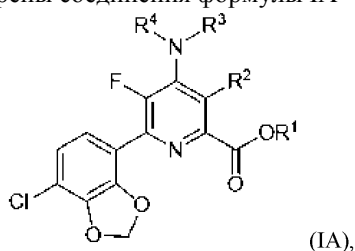
### Уровень техники

Появление нежелательной растительности, например сорняков, является постоянной проблемой, с которой сталкиваются фермеры в отношении сельскохозяйственных культур, пастбищ и других посадок. Сорняки конкурируют с сельскохозяйственными культурами и отрицательно влияют на урожайность сельскохозяйственных культур. Применение химических гербицидов является важным инструментом при контроле нежелательной растительности.

Остается потребность в новых химических гербицидах, которые обеспечивают более широкий спектр контроля сорняков, селективность, минимальное повреждение сельскохозяйственных культур, стабильность при хранении, легкость эксплуатации, более высокую активность в отношении сорняков, и/или в средствах для устранения устойчивости в отношении гербицидов, которая развилась в отношении гербицидов, применяемых в данный момент. Рассмотренные в данном документе соединения, композиции и способы предназначены для удовлетворения этих и других потребностей.

### Сущность изобретения

В данном документе предусмотрены соединения формулы IA



где R¹ представляет собой водород, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>алкенил, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>алкинил, фенил или C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>арилалкил,

R² представляет собой галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>алкенил или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси, и

R³ и R⁴ независимо представляют собой водород или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкил, или его приемлемые с точки зрения сельского хозяйства соль или N-оксид.

Также предусмотрены гербицидные композиции, содержащие соединение формулы IA и приемлемые с точки зрения сельского хозяйства вспомогательное вещество или носитель.

Также предусмотрены способы борьбы с нежелательной растительностью, которые включают нанесение гербицидно эффективного количества соединения формулы IA или гербицидной композиции, содержащей соединение формулы IA и приемлемые с точки зрения сельского хозяйства вспомогательное вещество или носитель.

### Краткое описание графических материалов

На фиг. 1А представлен график активности соединений 1-15 в отношении выбранных видов широколистных сорняков при норме нанесения 17,5 г а. и./га.

На фиг. 1В представлен график активности соединений 1-15 в отношении выбранных видов злаковых сорняков при норме нанесения 17,5 г а. и./га.

На фиг. 2А представлен график активности соединений 1-15 в отношении выбранных видов широколистных сорняков при норме нанесения 35 г а. и./га.

На фиг. 2В представлен график активности соединений 1-15 в отношении выбранных видов злаковых сорняков при норме нанесения 35 г а. и./га.

На фиг. 3А представлен график активности соединений 1-15 в отношении выбранных видов широколистных сорняков при норме нанесения 70 г а. и./га.

На фиг. 3В представлен график активности соединений 1-15 в отношении выбранных видов злаковых сорняков при норме нанесения 70 г а. и./га.

На фиг. 4А представлен график активности соединений 1-15 в отношении выбранных видов широколистных сорняков при норме нанесения 140 г а. и./га.

На фиг. 4В представлен график активности соединений 1-15 в отношении выбранных видов злаковых сорняков при норме нанесения 140 г а. и./га.

### Подробное описание изобретения

Определения.

В контексте данного документа гербицид и гербицидный активный ингредиент подразумевают соединение, которое контролирует нежелательную растительность при применении в соответствующем количестве.

В контексте данного документа контроль или осуществление контроля нежелательной растительности подразумевает уничтожение, или предупреждение появления растительности, или оказание какого-либо другого неблагоприятного модифицирующего эффекта в отношении растительности, например от-

клонения от естественного роста или развития, регуляцию, потерю влаги, задержку развития и т.п.

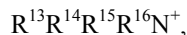
В контексте данного документа гербицидно эффективное или достаточное для контроля растительности количество подразумевает количество гербицидного активного ингредиента, нанесение которого обеспечивает контроль соответствующей нежелательной растительности.

В контексте данного документа применение гербицида или гербицидной композиции подразумевает ее доставку непосредственно к целевой растительности, или месту ее произрастания, или территории, где требуется контроль нежелательной растительности. Способы нанесения включают без ограничения предвсходовое приведение в контакт почвы или воды, послевсходовое приведение в контакт нежелательной растительности или области, прилегающей к нежелательной растительности.

В контексте данного документа растения и растительность включают без ограничения семена в состоянии покоя, проросшие семена, всходящие проростки, растения, развивающиеся из вегетативных черенков, незрелую растительность и сформированную растительность.

В контексте данного документа приемлемые с точки зрения сельского хозяйства соли и сложные эфиры относятся к солям и сложным эфирам, которые проявляют гербицидную активность или которые преобразуются или могут быть преобразованы в растениях, воде или почве в упоминаемый гербицид. Иллюстративными приемлемыми с точки зрения сельского хозяйства сложными эфирами являются те, которые подвергаются либо могут быть подвергнуты гидролизу, окислению, метаболизированию или преобразованы каким-либо иным способом, например, в растениях, воде или почве в соответствующую карбоновую кислоту, которая в зависимости от pH может находиться в диссоциированной или недиссоциированной форме.

Подходящие соли включают соли, полученные из щелочных или щелочноземельных металлов, и соли, полученные из аммония и аминов. Предпочтительные катионы включают катионы натрия, калия, магния и аммония формулы



где каждый  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  и  $R^{16}$  независимо представляет собой водород или  $C_1$ - $C_{12}$ алкил,  $C_3$ - $C_{12}$ алкенил или  $C_3$ - $C_{12}$ алкинил, каждый из которых необязательно замещен одной или несколькими гидрокси,  $C_1$ - $C_4$ алкокси,  $C_1$ - $C_4$ алкилтио или фенильными группами, при условии, что  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  и  $R^{16}$  являются стерически совместимыми.

Кроме того, любые два из  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  и  $R^{16}$  вместе могут представлять собой алифатический дифункциональный фрагмент, содержащий от одного до двенадцати атомов углерода и не более двух атомов кислорода или серы. Соли соединений формулы (IA) можно получать путем обработки соединений формулы (IA) гидроксидом металла, таким как гидроксид натрия, амином, таким как аммиак, триметиламин, диэтанолламин, 2-метилтиопропиламин, бис-аллиламин, 2-бутоксипропиламин, морфолин, циклододециламин или бензиламин, или гидроксидом тетраалкиламмония, таким как гидроксид тетраметиламмония или гидроксид холина. В некоторых примерах соли амина могут являться предпочтительными формами соединений формулы (IA), поскольку они водорастворимы и подходят для получения гербицидных композиций на водной основе, что может требоваться для некоторых видов нанесения.

Соединения формулы (IA) включают N-оксиды. N-оксиды пиридина можно получать путем окисления соответствующих пиридинов. Подходящие способы окисления описаны, например, в Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods in organic chemistry], расширенные и последующие тома к 4-му изданию, том E 7b, с. 565 f.

В контексте данного документа, если не указано иное, ацил относится к формуле,  $C_1$ - $C_3$ алкилкарбонилу и  $C_1$ - $C_3$ галогеналкилкарбонилу.  $C_1$ - $C_6$ ацил относится к формуле,  $C_1$ - $C_5$ алкилкарбонилу и  $C_1$ - $C_5$ галогеналкилкарбонилу (всего группа содержит от 1 до 6 атомов углерода).

В контексте данного документа алкил относится к насыщенным углеводородным фрагментам с прямой цепью или насыщенным углеводородным фрагментам с разветвленной цепью. Если не указано иное, то подразумеваются  $C_1$ - $C_{10}$ алкильные группы. Примеры включают 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.

Используемый в данном документе термин "галогеналкил" означает алкильные группы с прямой или разветвленной цепью, при этом в таких группах атомы водорода могут быть частично или полностью замещены атомами галогена. Если не указано иное, то подразумеваются группы  $C_1$ - $C_8$ . Примеры включают хлорметил, бромметил, дихлорметил, трихлорметил, фторметил, дифторметил, трифторметил, хлорфторметил, дихлорфторметил, хлордифторметил, 1-хлорэтил, 1-бромэтил, 1-фторэтил, 2-фторэтил, 2,2-дифторэтил, 2,2,2-трифторэтил, 2-хлор-2-фторэтил, 2-хлор-2-дифторэтил, 2,2-дихлор-2-фторэтил, 2,2,2-трихлорэтил, пентафторэтил и 1,1,1-трифторпроп-2-ил.

В контексте данного документа алкенил относится к ненасыщенным углеводородным фрагментам с прямой цепью или углеводородным фрагментам с разветвленной цепью, содержащим двойную связь. Если не указано иное, то подразумевается  $C_2$ - $C_8$ алкенил. Алкенильные группы могут содержать более

чем одну ненасыщенную связь. Примеры включают этенил, 1-пропенил, 2-пропенил, 1-метилэтенил, 1-бутенил, 2-бутенил, 3-бутенил, 1-метил-1-пропенил, 2-метил-1-пропенил, 1-метил-2-пропенил, 2-метил-2-пропенил, 1-пентенил, 2-пентенил, 3-пентенил, 4-пентенил, 1-метил-1-бутенил, 2-метил-1-бутенил, 3-метил-1-бутенил, 1-метил-2-бутенил, 2-метил-2-бутенил, 3-метил-2-бутенил, 1-метил-3-бутенил, 2-метил-3-бутенил, 3-метил-3-бутенил, 1,1-диметил-2-пропенил, 1,2-диметил-1-пропенил, 1,2-диметил-2-пропенил, 1-этил-1-пропенил, 1-этил-2-пропенил, 1-гексенил, 2-гексенил, 3-гексенил, 4-гексенил, 5-гексенил, 1-метил-1-пентенил, 2-метил-1-пентенил, 3-метил-1-пентенил, 4-метил-1-пентенил, 1-метил-2-пентенил, 2-метил-2-пентенил, 3-метил-2-пентенил, 4-метил-2-пентенил, 1-метил-3-пентенил, 2-метил-3-пентенил, 3-метил-3-пентенил, 4-метил-3-пентенил, 1-метил-4-пентенил, 2-метил-4-пентенил, 3-метил-4-пентенил, 4-метил-4-пентенил, 1,1-диметил-2-бутенил, 1,1-диметил-3-бутенил, 1,2-диметил-1-бутенил, 1,2-диметил-2-бутенил, 1,2-диметил-3-бутенил, 1,3-диметил-1-бутенил, 1,3-диметил-2-бутенил, 1,3-диметил-3-бутенил, 2,2-диметил-3-бутенил, 2,3-диметил-1-бутенил, 2,3-диметил-2-бутенил, 2,3-диметил-3-бутенил, 3,3-диметил-1-бутенил, 3,3-диметил-2-бутенил, 1-этил-1-бутенил, 1-этил-2-бутенил, 1-этил-3-бутенил, 2-этил-1-бутенил, 2-этил-2-бутенил, 2-этил-3-бутенил, 1,1,2-триметил-2-пропенил, 1-этил-1-метил-2-пропенил, 1-этил-2-метил-1-пропенил и 1-этил-2-метил-2-пропенил. Винил относится к группе, имеющей структуру  $\text{-CH=CH}_2$ ; 1-пропенил относится к группе со структурой  $\text{-CH=CH-CH}_3$ ; и 2-пропенил относится к группе со структурой  $\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ .

В контексте данного документа алкинил представляет собой углеводородные фрагменты с прямой цепью или углеводородные фрагменты с разветвленной цепью, содержащие тройную связь. Если не указано иное, то подразумеваются  $\text{C}_2\text{-C}_8$ алкинильные группы. Алкинильные группы могут содержать более чем одну ненасыщенную связь. Примеры включают  $\text{C}_2\text{-C}_6$ 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.

В контексте данного документа алкокси относится к группе формулы  $\text{R-O-}$ , где R представляет собой алкил, как определено выше. Если не указано иное, то подразумеваются алкоксигруппы, где R представляет собой  $\text{C}_1\text{-C}_8$ алкильную группу. Примеры включают метокси, этокси, пропокси, 1-метилэтокси, бутокси, 1-метилпропокси, 2-метилпропокси, 1,1-диметилэтокси, пентокси, 1-метилбутилокси, 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-метил-2-метилпропокси и 1-этил-2-метилпропокси.

В контексте данного документа галогеналкокси относится к группе формулы  $\text{R-O-}$ , где R представляет собой галогеналкил, как определено выше. Если не указано иное, то подразумеваются галогеналкоксигруппы, где R представляет собой  $\text{C}_1\text{-C}_8$ алкильную группу. Примеры включают хлорметокси, бромметокси, дихлорметокси, трихлорметокси, фторметокси, дифторметокси, трифторметокси, хлорфторметокси, дихлорфторметокси, хлордифторметокси, 1-хлорэтокси, 1-бромэтокси, 1-фторэтокси, 2-фторэтокси, 2,2-дифторэтокси, 2,2,2-трифторэтокси, 2-хлор-2-фторэтокси, 2-хлор-2-дифторэтокси, 2,2-дихлор-2-фторэтокси, 2,2,2-трихлорэтокси, пентафторэтокси и 1,1,1-трифторпроп-2-окси.

В контексте данного документа алкилтио относится к группе формулы  $\text{R-S-}$ , где R представляет собой алкил, как определено выше. Если не указано иное, то подразумеваются алкилтиогруппы, где R представляет собой  $\text{C}_1\text{-C}_8$ алкильную группу. Примеры включают метилтио, этилтио, пропилтио, 1-метилэтилтио, бутилтио, 1-метилпропилтио, 2-метилпропилтио, 1,1-диметилэтилтио, пентилтио, 1-метилбутилтио, 2-метилбутилтио, 3-метилбутилтио, 2,2-диметилпропилтио, 1-этилпропилтио, гексилтио, 1,1-диметилпропилтио, 1,2-диметилпропилтио, 1-метилпентилтио, 2-метилпентилтио, 3-метилпентилтио, 4-метилпентилтио, 1,1-диметилбутилтио, 1,2-диметилбутилтио, 1,3-диметилбутилтио, 2,2-диметилбутилтио, 2,3-диметилбутилтио, 3,3-диметилбутилтио, 1-этилбутилтио, 2-этилбутилтио, 1,1,2-триметилпропилтио, 1,2,2-триметилпропилтио, 1-этил-1-метилпропилтио и 1-этил-2-метилпропилтио.

Используемый в данном документе термин "галогеналкилтио" означает алкилтиогруппу, определенную выше, где атомы углерода частично или полностью замещены атомами галогена. Если не указано иное, то подразумеваются галогеналкилтиогруппы, где R представляет собой  $\text{C}_1\text{-C}_8$ алкильную группу. Примеры включают хлорметилтио, бромметилтио, дихлорметилтио, трихлорметилтио, фторметилтио, дифторметилтио, трифторметилтио, хлорфторметилтио, дихлорфторметилтио, хлордифторметилтио, 1-хлорэтилтио, 1-бромэтилтио, 1-фторэтилтио, 2-фторэтилтио, 2,2-дифторэтилтио, 2,2,2-трифторэтилтио, 2-хлор-2-фторэтилтио, 2-хлор-2-дифторэтилтио, 2,2-дихлор-2-фторэтилтио, 2,2,2-трихлорэтилтио, пентафторэтилтио и 1,1,1-трифторпроп-2-илтио.

В контексте данного документа арил, а также производные термины, такие как арилокси, относятся к фенильной, инданильной или нафтильной группе, причем фенил является предпочтительным. Термин "гетероарил", а также производные термины, такие как "гетероарилокси", означают 5- или 6-членное ароматическое кольцо, содержащее один или несколько гетероатомов, а именно N, O или S, при этом такие гетероароматические кольца могут быть конденсированы с другими ароматическими системами. Арильные или гетероарильные заместители могут быть незамещенными или замещенными одним или несколькими заместителями, выбранными из галогена, гидроксигруппы, нитро, циано, формила, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкила, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>алкенила, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>алкинила, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>галогеналкила, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>галогеналкокси, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>ацила, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкилтио, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкилсульфинила, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкилсульфонила, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкоксикарбонила, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>карбамоила, гидроксикарбонила, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкилкарбонила, аминокарбонила, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкиламинокарбонила, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>диалкиламинокарбонила при условии, что заместители являются стерически совместимыми и удовлетворяют требованиям в отношении правил химического связывания и энергии деформации. Предпочтительные заместители включают галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>алкил и C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>галогеналкил.

В контексте данного документа алкилкарбонил относится к алкильной группе, связанной с карбонильной группой. C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>алкилкарбонил и C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>галогеналкилкарбонил относятся к группам, где C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>алкильная группа связана с карбонильной группой (всего группа содержит от 2 до 4 атомов углерода).

В контексте данного документа алкоксикарбонил относится к группе формулы  $\text{—C(=O)OR}$ , где R представляет собой алкил.

В контексте данного документа арилалкил относится к алкильной группе, замещенной арильной группой. C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>арилалкил относится к группе, где общее число атомов углерода в группе составляет от 7 до 10.

В контексте данного документа алкиламино относится к аминогруппе, замещенной одной или двумя алкильными группами, которые могут быть одинаковыми или разными.

Используемый в данном документе термин "галогеналкиламино" означает алкиламиногруппу, где атомы углерода в алкиле частично или полностью замещены атомами галогена.

В контексте данного документа C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкиламинокарбонил относится к группе формулы R<sub>1</sub>NHC(O)-, где R<sub>1</sub> представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкил, и C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>диалкиламинокарбонил относится к группе формулы R<sub>2</sub>NC(O)-, где каждый R независимо представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкил.

В контексте данного документа алкилкарбамил относится к карбамильной группе, замещенной по атому азота алкильной группой.

В контексте данного документа алкилсульфонил относится к группе формулы  $\text{—S(=O)}_2\text{—R}$ , где R представляет собой алкил.

В контексте данного документа карбамил (также называемый карбамоилом и аминокарбонилом)

относится к группе формулы  $\text{H}_2\text{N—C(=O)—}$ .

В контексте данного документа диалкилфосфонил относится к группе формулы  $\text{—P(=O)(OR)}_2$ , где R независимо в каждом случае представляет собой алкил.

В контексте данного документа C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>триалкилсилил относится к группе формулы -SiR<sub>3</sub>, где каждый R независимо представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкильную группу (всего группа содержит от 3 до 18 атомов углерода).

В контексте данного документа Me относится к метильной группе; OMe относится к метоксигруппе; i-Pr относится к изопропильной группе.

Используемый в данном документе термин "галоген", в том числе производные термины, такие как "галоген", означают фтор, хлор, бром и йод.

При использовании в данном документе растения и растительность включают без ограничения проросшие семена, всходящие проростки, растения, развивающиеся из вегетативных черенков, незрелую растительность и сформированную растительность.

Соединения.

В данном документе предусмотрены соединения.

В некоторых вариантах осуществления формулы IA R<sup>1</sup> представляет собой водород, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>алкинил или C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>арилалкил. В некоторых вариантах осуществления формулы IA R<sup>1</sup> представляет собой водород. В некоторых вариантах осуществления формулы IA R<sup>1</sup> представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>алкил (например, метильную группу). В некоторых вариантах осуществления формулы IA R<sup>1</sup> представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>алкинил (например, пропаргильную группу). В некоторых вариантах осуществления фор-

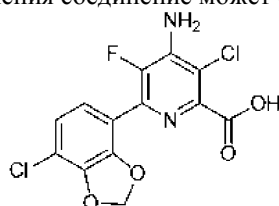
мулы IA R<sup>1</sup> представляет собой C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>арилалкил (например, бензильную группу).

В некоторых вариантах осуществления формулы I и/или формулы IA R<sup>2</sup> представляет собой галоген, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>алкенил или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси. В некоторых вариантах осуществления формулы I и/или формулы IA R<sup>2</sup> представляет собой галоген, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>алкенил или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси. В некоторых вариантах осуществления формулы I и/или формулы IA R<sup>2</sup> представляет собой Cl, OMe, винил или 1-пропенил. В некоторых вариантах осуществления формулы IA R<sup>2</sup> представляет собой Cl. В некоторых вариантах осуществления формулы IA R<sup>2</sup> представляет собой OMe. В некоторых вариантах осуществления формулы IA R<sup>2</sup> представляет собой винил или 1-пропенил.

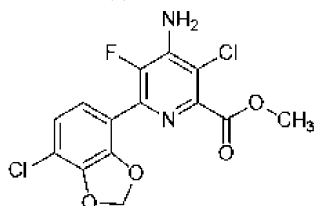
В некоторых вариантах осуществления формулы IA по меньшей мере один из R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> представляет собой водород. В некоторых вариантах осуществления формулы I и/или формулы IA R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> оба представляют собой водород.

В некоторых вариантах осуществления формулы IA R<sup>2</sup> представляет собой Cl, OMe, винил или 1-пропенил; и R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> оба представляют собой водород. В некоторых вариантах осуществления формулы IA R<sup>2</sup> представляет собой Cl и R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> оба представляют собой водород. В некоторых вариантах осуществления формулы IA R<sup>2</sup> представляет собой OMe и R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> оба представляют собой водород. В некоторых вариантах осуществления формулы IA R<sup>2</sup> представляет собой винил или 1-пропенил; и R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> оба представляют собой водород.

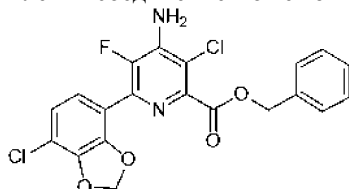
В некоторых вариантах осуществления соединения может быть определено структурой



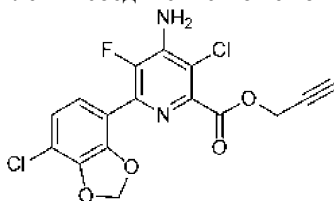
В некоторых вариантах осуществления соединения может быть определено структурой



В некоторых вариантах осуществления соединения может быть определено структурой



В некоторых вариантах осуществления соединения может быть определено структурой



Способы получения соединений.

Иллюстративные процедуры синтеза соединений формулы I и формулы IA представлены ниже.

Как показано на схеме I, 4,5,6-трихлорпиколинат формулы (VII) может быть преобразован в соответствующий сложный изопропиловый эфир формулы (VIII) посредством реакции с изопропиловым спиртом и концентрированной серной кислотой, например, при температуре флегмы в условиях Дина-Старка (реакция d). Сложный изопропиловый эфир формулы (VIII) может быть подвергнут реакции с источником фторид-иона, таким как фторид цезия, в полярном апротонном растворителе, таком как диметилсульфоксид (DMSO), при температуре, такой как 80°C, в условиях Дина-Старка с получением изопропил-4,5,6-трифторпиколината формулы (IX) (реакция e). Изопропил-4,5,6-трифторпиколинат формулы (IX) может быть аминирован источником азота, таким как аммиак, в полярном апротонном растворителе, таком как DMSO, с получением 4-амино-5,6-дифторпиколината формулы (X) (реакция f). Заместитель фтора в положении 6 в 4-амино-5,6-дифторпиколините формулы (X) может быть заменен на заместитель хлора с помощью обработки источником хлорида, таким как хлороводород, например, в диоксане

в реакторе Парра при температуре, такой как 100°C, с получением 4-амино-5-фтор-6-хлор-пиколината формулы (XI) (реакция g). 4-Амино-5-фтор-6-хлорпиколинат формулы (XI) может быть переэтерифицирован в соответствующий сложный метиловый эфир формулы (XII) с помощью реакции с изопропоксидом титана (IV) в метиловом спирте при температуре флегмы (реакция h).

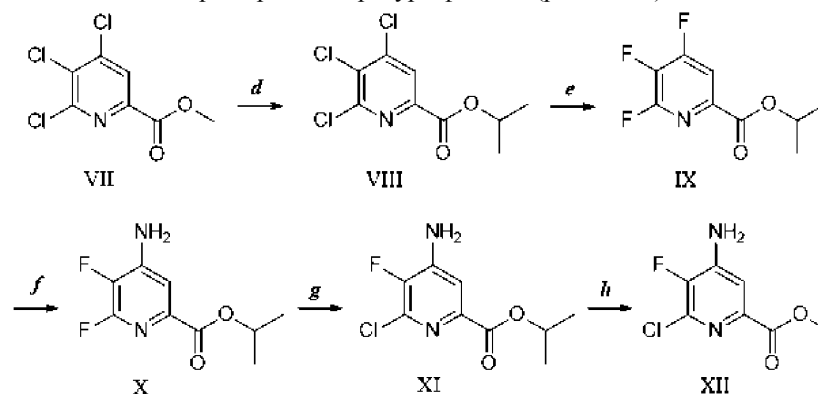


Схема I

Как показано на схеме II, 4-амино-5-фтор-6-хлорпиколинат формулы (XII) может быть преобразован в 3-йод-4-амино-5-фтор-6-хлорпиколинат формулы (XIII) посредством реакции с йодирующими реагентами, такими как йодная кислота и йод, в полярном протонном растворителе, таком как метиловый спирт (реакция b<sub>3</sub>). С помощью сочетания по типу Стилле 3-йод-4-амино-5-фтор-6-хлорпиколинатов формулы (XIII) со станнаном, таким как трибутил(винил)станнан, в присутствии катализатора, такого как бис(трифенилфосфин)-палладий(II)-дихлорид, в инертном растворителе, таком как 1,2-дихлорэтан, при температуре, такой как 120-130°C, например, в микроволновом реакторе получают 3-(замещенные)-4-амино-5-фтор-6-хлорпиколинаты формулы (XIV), где R<sup>2</sup> представляет собой алкил, алкенил, алкинил, галогеналкенил и алкилтио (реакция c<sub>3</sub>). В качестве альтернативы 3-йод-4-амино-5-фтор-6-хлорпиколинаты формулы (XIII) можно обрабатывать карбонатом цезия и каталитическим количеством как йодида меди (I), так и 1,10-фенантролина в присутствии полярного протонного растворителя, такого как метиловый спирт, при температуре, такой как 65°C, с получением 3-(замещенных)-4-амино-5-фтор-6-хлорпиколиновых кислот формулы (XIV), где R<sup>2</sup> представляет собой алкокси или галогеналкокси (реакция i<sub>1</sub>) который может быть этерифицирован до сложных метиловых эфиров, например, путем обработки хлороводородом (газ) и метиловым спиртом при 50°C (реакция j<sub>1</sub>). 3-(замещенные)-4-амино-5-фтор-6-хлорпиколинаты формулы (XIV) могут быть преобразованы в 4-амино-6-замещенные пиколинаты формулы (I-B), где Ag является таким, как определено в данном документе, посредством сочетания по типу Сузуки с бороновой кислотой или сложным эфиром в присутствии основания, такого как фторид калия, и катализатора, такого как бис(трифенилфосфин)-палладий(II)-дихлорид, в полярной протонной смеси растворителей, такой как ацетонитрил-вода, при температуре, такой как 110°C, например, в микроволновом реакторе (реакция a<sub>3</sub>).

В качестве альтернативы 4-амино-5-фтор-6-хлорпиколинаты формулы (XII) могут быть преобразованы в 4-амино-5-фтор-6-замещенные пиколинаты формулы (XV), где Ag является таким, как определено в данном документе, посредством сочетания по типу Сузуки с бороновой кислотой или сложным эфиром в присутствии основания, такого как фторид калия, и катализатора, такого как бис(трифенилфосфин)-палладий(II)-дихлорид, в полярной протонной смеси растворителей, такой как ацетонитрил-вода, при температуре, такой как 110°C, например, в микроволновом реакторе (реакция a<sub>4</sub>). 4-Амино-5-фтор-6-замещенные пиколинаты формулы (XV) могут быть преобразованы в 3-йод-4-амино-5-фтор-6-замещенные пиколинаты формулы (XVI) посредством реакции с йодирующими реагентами, такими как йодная кислота и йод, в полярном протонном растворителе, таком как метиловый спирт (реакция b<sub>4</sub>). С помощью сочетания по типу Стилле 3-йод-4-амино-5-фтор-6-замещенных пиколинатов формулы (XVI) со станнаном, таким как трибутил(винил)станнан, в присутствии катализатора, такого как бис(трифенилфосфин)-палладий(II)-дихлорид, в инертном растворителе, таком как 1,2-дихлорэтан, при температуре, такой как 120-130°C, например, в микроволновом реакторе, получают 3-(замещенные)-4-амино-5-фтор-6-замещенные пиколинаты формулы (I-B), где R<sup>2</sup> представляет собой алкил, алкенил, алкинил, галогеналкенил и алкилтио (реакция c<sub>4</sub>). В качестве альтернативы 3-йод-4-амино-5-фтор-6-хлорпиколинаты формулы (XVI) можно обработать карбонатом цезия и каталитическим количеством как йодида меди (I), так и 1,10-фенантролина в присутствии полярного протонного растворителя, такого как метиловый спирт, при температуре, такой как 65°C, с получением 3-(замещенных)-4-амино-5-фтор-6-хлорпиколиновых кислот формулы (I-B), где R<sup>2</sup> представляет собой алкокси или галогеналкокси (реакция i<sub>2</sub>), который может быть этерифицирован до сложных метиловых эфиров, например, путем обработки хлороводородом (газ) и метиловым спиртом при температуре, такой как 50°C (реакция j<sub>2</sub>).

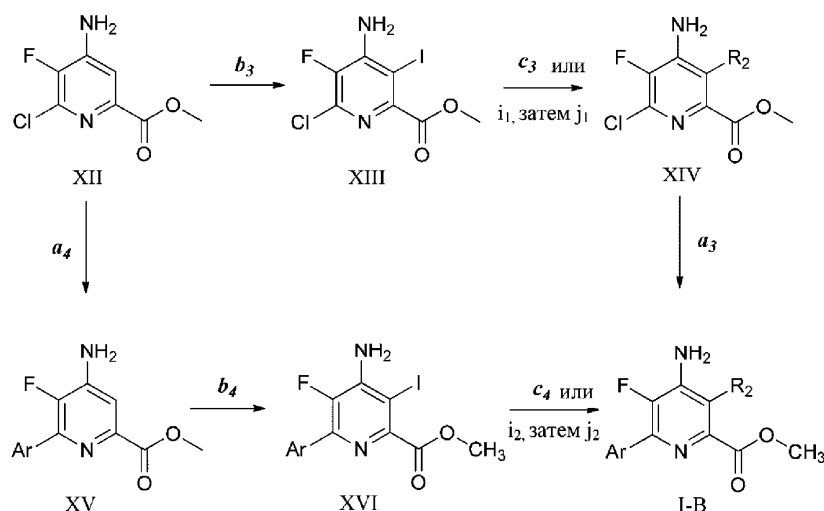


Схема II

Соединения IB, полученные с помощью любого из этих способов, можно выделить обычными способами и очистить с помощью стандартных процедур, таких как перекристаллизация или хроматография. Многие соединения формулы I и/или IA можно получить из соединений формул I-B с применением стандартных способов, хорошо известных из уровня техники.

Другие соединения IA можно получать с применением способов, проиллюстрированных на схеме III. На стадии а схемы III известный 3-бром-6-хлор-2-фторбензальдегид формулы A (Balko, T. William et al., международная публикация № WO 2007/082098, которая включена в данный документ посредством ссылки в ее полном объеме) может быть преобразован в 3-бром-6-хлор-2-метоксибензальдегид формулы B путем замещения нуклеофильного ароматического соединения 2-фторгруппы солью метоксида, такой как метоксид натрия, в растворителе, таком как метанол. На стадии b 3-бром-6-хлор-2-метоксибензальдегид формулы B может быть преобразован в 3-бром-6-хлор-2-гидроксибензальдегид формулы C путем деметилирования 2-метоксигруппы с помощью кислоты Льюиса, такой как трибромид бора, в апротонном растворителе, таком как дихлорметан. На стадии с 3-бром-6-хлор-2-гидроксибензальдегид формулы C может быть преобразован в 3-бром-6-хлорбензол-1,2-диол формулы D посредством реакции Даккина с использованием окисляющего средства, такого как пероксид водорода, и водного раствора основания, такого как гидроксид натрия. На стадии d 3-бром-6-хлорбензол-1,2-диол формулы D может быть преобразован в 4-бром-7-хлорбензо[d][1,3]диоксол формулы E посредством реакции внутримолекулярной циклизации с дигалогенметановым алкилирующим средством, таким как бромхлорметан, и основанием, таким как карбонат цезия, в полярном апротонном растворителе, таком как диметилформамид. На стадии e 2-(7-хлорбензо[d][1,3]диоксол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан формулы F может быть получен из 4-бром-7-хлорбензо[d][1,3]диоксила формулы E посредством реакции обмена галоген/металл с использованием реагента Гриньяра, такого как изопропилмагнийхлорид, в растворителе, таком как тетрагидрофуран, с последующим гашением магнийорганического промежуточного соединения, образованного *in situ*, с помощью борилирующего средства, такого как 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3-диоксолан. На стадии f метил-4-амино-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]диоксол-4-ил)-5-фторпиколилат формулы H может быть получен посредством сочетания по типу Сузуки между 2-(7-хлорбензо[d][1,3]диоксол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксабороланом формулы F и известным метил-4-амино-3,6-дихлор-5-фторпиколилатом формулы G (Fields, Stephen C. et al., Tetrahedron Letters, 51(1), 79-81, 2010) с использованием катализатора палладия(II), такого как бис(трифенилфосфин)палладий(II)-дихлорид, основания, такого как фторид цезия, в смеси растворителей, такой как ацетонитрил и вода. На стадии g метил-4-амино-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]диоксол-4-ил)-5-фторпиколилат формулы H может быть преобразован в 4-амино-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]диоксол-4-ил)-5-фторпиколиновую кислоту формулы I посредством реакции омыления с использованием водного раствора основания, такого как гидроксид натрия, в смеси растворителей, такой как метанол и тетрагидрофуран. На стадии h пиколиновый сложный эфир формулы J может быть получен из 4-амино-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]диоксол-4-ил)-5-фторпиколиновой кислоты посредством реакции алкилирования с использованием алкилирующего средства, такого как пропаргилбромид или бензилбромид, и основания, такого как карбонат калия, в полярном апротонном растворителе, таком как диметилформамид.



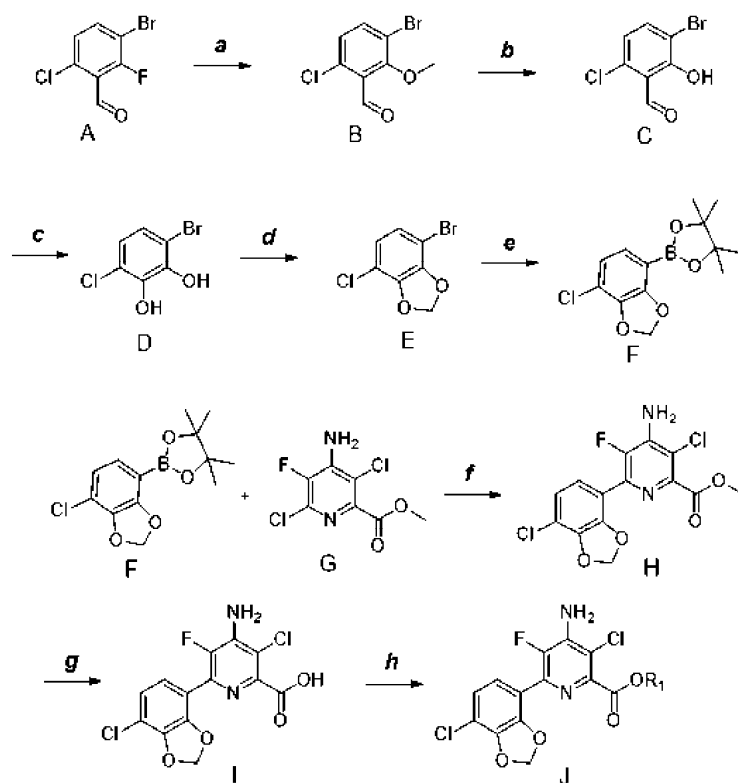


Схема III

## Композиции и способы.

В некоторых вариантах осуществления соединения, предусмотренные в данном документе, применяются в смеси, содержащей гербицидно эффективное количество соединения вместе с по меньшей мере одним приемлемым с точки зрения сельского хозяйства вспомогательным веществом или носителем. Иллюстративные вспомогательные вещества или носители включают те, которые не являются фитотоксичными или существенно фитотоксичными в отношении ценных сельскохозяйственных культур, например, в концентрациях, применяемых при нанесении композиций для селективного контроля сорняков в присутствии сельскохозяйственных культур, и/или не вступают или в значительной степени не вступают в химические реакции с соединениями, предусмотренными в данном документе, или другими ингредиентами композиции. Такие смеси могут быть разработаны для нанесения непосредственно по отношению к сорнякам или местам их произрастания или могут представлять собой концентраты или составы, которые перед нанесением разбавляют дополнительными носителями и вспомогательными веществами. Они могут быть представлены в виде твердых веществ, таких как, например, пылевидные препараты, гранулы, диспергируемые в воде гранулы или смачиваемые порошки, или жидкостей, таких как эмульгируемые концентраты, растворы, эмульсии или суспензии. Также они могут предусматриваться в форме премикса или баковой смеси.

Приемлемые с точки зрения сельского хозяйства вспомогательные вещества и носители, которые являются пригодными в получении гербицидных смесей по настоящему изобретению, широко известны специалистам в данной области. Некоторые из этих вспомогательных веществ включают без ограничения концентрат масляного вспомогательного средства (минеральное масло (85%)+эмульгаторы (15%)); нонилфенолэтоксилат; четвертичную аммониевую соль бензилкоалкилдиметила; смесь нефтяного углеводорода, сложных алкиловых эфиров, органической кислоты и анионного поверхностно-активного вещества; C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>алкилполиглицозид; этоксилат фосфорной кислоты и спирта; этоксилат природного первичного спирта (C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>); блок-сополимер ди-втор-бутилфенол EO-PO; полисилоксан с концевой метильной группой; этоксилат нонилфенола+мочевина-аммониевый нитрат; эмульгированное метилированное масло семян; этоксилат тридецилового спирта (синтетического) (8EO); этоксилат таллового амина (15 EO); PEG(400) диолеат-99.

Жидкие носители, которые можно применять, включают воду и органические растворители. Обычно используемые органические растворители включают без ограничения нефтяные фракции или углеводороды, такие как минеральное масло, ароматические растворители, парафиновые масла и т.п.; растительные масла, такие как соевое масло, рапсовое масло, оливковое масло, касторовое масло, подсолнечное масло, кокосовое масло, кукурузное масло, хлопковое масло, льняное масло, пальмовое масло, арахисовое масло, сафлоровое масло, кунжутное масло, тунговое масло и т.п.; сложные эфиры указанных выше растительных масел; сложные эфиры моноспиртов или двухосновных, трехосновных или других низших полиспиртов (содержащих 4-6-гидроксиды), такие как 2-этилгексилстеарат, н-бутилолеат, изопро-

пилмиристат, диолеат пропиленгликоля, диоктилсукцинат, дибутиладипат, диоктилфталат и т.п.; сложные эфиры моно-, ди- и поликарбоновых кислот и т.п. Конкретные органические растворители включают толуол, ксилол, лигроин, масляное вспомогательное средство, ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон, трихлорэтилен, перхлорэтилен, этилацетат, амилацетат, бутилацетат, монометиловый эфир пропиленгликоля и монометиловый эфир диэтиленгликоля, метиловый спирт, этиловый спирт, изопропиловый спирт, амиловый спирт, этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, N-метил-2-пирролидинон, N,N-диметилалкаламида, диметилсульфоксид, жидкие удобрения и т.п. В некоторых вариантах осуществления вода является носителем для разбавления концентратов.

Подходящие твердые носители включают тальк, пиррофиллитовую глину, диоксид кремния, аттапульгитовую глину, каолиновую глину, кизельгур, мел, диатомовую землю, известь, карбонат кальция, бентонитовую глину, фуллерову землю, шелуху семян хлопчатника, пшеничную муку, соевую муку, пемзу, древесную муку, муку из ореховой скорлупы, лигнин и т.п.

В некоторых вариантах осуществления в композициях по настоящему изобретению используют одно или несколько поверхностно-активных средств. Такие поверхностно-активные средства в некоторых вариантах осуществления используются как в твердых, так и в жидких композициях, например в тех, которые предназначены для разбавления носителем перед нанесением. Поверхностно-активные средства могут быть анионными, катионными или неионогенными по природе и могут использоваться в качестве эмульгирующих средств, смачивающих средств, суспендирующих средств или для других целей. Поверхностно-активные вещества, обычно применяемые в области получения составов и которые также можно применять в составах по настоящему изобретению, описаны, среди прочего, в McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1998, and in Encyclopedia of Surfactants, vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81. Типичные поверхностно-активные средства включают соли алкилсульфатов, такие как лаурилсульфат диэтаноламмония; соли алкиларилсульфонатов, такие как додецилбензолсульфонат кальция; продукты присоединения алкиленоксидов и алкилфенолов, такие как этоксилат нонилфенола-С<sub>18</sub>; продукты присоединения алкиленоксидов и спиртов, такие как этоксилат тридецилового спирта-С<sub>16</sub>; мыла, такие как стеарат натрия; соли алкилнафталинсульфонатов, такие как дибутилнафталинсульфонат натрия; диалкиловые сложные эфиры солей сульфосукцината, такие как ди-(2-этилгексил)-сульфосукцинат натрия; сложные эфиры сорбита, такие как олеат сорбита; четвертичные амины, такие как хлорид лаурилтриметиламмония; полиэтиленгликолевые сложные эфиры жирных кислот, такие как стеарат полиэтиленгликоля; блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида; соли сложных эфиров моно- и диалкилфосфатов; растительные масла или масла из семян, такие как соевое масло, рапсовое/каноловое масло, оливковое масло, касторовое масло, подсолнечное масло, кокосовое масло, кукурузное масло, хлопковое масло, льняное масло, пальмовое масло, арахисовое масло, сафлоровое масло, кунжутное масло, тунговое масло и т.п.; а также сложные эфиры вышеуказанных растительных масел, например метиловые сложные эфиры.

Часто некоторые из этих материалов, такие как растительные масла или масла из семян и их сложные эфиры, можно использовать взаимозаменяемо в качестве сельскохозяйственного вспомогательного вещества, в качестве жидкого носителя или в качестве поверхностно-активного средства.

Другие вспомогательные вещества, обычно применяемые в сельскохозяйственных композициях, включают средства, улучшающие совместимость, противопениватели, связывающие средства, нейтрализующие средства и буферы, ингибиторы коррозии, красители, отдушки, средства, улучшающие распределение, добавки, улучшающие проникновение, средства, способствующие слипанию, диспергирующие средства, загустители, средства, снижающие температуру замерзания, антимикробные средства и т.п. Концентрация активных ингредиентов в гербицидных композициях по настоящему изобретению, как правило, составляет от приблизительно 0,001 процента по весу до приблизительно 98 процентов по весу. Часто применяют концентрации от приблизительно 0,01 процента по весу до приблизительно 90 процентов по весу. В композициях, разработанных для применения в качестве концентратов, активный ингредиент, как правило, присутствует в концентрации от приблизительно 5 процентов по весу до приблизительно 98 процентов по весу, предпочтительно от приблизительно 10 процентов по весу до приблизительно 90 процентов по весу. Перед нанесением такие композиции, как правило, разбавляют инертным носителем, таким как вода. Разбавленные композиции, обычно применяемые в отношении сорняков или мест произрастания сорняков, как правило, содержат от приблизительно 0,0001 процента по весу до приблизительно 1 процента по весу активного ингредиента и предпочтительно содержат от приблизительно 0,001 процента по весу до приблизительно 0,05 процента по весу.

Композиции по настоящему изобретению можно наносить по отношению к сорнякам или местам их произрастания посредством применения традиционных наземных или авиационных опылителей, опрыскивателей и разбрасывателей гранул путем добавления к оросительной или паводковой воде и с помощью других традиционных средств, известных специалистам в данной области.

В некоторых вариантах осуществления соединения и композиции, описанные в данном документе, применяются в качестве послевсходового нанесения, предвсходового нанесения, нанесения в воде в отношении затопленных рисовых полей или водоемов (например, прудов, озер и потоков) или контактного нанесения.

В некоторых вариантах осуществления соединения и композиции, предусмотренные в данном документе, применяют для контроля сорняков в сельскохозяйственных культурах, включая без ограничения растение цитруса, яблоню, каучук, масличную пальму, лесное хозяйство, рис с посевом семян в грунт, с посевом семян в воду и рассадный рис, пшеницу, ячмень, овес, рожь, сорго, кукурузу/маис, на пастбищах, лугах, выгонах, земле под паром, газоне, в древесных и виноградных садах, водных средах или пропашных культурах, а также несельскохозяйственных установках, например, для контроля растительности в промышленных зонах (IVM) или полосах землеотвода. В некоторых вариантах осуществления соединения и композиции применяют для контроля древесных растений, широколиственных и злаковых сорняков или осок.

В некоторых вариантах осуществления соединения и композиции, предусмотренные в данном документе, применяют для контроля нежелательной растительности в рисе. В некоторых вариантах осуществления нежелательная растительность представляет собой *Brachiaria platyphylla* (Groseb.) Nash (ветвянка широколистная, BRAPP), *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop. (росичка кроваво-красная, DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (L.) P. Beauv. (ежовник обыкновенный, ECHCG), *Echinochloa colonum* (L.) LINK (ежовник крестьянский, ECHCO), *Echinochloa oryzoides* (Ard.) Fritsch (ежовник рисовидный, ECHOR), *Echinochloa oryzicola* (Vasinger) Vasinger (ежовник бородчатый, ECHPH), *Ischaemum rugosum* Salisb. (исхемум, ISCRU), *Leptochloa chinensis* (L.) Nees (тонкоколосник китайский, LEFCH), *Leptochloa fascicularis* (Lam.) Gray (тонкоколосник пучковатый, LEFFA), *Leptochloa panicoides* (Presl.) Hitchc. (тонкоколосник амазонский, LEFPA), *Panicum dichotomiflorum* (L.) Michx. (просо раздвоенноцветковое, PANDI), *Paspalum dilatatum* Poir. (гречка расширенная, PASDI), *Cyperus difformis* L. (сыть разнородная, CYPDI), *Cyperus esculentus* L. (сыть съедобная, CYPES), *Cyperus iria* L. (сыть ирия, CYPPI), *Cyperus rotundus* L. (сыть круглая, CYPRO), виды *Eleocharis* (ELOSS), *Fimbristylis miliacea* (L.) Vahl (фимбристилис, FIMMI), *Schoenoplectus juncoides* Roxb. (японский камыш, SCPJU), *Schoenoplectus maritimus* L. (клубнекамыш морской, SCPMA), *Schoenoplectus mucronatus* L. (схеноплект остроконечный, SCPMU), виды *Aeschynomene*, (вид бобовых, AESSS), *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb. (альтернантера филоксероидная, ALRPH), *Alisma plantago-aquatica* L. (частуха обыкновенная, ALSPA), виды *Amaranthus*, (разновидности щирицы и амаранты, AMASS), *Ammannia coccinea* Rottb. (аммания пурпурная, AMMCO), *Eclipta alba* (L.) Hassk. (эклипта белая, ECLAL), *Heteranthera limosa* (Sw.) Willd./Vahl (гетерантера илистая, HETLI), *Heteranthera reniformis* R. & P. (гетерантера почковидная, HETRE), *Ipomoea hederacea* (L.) Jacq. (ипомея плющевидная, IPOHE), *Lindernia dubia* (L.) Pennell (линдерния сомнительная, LIDDU), *Monochoria korsakowii* Regel & Maack (монохория, MOOKA), *Monochoria vaginalis* (Burm. f.) C. Presl ex Kuhth (монохория, MOOVA), *Murdannia nudiflora* (L.) Brenan (мурданния узлоцветковая, MUDNU), *Polygonum pensylvanicum* L. (горец пенсильванский, POLPY), *Polygonum persicaria* L. (горец почечуйный, POLPE), *Polygonum hydropiperoides* Michx. (горец перечный, POLHP), *Rotala indica* (Willd.) Koehne (ротала индийская, ROTIN), виды *Sagittaria* (стрелолист, SAGSS), *Sesbania exaltata* (Raf.) Cory/Rydb. Ex Hill (сесбания рослая, SEBEX) или *Sphenoclea zeylanica* Gaertn. (сфеноклея цейлонская, SPDZE).

В некоторых вариантах осуществления соединения и композиции, предусмотренные в данном документе, применяют для контроля нежелательной растительности в зерновых культурах. В некоторых вариантах осуществления нежелательная растительность представляет собой *Alopecurus myosuroides* Huds. (лисохвост мышехвостниковидный, ALOMY), *Apera spica-venti* (L.) Beauv. (метлица обыкновенная, APESV), *Avena fatua* L. (овес пустой, AVEFA), *Bromus tectorum* L. (костер кровельный, BROTE), *Lolium multiflorum* Lam. (плевел многоцветковый, LOLMU), *Phalaris minor* Retz. (канареечник малый, PHAMI), *Poa annua* L. (мятлик однолетний, POAAN), *Setaria pumila* (Poir.) Roemer & J.A. Schultes (щетинник низкий, SETLU), *Setaria viridis* (L.) Beauv. (щетинник зеленый, SETVI), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (бодяк полевой, CIRAR), *Galium aparine* L. (подмаренник цепкий, GALAP), *Kochia scoparia* (L.) Schrad. (кохия, KCHSC), *Lamium purpureum* L. (яснотка пурпурная, LAMPU), *Matricaria recutita* L. (ромашка аптечная, MATCH), *Matricaria matricarioides* (Less.) Porter (ромашка пахучая, MATMT), *Papaver rhoeas* L. (мак самосейка, PAPRH), *Polygonum convolvulus* L. (горец вьюнковый, POLCO), *Salsola tragus* L. (солянка русская, SASKR), *Stellaria media* (L.) Vill. (звездчатка средняя, STEME), *Veronica persica* Poir. (вероника персидская, VERPE), *Viola arvensis* Murr. (фиалка полевая, VIOAR) или *Viola tricolor* L. (фиалка трехцветная, VIOTR).

В некоторых вариантах осуществления соединения и композиции, предусмотренные в данном документе, применяют для контроля нежелательной растительности на выгоне и пастбище. В определенных вариантах осуществления нежелательная растительность представляет собой *Ambrosia artemisiifolia* L. (амброзия полыннолистная, AMBEL), *Cassia obtusifolia* (сенна туполистная, CASOB), *Centaurea maculosa* auct. non Lam. (василек пятнистый, CENMA), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (бодяк полевой, CIRAR), *Convolvulus arvensis* L. (вьюнок полевой, CONAR), *Euphorbia esula* L. (молочай острый, EPHEs), *Lactuca serriola* L./Torn. (латук дикий, LACSE), *Plantago lanceolata* L. (подорожник ланцетолистный, PLALA), *Rumex obtusifolius* L. (щавель туполистный, RUMOB), *Sida spinosa* L. (грудинка колючая, SIDSP), *Sinapis arvensis* L. (горчица полевая, SINAR), *Sonchus arvensis* L. (осот полевой, SONAR), виды *Solidago* (золотарник, SOOSS), *Taraxacum officinale* G.H. Weber ex Wiggers (одуванчик обыкновенный, TAROF), *Trifolium repens* L. (клевер ползучий, TRFRE) или *Urtica dioica* L. (крапива двудомная, URTDI).

В некоторых вариантах осуществления соединения и композиции, предусмотренные в данном документе, применяют для контроля нежелательной растительности, которая встречается в пропашных культурах. В некоторых вариантах осуществления нежелательная растительность представляет собой *Alopecurus myosuroides* Huds. (лисохвост мышехвостниковидный, ALOMY), *Avena fatua* L. (овес пустой, AVEFA), *Brachiaria platyphylla* (Groseb.) Nash (ветвянка широколистная, BRAPP), *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop. (росичка кроваво-красная, DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (L.) P. Beauv. (ежовник обыкновенный, ECHCG), *Echinochloa colonum* (L.) Link (ежовник крестьянский, ECHCO), *Lolium multiflorum* Lam. (плевел многоцветковый, LOLMU), *Panicum dichotomiflorum* Michx. (просо раздвоенноцветковое, PANDI), *Panicum miliaceum* L. (просо обыкновенное, PANMI), *Setaria faberi* Herrm. (щетинник Фабера, SETFA), *Setaria viridis* (L.) Beauv. (щетинник зеленый, SETVI), *Sorghum halepense* (L.) Pers. (сорго алеппское, SORHA), *Sorghum bicolor* (L.) Moench ssp. *Arundinaceum* (сорго травянистое, SORVU), *Cyperus esculentus* L. (сыть съедобная, CYPES), *Cyperus rotundus* L. (сыть круглая, CYPRO), *Abutilon theophrasti* Medik. (канатник Теофраста, ABUTH), виды *Amaranthus* (разновидности щирицы и амаранты, AMASS), *Ambrosia artemisiifolia* L. (амброзия полыннолистная, AMBEL), *Ambrosia psilostachya* DC. (амброзия голометельчатая, AMBPS), *Ambrosia trifida* L. (амброзия трехраздельная, AMBTR), *Asclepias syriaca* L. (ваточник сирийский, ASCSY), *Chenopodium album* L. (марь белая, CHEAL), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (бодяк полевой, CIRAR), *Commelina benghalensis* L. (коммелина бенгальская, COMBE), *Datura stramonium* L. (дурман обыкновенный, DATST), *Daucus carota* L. (морковь дикая, DAUCA), *Euphorbia heterophylla* L. (молочай разнолистный, EPFFIL), *Erigeron bonariensis* L. (мелколепестник буэносайресский, ERIBO), *Erigeron canadensis* L. (мелколепестник канадский, ERICA), *Helianthus annuus* L. (подсолнечник однолетний, HELAN), *Jacquemontia tamnifolia* (L.) Griseb. (джакемонтия тамнифолия, IAQTA), *Ipomoea hederacea* (L.) Jacq. (ипомея плющевидная, IPOUE), *Ipomoea lacunosa* L. (ипомея ямчатая, IPOLA), *Lactuca serriola* L./Torn. (латук дикий, LACSE), *Portulaca oleracea* L. (портулак огородный, POROL), *Sida spinosa* L. (грудинка колючая, SIDSP), *Sinapis arvensis* L. (горчица полевая, SINAR), *Solanum ptychanthum* Dunal (паслен черный восточный, SOLPT) или *Xanthium strumarium* L. (дурнишник обыкновенный, XANST).

В некоторых вариантах осуществления нормы нанесения, составляющие от приблизительно 1 грамм/гектар (г/га) до приблизительно 4000 г/га, используются в послеуборочных операциях. В некоторых вариантах осуществления нормы, составляющие от приблизительно 1 г/га до приблизительно 4000 г/га, используются в предуборочных операциях.

Соединения, композиции и способы, описанные в данном документе, применяются для контроля нежелательной растительности в сельскохозяйственных культурах, выносливых в отношении глифосата, выносливых в отношении глюфосината, выносливых в отношении дикамбы, выносливых в отношении феноксиауксина, выносливых в отношении пиридилоксиауксина, выносливых в отношении арилоксибензоксипропионата, выносливых в отношении ингибитора ацетил-СоА-карбоксилазы (АССазы), выносливых в отношении имидазолинона, выносливых в отношении ингибитора ацетолактатсинтазы (ALS), выносливых в отношении ингибитора 4-гидроксифенилпируватдиоксигеназы (HPPD), выносливых в отношении ингибитора протопорфириногенаоксидазы (PPO), выносливых в отношении триазина и выносливых в отношении бромоксинила (таких как без ограничения соя, хлопчатник, канола/масличный рапс, рис, злаковые культуры, кукуруза, газонная трава и т.д.), например, в сочетании с глифосатом, глюфосинатом, дикамбой, феноксиауксинами, пиридилоксиауксинами, арилоксибензоксипропионатами, ингибиторами АССазы, имидазолинонами, ингибиторами ALS, ингибиторами HPPD, ингибиторами PPO, триазинами и бромоксином. Композиции и способы можно применять при осуществлении контроля нежелательной растительности в сельскохозяйственных культурах, обладающих множественными или пакетированными признаками, которые придают выносливость по отношению ко многим химическим веществам и/или ингибиторам с несколькими механизмами действия.

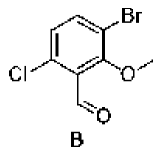
Соединения и композиции, предусмотренные в данном документе, также можно применять для контроля устойчивых или выносливых по отношению к гербицидам сорняков. Иллюстративные устойчивые или выносливые сорняки включают без ограничения биотипы, устойчивые или выносливые по отношению к ингибиторам ацетолактатсинтазы (ALS), ингибиторам фотосистемы II, ингибиторам ацетил-СоА-карбоксилазы (АССазы), синтетическим ауксинам, ингибиторам фотосистемы I, ингибиторам синтазы 5-енолпирувилшикимат-3-фосфата (EPSP), ингибиторам сборки микротрубочек, ингибиторам синтеза липидов, ингибиторам протопорфириногенаоксидазы (PPO), ингибиторам биосинтеза каротиноидов, ингибиторам жирных кислот с очень длинной цепью (VLCFA), ингибиторам фитоендесатуразы (PDS), ингибиторам глутаминсинтазы, ингибиторам 4-гидроксифенилпируватдиоксигеназы (HPPD), ингибиторам митоза, ингибиторам биосинтеза целлюлозы, гербицидам с несколькими механизмами действия, таким как квинклолак, и к неклассифицированным гербицидам, таким как ариламинопропионовые кислоты, дифензокват, эндотал и мышьякорганические соединения. Иллюстративные устойчивые или выносливые сорняки включают без ограничения биотипы, обладающие устойчивостью или выносливостью по отношению к нескольким гербицидам, нескольким классам химических веществ и гербицидов с несколькими механизмами действия.

Описанные варианты осуществления и следующие примеры предназначены только для иллюстративных целей и не должны ограничивать объем формулы изобретения. Другие модификации, примене-

ния или комбинации в отношении композиций, описанных в данном документе, будут очевидны для специалиста средней квалификации в данной области без отступления от сути и объема заявленного объекта изобретения.

Синтез соединений формулы I.

Получение соединений 1, 1A, 1B и 1C. Процедуры синтеза с получением соединений 1 1A, 1B и 1C осуществляли, как подробно описано ниже.

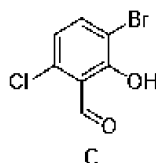


К 3-бром-6-хлор-2-фторбензальдегиду А (10 г, 42,1 ммоль) (Balko, T. William et al., международная публикация № WO 2007/082098, которая включена в данный документ посредством ссылки в ее полном объеме) добавляли 0,5 М метоксид натрия (93 мл, 46,3 ммоль). Реакционную смесь нагревали при 80°C в течение 5 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры в течение ночи. Метанол удаляли под вакуумом и взвесь повторно растворяли в этилацетате и промывали дважды водой и один раз соевым раствором. Органический слой высушивали над сульфатом натрия, фильтровали и концентрировали с получением указанного в заголовке соединения (9,61 г, выход 90%) в виде желтого твердого вещества.

Мр=73-77°C;

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 10,41 (s, 1H), 7,68 (d, J=8,6 Гц, 1H), 7,15 (d, J=8,6 Гц, 1H), 3,94 (s, 3H);

EIMS масса/заряд 250.

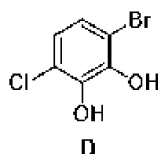


К 3-бром-6-хлор-2-метоксибензальдегиду В (2,13 г, 8,54 ммоль) в дихлорметане (34 мл) при -40°C добавляли 1 н. трибромид бора (17 мл, 17,00 ммоль) в течение 10 мин. Через 1,5 ч реакцию гасили посредством приблизительно 10 мл ацетонитрила и воды и перемешивали в течение 10 мин. Затем добавляли воду (50 мл) и двухфазный раствор перемешивали в течение 1 ч. Органический слой промывали соевым раствором, а затем фильтровали через фазоразделитель и концентрировали с получением указанного в заголовке соединения (1,97 г, выход 93%) в виде желтого твердого вещества.

Мр=97-106°C;

<sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, Хлороформ-d) δ 12,57 (s, 1H), 10,37 (s, 1H), 7,69 (dd, J=8,4, 0,5 Гц, 1H), 6,90 (d, J=8,5 Гц, 1H);

EIMS масса/заряд 236.

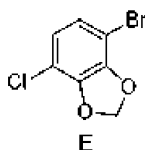


Во флакон объемом 25 мл загружали 3-бром-6-хлор-2-гидроксибензальдегид С (502 мг, 2,13 ммоль) и добавляли 1 н. гидроксид натрия (2,24 мл, 2,24 ммоль). Твердую суспензию нагревали при 50°C в течение 5 мин. Во флакон, содержащий воду (3,4 мл), добавляли 25 вес. % пероксида водорода (0,34 мл, 2,77 ммоль). Раствор пероксида водорода добавляли к нагреваемой суспензии. Реакционную смесь нагревали еще 1 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и подкисляли с помощью 2 н. HCl. Раствор экстрагировали этилацетатом (дважды), высушивали органические слои над сульфатом натрия, фильтровали и концентрировали с получением указанного в заголовке соединения (484 мг, выход 97%) в виде коричневого липкого твердого вещества.

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,01 (dd, J=8,8, 0,4 Гц, 1H), 6,83 (dd, J=8,8, 0,4 Гц, 1H), 5,67 (s, 2H);

<sup>13</sup>C ЯМР (101 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 141,70, 140,51, 123,56, 121,50, 119,45, 107,72;

EIMS масса/заряд 224.



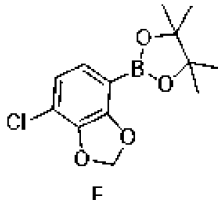
Во флакон для микроволновой реакции загружали карбонат цезия (840 мг, 2,58 ммоль) с последующим добавлением 3-бром-6-хлорбензол-1,2-диола D (480 мг, 2,15 ммоль) в DMF (5,4 мл) и бромхлорметана (0,168 мл, 2,58 ммоль) посредством шприца. Реакционную смесь нагревали в микроволновом реакторе при 60°C в течение 2 ч. Затем реакционную смесь разбавляли этилацетатом и промывали водой.

Водный слой экстрагировали этилацетатом. Органические слои промывали водой и соевым раствором. Объединенные органические слои высушивали над сульфатом натрия, фильтровали и концентрировали, затем высушивали под вакуумом с получением указанного в заголовке соединения (416 мг, выход 78%) в виде коричневого твердого вещества.

Мр=92-97°C;

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6,92 (d, J=8,9 Гц, 1H), 6,74 (d, J=8,9 Гц, 1H), 6,11 (s, 2H);

EIMS масса/заряд 235.

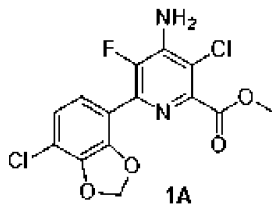


4-Бром-7-хлорбензо[d][1,3]диоксол Е (3,26 г, 13,6 ммоль) перемешивали в THF (67 мл). Раствор охлаждали до 0°C. Добавляли изопропилмагнийхлорид (8,82 мл, 17,6 ммоль) (2 М,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) посредством шприца в течение ~10 мин. Смесь перемешивали при 0°C. Через 5 ч добавляли по каплям 2-изопропокси-4,4,5,5-тетраметил-1,3-диоксолан (3,72 мл, 17,6 ммоль) посредством шприца в течение ~5 мин. Смесь перемешивали и обеспечивали нагревание до комнатной температуры. Через 22 ч смесь выливали в насыщенный  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (50 мл). Смесь экстрагировали с помощью  $\text{EtOAc}$  (200 мл). Экстракт промывали соевым раствором (50 мл), высушивали над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , фильтровали и концентрировали с получением указанного в заголовке соединения (3,96 г, выход 98%) в виде светло-желтого твердого вещества.

Мр=116-118°C;

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, Хлороформ-d)  $\delta$  7,15 (d, J=8,4 Гц, 1H), 6,82 (d, J=8,4 Гц, 1H), 6,09 (s, 2H), 1,35 (s, 12H);

EIMS масса/заряд 282.



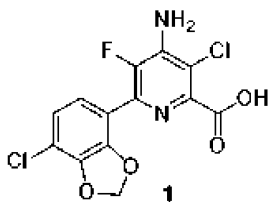
К продуваемому азотом раствору 2-(7-хлорбензо[d][1,3]диоксол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолана F (17,73 г, 62,8 ммоль), метил-4-амино-3,6-дихлор-5-фторпиколината G (10 г, 41,8 ммоль) (Fields, Stephen C. et al., *Tetrahedron Letters*, 51(1), 79-81, 2010, который включен в данный документ посредством ссылки в его полном объеме) и фторида цезия (19,07 г, 126 ммоль) в  $\text{CH}_3\text{CN}$  (76 мл) и воде (20 мл) добавляли  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (2,94 г, 4,18 ммоль). Смесь продували  $\text{N}_2$  в течение 10 мин до растворения твердых веществ, а затем нагревали с обратным холодильником в течение 4 ч. После охлаждения смеси до комнатной температуры продукт кристаллизовали. Смесь фильтровали и твердое вещество промывали ацетонитрилом. Фильтрат концентрировали для удаления большей части ацетонитрила, разбавляли водой и экстрагировали этилацетатом. Экстракты этилацетата объединяли, промывали с помощью солевого раствора, высушивали над  $\text{MgSO}_4$  и концентрировали при пониженном давлении с получением оранжевого твердого вещества. К этому твердому веществу добавляли ацетон. Эту смесь фильтровали и твердое вещество промывали эфиром и объединяли с 1-м сбором с получением указанного в заголовке соединения (13 г, выход 85%) в виде желтого твердого вещества.

Мр=198-200°C;

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, Хлороформ-d)  $\delta$  7,10 (dd, J=8,7, 0,6 Гц, 1H), 6,95 (d, J=8,7 Гц, 1H), 6,10 (s, 2H), 4,91 (s, 2H), 3,98 (s, 3H);

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -137,59;

ESIMS масса/заряд 360  $[(\text{M}+\text{H})^+]$ .



К метил-4-амино-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]диоксол-4-ил)-5-фторпиколинату 1A (158 мг, 0,440 ммоль) в метаноле (2,20 мл) добавляли 2 н. гидроксид натрия (440 мкл, 0,88 ммоль). Реакционную смесь подкисляли 2 н.  $\text{HCl}$  и метанол продували потоком азота.

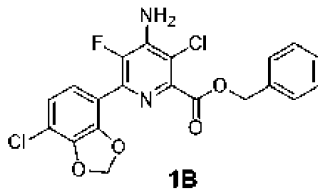
Твердое вещество фильтровали под вакуумом, ополаскивали водой и высушивали в вакуумной печи с получением указанного в заголовке соединения (137 мг, выход 88%) в виде белого твердого вещества.

Мр=200-200°C;

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  13,62 (s, 1H), 7,06 (s, 2H), 6,95 (s, 2H), 6,20 (s, 2H);

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  -137,72;

ESIMS масса/заряд 345 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).



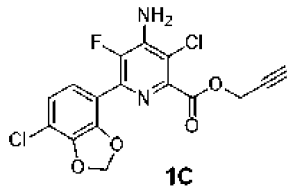
К 4-амино-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]диоксол-4-ил)-5-фторпиколиновой кислоте 1 (102 мг, 0,296 ммоль) и карбонату калия (56 мг, 0,405 ммоль) в DMF (0,985 мл) добавляли бензилбромид (0,042 мл, 0,355 ммоль) и реакционную смесь нагревали при 60°C в течение 4 ч. Реакционную смесь непосредственно загружали в целитовый картридж с ацетонитрилом и высушивали в вакуумной печи в течение ночи. Неочищенный продукт очищали с помощью препаративной HPLC с обращенной фазой (градиент ацетонитрил/вода) с получением указанного в заголовке соединения (89 мг, выход 69%) в виде белого твердого вещества.

Мр=155-157°C;

$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,49-7,43 (m, 2H), 7,42-7,33 (m, 3H), 7,12 (d, J=8,7 Гц, 1H), 6,94 (d, J=8,7 Гц, 1H), 6,09 (s, 2H), 5,43 (s, 2H), 4,88 (s, 2H);

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -137,76;

ESIMS масса/заряд 435 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).



К 4-амино-3-хлор-6-(7-хлорбензо[d][1,3]диоксол-4-ил)-5-фторпиколиновой кислоте 1 (105 мг, 0,304 ммоль) и карбонату калия (75 мг, 0,543 ммоль) в DMF (0,985 мл) добавляли 3-бромпроп-1-ин (0,039 мл, 0,365 ммоль) и реакционную смесь нагревали при 60°C. Реакционную смесь непосредственно загружали в целитовый картридж с ацетонитрилом и высушивали в вакуумной печи в течение ночи. Неочищенный продукт очищали с помощью препаративной HPLC с обращенной фазой (градиент ацетонитрил/вода) с получением указанного в заголовке соединения (63 мг, выход 54%) в виде бежевого твердого вещества.

Мр=163-168°C;

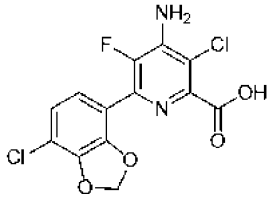
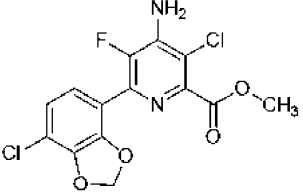
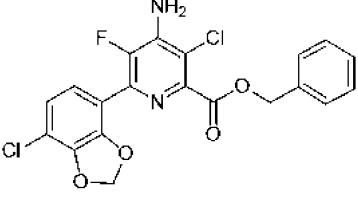
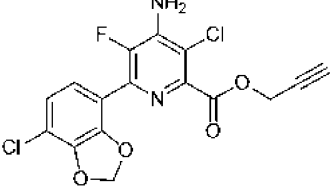
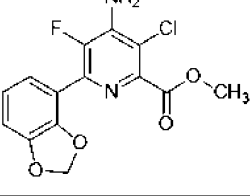
$^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,12 (d, J=8,6 Гц, 1H), 6,95 (d, J=8,7 Гц, 1H), 6,10 (s, 2H), 4,97 (d, J=2,5 Гц, 2H), 4,92 (s, 2H), 2,53 (t, J=2,5 Гц, 1H);

$^{19}\text{F}$  ЯМР (376 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  -137,10;

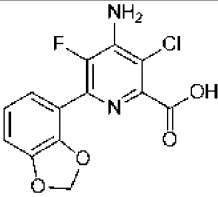
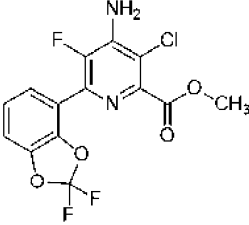
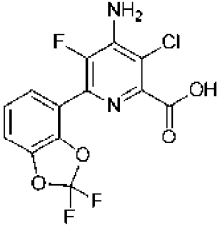
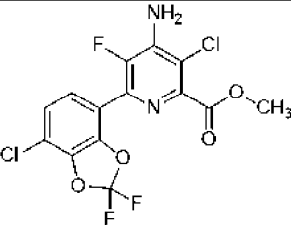
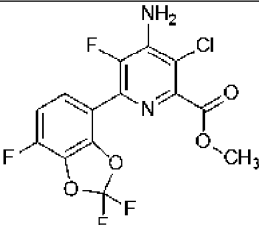
ESIMS масса/заряд 383 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

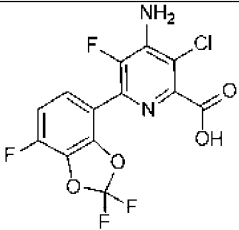
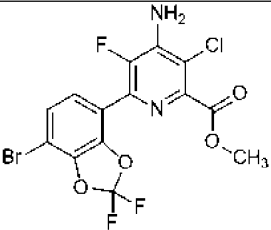
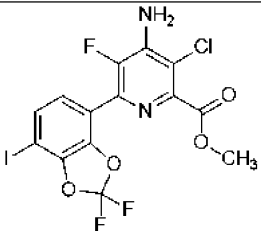
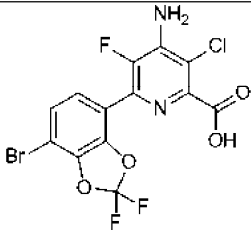
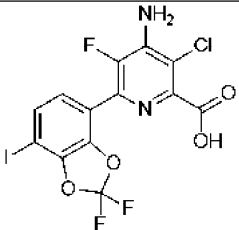
Соединения 2-15 получали, как описано в патенте США № 9149038, который включен в данный документ посредством ссылки в ее полном объеме.

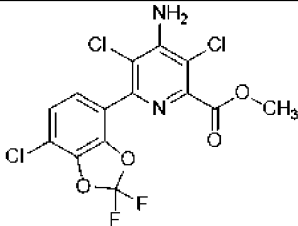
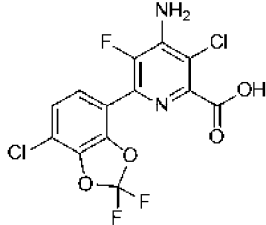
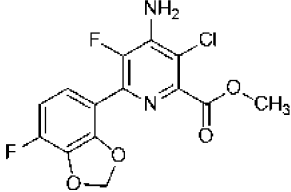
Структура соединений 1-15 показана в таблице ниже.

| Соединение № | Структура                                                                           |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 1            |   |
| 1A           |    |
| 1B           |   |
| 1C           |  |
| 2            |  |



|   |                                                                                      |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 3 |     |
| 4 |    |
| 5 |    |
| 6 |   |
| 7 |  |

|    |                                                                                      |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 8  |    |
| 9  |    |
| 10 |    |
| 11 |   |
| 12 |  |

|    |                                                                                    |
|----|------------------------------------------------------------------------------------|
| 13 |  |
| 14 |  |
| 15 |  |

### Примеры

Пример. Оценка гербицидной активности.

Тест после появления всходов: семена или орешки требуемых видов тестируемых растений высаживали в смесь для посадки Sun Gro Metro-Mix® 360, которая, как правило, характеризуется значением pH, составляющим от 6,0 до 6,8, и содержанием органического вещества, составляющим приблизительно 30%, в пластиковые горшки с площадью поверхности, составляющей 64 см<sup>2</sup>. При необходимости обеспечения хорошего прорастания и здоровых растений применяли обработку фунгицидом и/или другую химическую или физическую обработку. Растения выращивали в течение 7-21 д. в теплице с фотопериодом примерно 15 ч, который поддерживали при приблизительно 23-29°C в течение дня и 22-28°C в течение ночи. Регулярно добавляли питательные вещества и воду и при необходимости обеспечивали дополнительное освещение с помощью потолочных металлогалогенных 1000-ваттных ламп. Растения использовали для тестирования, когда они достигали первой или второй стадии настоящего листа.

Взвешенное количество, определенное по наиболее высокой норме внесения, подлежащей тестированию, каждого тестируемого соединения помещали в стеклянный сосуд объемом 25 мл и растворяли в 4 мл смеси 97:3 об./об. ацетона и DMSO с получением концентрированных исходных растворов. Если тестируемое соединение не растворялось легко, то смесь нагревали и/или подвергали воздействию ультразвука. Полученные концентрированные исходные растворы разбавляли 20 мл водной смеси, содержащей ацетон, воду, изопропиловый спирт, DMSO, концентрат масляного вспомогательного средства Atplus 411F и поверхностно-активного вещества Triton® X-155 в соотношении 48,5:39:10:1,5:1,0:0,02 об./об. с получением растворов для опрыскивания, содержащих самую высокую норму нанесения. Дополнительные нормы нанесения получали посредством последовательного разбавления 12 мл высокоскоростного раствора в растворе, содержащем 2 мл смеси 97:3 об./об. ацетона и DMSO и 10 мл водной смеси, содержащей ацетон, воду, изопропиловый спирт, DMSO, концентрат масляного вспомогательного средства Atplus 411F и поверхностно-активное вещество Triton X-155 в соотношении 48,5:39:10:1,5:1,0:0,02 об./об. с получением скоростей 1/2X, 1/4X, 1/8X и 1/16X от высокой скорости. Требуемые количества соединений основаны на 12 мл объема нанесения при норме, составляющей 187 литров на гектар (л/га). Составленные соединения наносили по отношению к растительному материалу с помощью машины для опрыскивания с нисходящей струей Mandel, оснащенной соплами 8002E, откалиброванными для доставки 187 л/га на площадь нанесения, составляющую 0,503 квадратного метра, при высоте распыления, составляющей 18 дюймов (43 см) выше среднего полога растений. Контрольные растения опрыскивали таким же образом с помощью холостого растворителя.

Обработанные растения и контрольные растения помещали в теплицу, как описано выше, и поливали путем подпочвенного орошения для предупреждения вымывания тестируемых соединений. Через 14 дней определяли визуально состояние тестируемых растений по сравнению с состоянием необработанных растений и оценивали по шкале от 0 до 100%, где 0 соответствовало отсутствию поражений и 100 соответствовало полному уничтожению.

Некоторые из тестируемых соединений, применяемых норм нанесения, тестируемых видов растений и результатов приведены в табл. 1 и 2. Такие результаты также представлены на фиг. 1A-4B. Как показано в табл. 1 и 2 и на фиг. 1A-4B, соединения формулы I (например, соединение 1) проявляют зна-

чительно улучшенную гербицидную активность по сравнению с рядом структурно подобных соединений (например, соединений 2-15). Улучшенная активность соединений формулы I (например, соединения 1) по сравнению с рядом структурно подобных соединений (например, соединений 2-15) была неожиданной.

Таблица 1

Послевсходовая гербицидная активность  
соединений 1-15 на ключевых видах широколистных сорняков

| К.<br>№ | Норма<br>внесения<br>(г а. и./га) | Визуальное снижение роста (%) через 14 дней после нанесения |       |       |       |       |       |
|---------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         |                                   | ABUTH                                                       | BRSNN | CIRAR | EPHHL | IPOHE | VIOTR |
| 1       | 17,5                              | 80                                                          | 55    | 85    | 0     | 0     | 40    |
|         | 35                                | 85                                                          | 100   | 85    | 0     | 0     | 60    |
|         | 70                                | 90                                                          | 100   | 95    | 5     | 10    | 70    |
|         | 140                               | 95                                                          | 100   | 90    | 15    | 15    | 95    |
| 1A      | 17,5                              | 85                                                          | 78    | 83    | 3     | 0     | 53    |
|         | 35                                | 90                                                          | 88    | 83    | 10    | 0     | 95    |
|         | 70                                | 93                                                          | 95    | 88    | 13    | 0     | 75    |
|         | 140                               | 95                                                          | 98    | 93    | 18    | 0     | 90    |
| 1B      | 17,5                              | 90                                                          | 95    | 75    | 10    | 0     | 40    |
|         | 35                                | 95                                                          | 100   | 80    | 10    | 0     | 75    |
|         | 70                                | 100                                                         | 100   | 85    | 15    | 0     | 60    |
|         | 140                               | 100                                                         | 100   | 90    | 10    | 10    | 75    |
| 1C      | 17,5                              | 100                                                         | 95    | 70    | 10    | 0     | 65    |
|         | 35                                | 100                                                         | 97    | 85    | 10    | 0     | 65    |
|         | 70                                | 100                                                         | 100   | 90    | 10    | 0     | 60    |
|         | 140                               | 100                                                         | 100   | 90    | 25    | 10    | 65    |
| 2       | 17,5                              | 50                                                          | 30    | 60    | 0     | 0     | 0     |
|         | 35                                | 60                                                          | 40    | 100   | 0     | 0     | 0     |
|         | 70                                | 75                                                          | 85    | 98    | 0     | 10    | 0     |
|         | 140                               | 95                                                          | 90    | 98    | 0     | 25    | 10    |
| 3       | 17,5                              | 60                                                          | 60    | 70    | 0     | 0     | 0     |
|         | 35                                | 80                                                          | 80    | 85    | 0     | 0     | 15    |
|         | 70                                | 95                                                          | 95    | 95    | 0     | 0     | 30    |
|         | 140                               | 95                                                          | 98    | 95    | 0     | 0     | 35    |
| 4       | 17,5                              | 70                                                          | 85    | 80    | 0     | 0     | 0     |
|         | 35                                | 80                                                          | 90    | 90    | 0     | 10    | 0     |
|         | 70                                | 80                                                          | 95    | 95    | 0     | 10    | 20    |
|         | 140                               | 85                                                          | 95    | 90    | 0     | 30    | 35    |
| 5       | 17,5                              | 10                                                          | 75    | 60    | 0     | 0     | 0     |
|         | 35                                | 20                                                          | 80    | 70    | 0     | 0     | 0     |

|    |      |     |     |    |    |    |    |
|----|------|-----|-----|----|----|----|----|
|    | 70   | 40  | 85  | 75 | 0  | 0  | 10 |
|    | 140  | 50  | 95  | 80 | 0  | 10 | 10 |
| 6  | 17,5 | 75  | 80  | 70 | 2  | 0  | 3  |
|    | 35   | 77  | 82  | 77 | 0  | 3  | 12 |
|    | 70   | 80  | 92  | 85 | 2  | 3  | 30 |
|    | 140  | 83  | 97  | 88 | 7  | 10 | 53 |
|    |      |     |     |    |    |    |    |
| 7  | 17,5 | 50  | 50  | 60 | 0  | 0  | 5  |
|    | 35   | 70  | 60  | 70 | 0  | 0  | 10 |
|    | 70   | 75  | 80  | 75 | 10 | 0  | 40 |
|    | 140  | 85  | 85  | 80 | 20 | 0  | 50 |
| 8  | 17,5 | 30  | 70  | 20 | 0  | 0  | 0  |
|    | 35   | 40  | 75  | 75 | 0  | 0  | 5  |
|    | 70   | 60  | 85  | 80 | 0  | 10 | 15 |
|    | 140  | 75  | 97  | 80 | 0  | 10 | 35 |
| 9  | 17,5 | 80  | 60  | 70 | 0  | 0  | 0  |
|    | 35   | 85  | 60  | 80 | 0  | 0  | 0  |
|    | 70   | 85  | 75  | 85 | 0  | 0  | 20 |
|    | 140  | 85  | 75  | 85 | 0  | 0  | 20 |
| 10 | 17,5 | 65  | 50  | 60 | 0  | 0  | 0  |
|    | 35   | 70  | 60  | 70 | 0  | 0  | 0  |
|    | 70   | 75  | 65  | 70 | 0  | 0  | 0  |
|    | 140  | 75  | 70  | 75 | 0  | 0  | 0  |
| 11 | 17,5 | 50  | 90  | 80 | 0  | 0  | 0  |
|    | 35   | 70  | 90  | 85 | 0  | 0  | 0  |
|    | 70   | 80  | 90  | 90 | 0  | 0  | 0  |
|    | 140  | 85  | 90  | 90 | 0  | 0  | 20 |
| 12 | 17,5 | 0   | 70  | 65 | 0  | 0  | 0  |
|    | 35   | 0   | 80  | 80 | 0  | 0  | 0  |
|    | 70   | 70  | 90  | 85 | 0  | 0  | 0  |
|    | 140  | 80  | 100 | 85 | 0  | 0  | 0  |
| 13 | 17,5 | 30  | 40  | 50 | 0  | 0  | 0  |
|    | 35   | 50  | 60  | 60 | 0  | 10 | 0  |
|    | 70   | 75  | 70  | 80 | 0  | 20 | 0  |
|    | 140  | 80  | 80  | 85 | 0  | 30 | 0  |
| 14 | 17,5 | 43  | 90  | 78 | 0  | 3  | 5  |
|    | 35   | 53  | 95  | 83 | 0  | 3  | 13 |
|    | 70   | 73  | 98  | 85 | 0  | 8  | 43 |
|    | 140  | 80  | 100 | 90 | 10 | 13 | 58 |
| 15 | 17,5 | 70  | 20  | 80 | 0  | 0  | 30 |
|    | 35   | 85  | 40  | 85 | 0  | 0  | 60 |
|    | 70   | 90  | 95  | 90 | 0  | 0  | 70 |
|    | 140  | 100 | 100 | 95 | 0  | 0  | 80 |

ABUTH: канатник Теофраста (*Abutilon theophrasti*).

BRSNN: масляничный рапс, канола (*Brassica napus*).

CIRAR: бодяк полевой (*Cirsium arvense*).

EPHHL: молочай разнолистный (*Euphorbia heterophylla*).

IPONE: ипомея плющевидная (*Ipomoea hederacea*).

VIOTR: фиалка трехцветная (*Viola tricolor*).

г а. и./га: граммы активного ингредиента на гектар.

н/т: не тестировали.

Таблица 2

Послевсходовая гербицидная активность  
соединений 1-15 на ключевых видах злаковых сорняков

| К. № | Норма нанесения<br>(г а. и./га) | Визуальное снижение роста (%) через 14 дней после<br>нанесения |       |       |       |       |
|------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|      |                                 | CYPES                                                          | DIGSA | ECHCG | SETFA | SORVU |
| 1    | 17,5                            | 35                                                             | 0     | 0     | 10    | 35    |
|      | 35                              | 40                                                             | 20    | 0     | 10    | 35    |
|      | 70                              | 80                                                             | 30    | 30    | 35    | 50    |
|      | 140                             | 90                                                             | 50    | 40    | 50    | 60    |
| 1A   | 17,5                            | 78                                                             | 5     | 8     | 15    | 25    |
|      | 35                              | 83                                                             | 20    | 18    | 15    | 43    |
|      | 70                              | 83                                                             | 50    | 28    | 25    | 55    |
|      | 140                             | 80                                                             | 28    | 30    | 30    | 65    |
| 1B   | 17,5                            | 75                                                             | 0     | 0     | 0     | 25    |
|      | 35                              | 85                                                             | 0     | 0     | 0     | 50    |
|      | 70                              | 85                                                             | 20    | 0     | 20    | 60    |
|      | 140                             | 90                                                             | 50    | 0     | 50    | 85    |
| 1C   | 17,5                            | 30                                                             | 0     | 0     | 0     | 10    |
|      | 35                              | 80                                                             | 0     | 0     | 0     | 50    |
|      | 70                              | 85                                                             | 0     | 0     | 50    | 70    |
|      | 140                             | 80                                                             | 60    | 0     | 60    | 70    |
| 2    | 17,5                            | 0                                                              | 0     | 0     | 0     | 0     |
|      | 35                              | 0                                                              | 0     | 0     | 0     | 0     |
|      | 70                              | 10                                                             | 0     | 0     | 0     | 0     |
|      | 140                             | 30                                                             | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 3    | 17,5                            | 0                                                              | 0     | 0     | 0     | 0     |
|      | 35                              | 0                                                              | 0     | 0     | 0     | 0     |
|      | 70                              | 0                                                              | 0     | 0     | 0     | 0     |
|      | 140                             | 0                                                              | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 4    | 17,5                            | 0                                                              | 0     | 0     | 0     | 0     |
|      | 35                              | 20                                                             | 0     | 0     | 0     | 0     |
|      | 70                              | 50                                                             | 0     | 0     | 0     | 0     |
|      | 140                             | 50                                                             | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 5    | 17,5                            | 0                                                              | 0     | 0     | 0     | 0     |
|      | 35                              | 0                                                              | 0     | 0     | 0     | 0     |
|      | 70                              | 0                                                              | 0     | 0     | 0     | 0     |
|      | 140                             | 0                                                              | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 6    | 17,5                            | 30                                                             | 0     | 0     | 0     | 0     |
|      | 35                              | 25                                                             | 0     | 0     | 0     | 2     |
|      | 70                              | 25                                                             | 0     | 3     | 0     | 10    |
|      | 140                             | 60                                                             | 0     | 3     | 3     | 23    |
| 7    | 17,5                            | 0                                                              | 0     | 0     | 0     | 0     |

|    |      |    |   |   |    |    |
|----|------|----|---|---|----|----|
|    | 35   | 10 | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 70   | 30 | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 140  | 40 | 0 | 0 | 10 | 0  |
| 8  | 17,5 | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 35   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 70   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 140  | 10 | 0 | 0 | 0  | 0  |
| 9  | 17,5 | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 35   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 70   | 0  | 0 | 0 | 0  | 10 |
|    | 140  | 0  | 0 | 0 | 0  | 10 |
| 10 | 17,5 | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 35   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 70   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 140  | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
| 11 | 17,5 | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 35   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 70   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 140  | 0  | 0 | 0 | 0  | 10 |
| 12 | 17,5 | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 35   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 70   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 140  | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
| 13 | 17,5 | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 35   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 70   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 140  | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
| 14 | 17,5 | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 35   | 10 | 0 | 0 | 0  | 3  |
|    | 70   | 30 | 0 | 0 | 0  | 13 |
|    | 140  | 50 | 5 | 5 | 0  | 30 |
| 15 | 17,5 | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 35   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 70   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0  |
|    | 140  | 0  | 0 | 0 | 20 | 20 |

CYPES: сыть съедобная (*Cyperus esculentus*).

DIGSA: росичка кроваво-красная (*Digitaria sanguinalis*).

ECHCG: ежовник обыкновенный (*Echinochloa crus-galli*).

SETFA: щетинник Фабера (*Setaria faberi*).

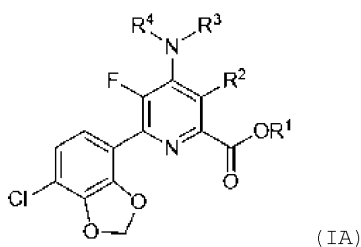
SORVU: сорго травянистое (*Sorghum bicolor*).

г а. и./га: граммы активного ингредиента на гектар.

н/т: не тестировали.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

## 1. Соединение формулы IA



где R<sup>1</sup> представляет собой водород, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>алкенил, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>алкинил, фенил или C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>арилалкил,

R<sup>2</sup> представляет собой галоген, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>алкенил или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси, и

R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> независимо представляют собой водород или C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкил; или его приемлемые с точки зрения сельского хозяйства соль или N-оксид.

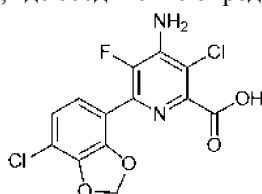
2. Соединение по п.1, где R<sup>2</sup> представляет собой галоген, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>алкенил или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>алкокси.

3. Соединение по любому из пп.1, 2, где R<sup>2</sup> представляет собой Cl, метокси, винил или 1-пропенил.

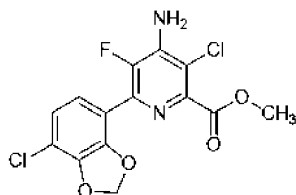
4. Соединение по любому из пп.1-3, где R<sup>2</sup> представляет собой Cl.

5. Соединение по любому из пп.1-4, где R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> оба представляют собой водород.

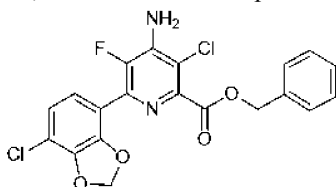
6. Соединение по любому из пп.1-5, где соединение определено структурой



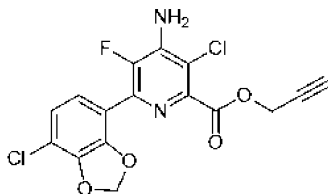
7. Соединение по любому из пп.1-5, где соединение определено структурой



8. Соединение по любому из пп.1-5, где соединение определено структурой



9. Соединение по любому из пп.1-5, где соединение определено структурой

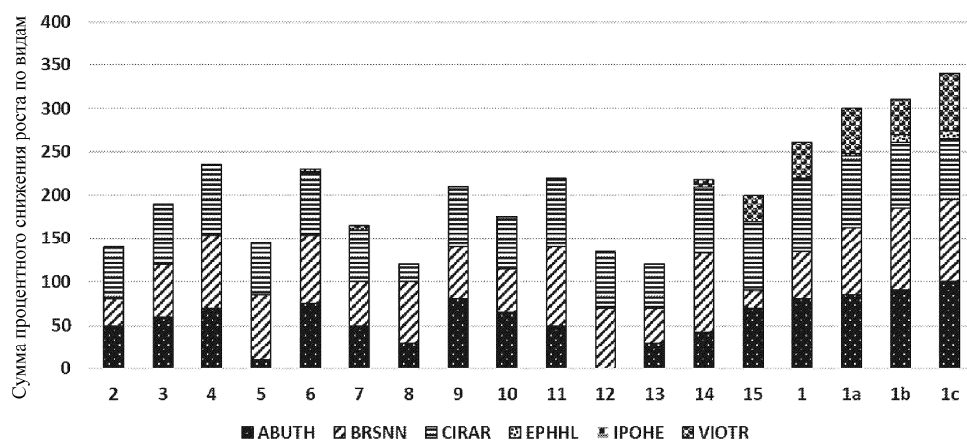


10. Гербицидная композиция, содержащая соединение по любому из пп.1-9 и приемлемые с точки зрения сельского хозяйства вспомогательное вещество или носитель.

11. Способ борьбы с нежелательной растительностью, включающий нанесение на нежелательную растительность или место ее произрастания гербицидно эффективного количества соединения по любому из пп.1-9 или композиции по п.10.

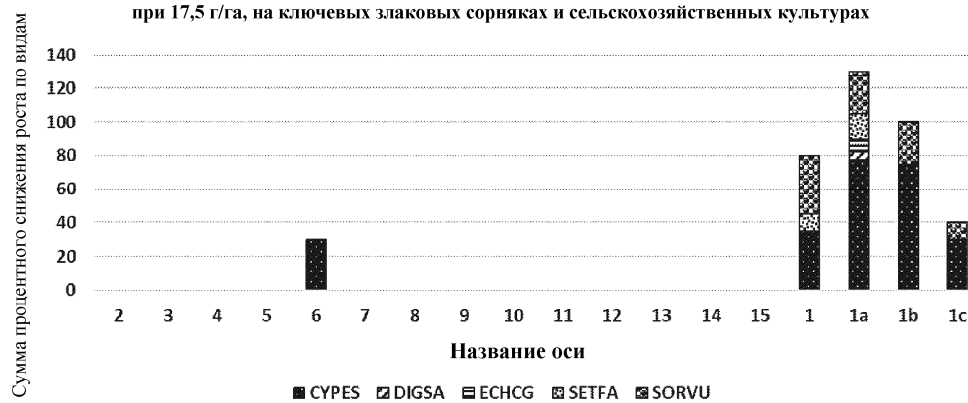


Сравнительная послевсходовая активность гербицидных соединений, внесенных при 17,5 г/га, на ключевых широколистных сорняках и сельскохозяйственных культурах



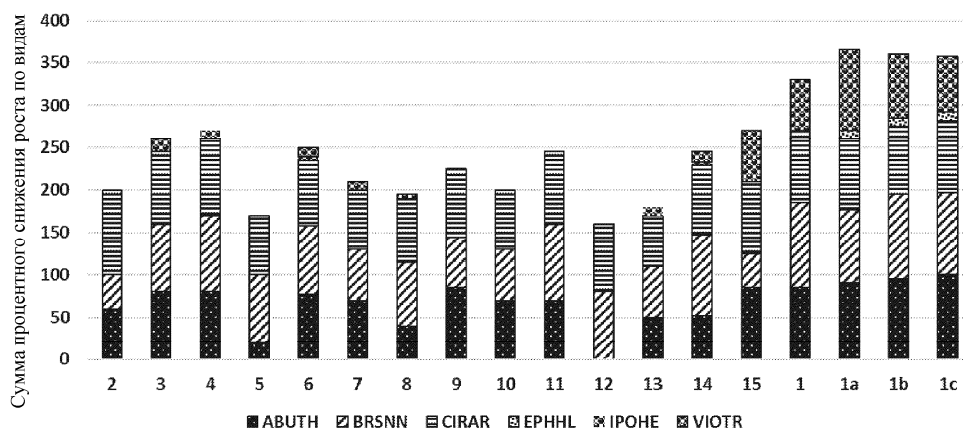
Фиг. 1А

Сравнительная послевсходовая активность гербицидных соединений, внесенных при 17,5 г/га, на ключевых злаковых сорняках и сельскохозяйственных культурах

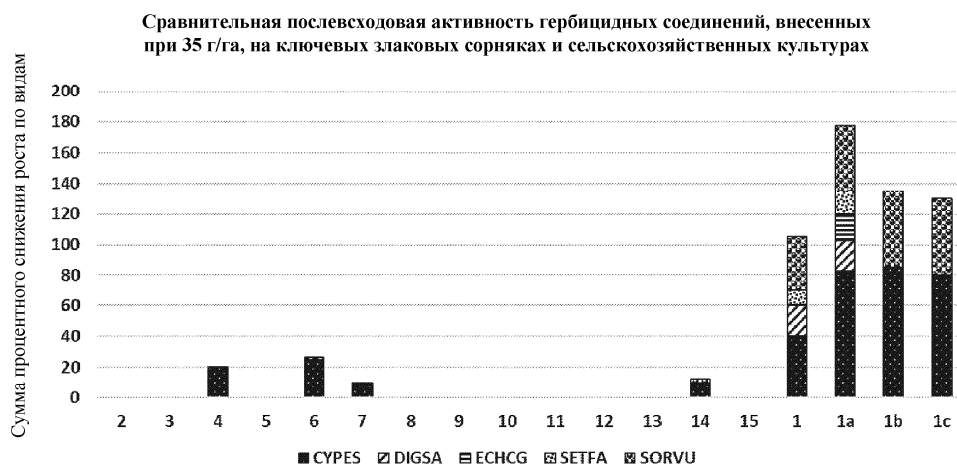


Фиг. 1В

Сравнительная послевсходовая активность гербицидных соединений, внесенных при 35 г/га, на ключевых широколистных сорняках и сельскохозяйственных культурах



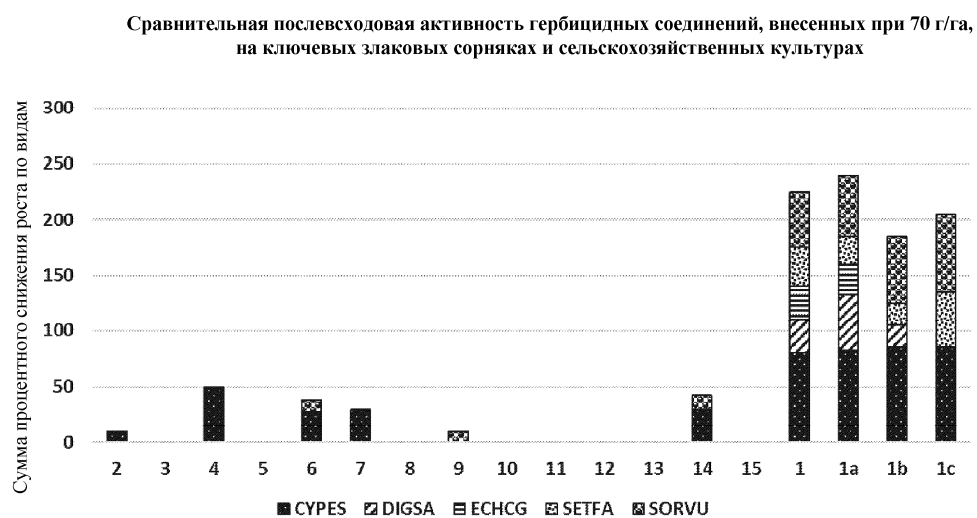
Фиг. 2А



Фиг. 2В

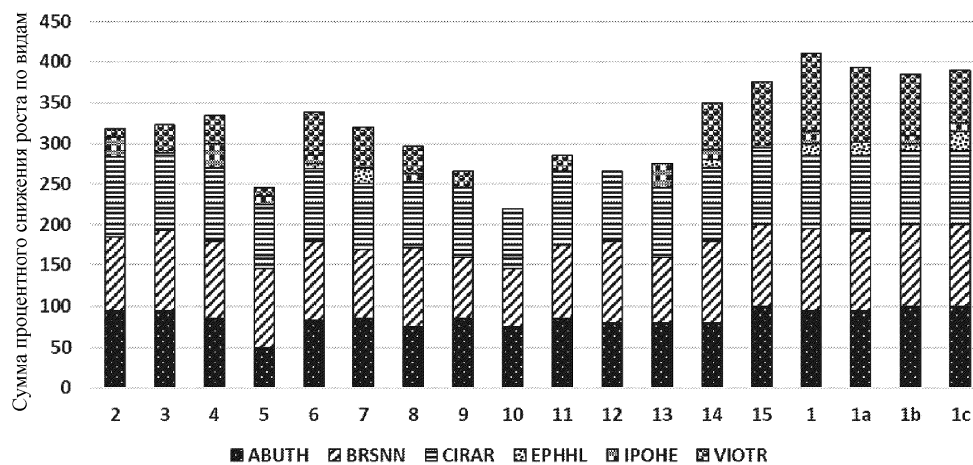


Фиг. 3А



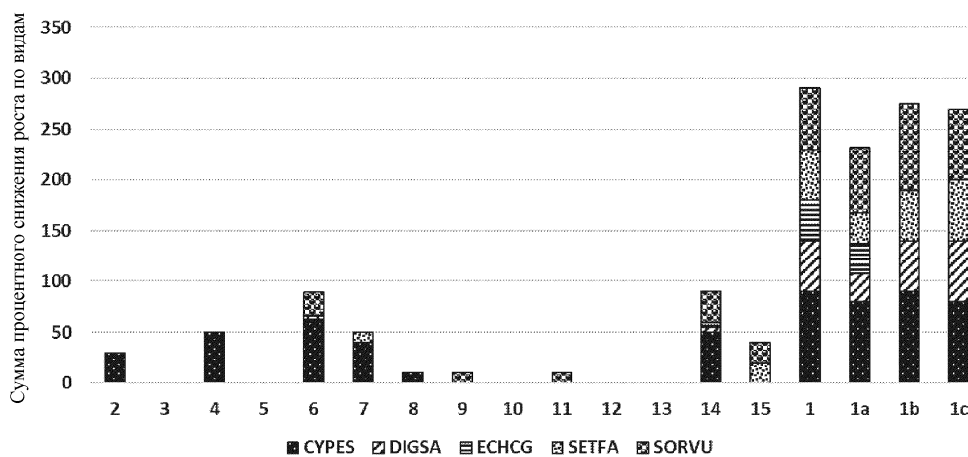
Фиг. 3В

Сравнительная послевсходовая активность гербицидных соединений, внесенных при 140 г/га, на ключевых широколистных сорняках и сельскохозяйственных культурах



Фиг. 4А

Сравнительная послевсходовая активность гербицидных соединений, внесенных при 140 г/га, на ключевых злаковых сорняках и сельскохозяйственных культурах



Фиг. 4В



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2