

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к производным циклогександиона и содержащим их гербицидам, более конкретно, к производным циклогександиона, которые могут подавлять широкий набор сорняков нагорных полей при низкой дозе, не вызывая фитотоксичности по отношению к сельскохозяйственным культурам, таким как кукуруза, и к содержащим их гербицидам.

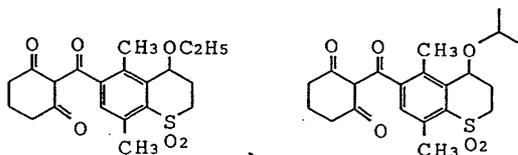
Известный уровень техники

Гербициды являются очень важными химическими продуктами для экономии труда в процессах, связанных с регуляцией количества сорняков, и для совершенствования производства сельскохозяйственных культур. В связи с этим гербициды были предметом энергичных и продолжающихся в течение долгого времени исследований, и в настоящее время в практическом использовании находится широкий набор таких препаратов. Однако до сих пор сохраняется необходимость в принципиально новых гербицидах, обладающих превосходящими прежние гербицидными свойствами, особенно в гербицидах, способных селективно контролировать только целевые сорняки при низких дозах, не проявляя фитотоксичности по отношению к выращиваемым культурам.

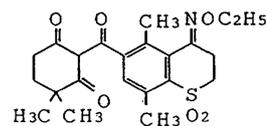
Во время посадки кукурузы традиционно используются триазинсодержащие гербициды, такие как атразин, и гербициды, содержащие анилиды кислот, такие как алахлор и метолахлор. Однако атразин проявляет низкую эффективность к злаковым сорнякам, и с другой стороны, алахлор и метолахлор проявляют низкую эффективность к широколистным сорнякам. Поэтому в настоящее время трудно контролировать и злаковые, и широколистные сорняки одновременно одним единственным гербицидом. Кроме того, эти гербициды неудовлетворительны с точки зрения проблемы окружающей среды из-за необходимости применения высоких доз.

В связи с вышесказанными обстоятельствами авторами настоящего изобретения разработаны новые производные циклогександиона с тиохромановым кольцом, и поданы патентные заявки (WO 94/04524 и WO 94/08988). Типичными примерами этих соединений являются следующие.

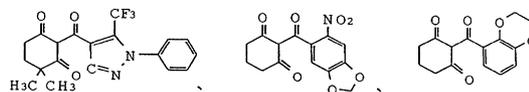
Соединения, описанные в WO 94/04524



Соединения, описанные в WO 94/08988



Были раскрыты в качестве производного циклогександиона с бициклической структурой следующие соединения (Европейский патент 94/28326.1)



Однако нельзя утверждать, что вышеприведенные соединения обладают достаточной активностью, как при обработке до появления всходов, так и при обработке после их появления, так как они проявляют фитотоксичность к сорго и к свекле.

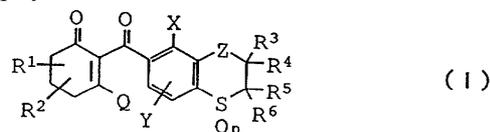
Раскрытие сущности изобретения

Целью настоящего изобретения в связи со всем вышесказанным является создание неопищенного производного циклогександиона, которое может контролировать (подавлять) широкий набор сорняков нагорных полей при низкой дозе, не вызывая фитотоксичности к таким культурам, как кукуруза, и создание содержащего его гербицида.

Авторы настоящего изобретения провели тщательные исследования для достижения вышеназванной цели и установили, что производное циклогександиона с конкретной структурой способно контролировать широкий набор наземных сорняков при низкой дозе, не вызывая фитотоксичности к таким культурам, как кукуруза, и настоящее изобретение полностью осуществлено на основании того, что приведено выше.

Таким образом, первая цель настоящего изобретения достигнута с помощью одного из

(1) производных циклогександиона общей формулы



в которой каждый из R^1 и R^2 независимо означает атом водорода или C_1 - C_6 алкильную группу,

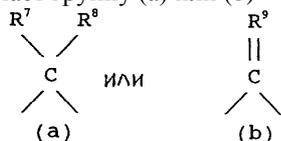
каждый из R^3 до R^6 независимо означает атом водорода, C_1 - C_6 алкильную группу, C_1 - C_6 галогеналкильную группу или атом водорода, n равно 0, 1 или 2,

X означает C_1 - C_6 алкильную группу, C_1 - C_6 галогеналкильную группу, атом галогена, C_1 - C_6 алкоксигруппу, C_1 - C_6 галогеналкоксильную группу, C_2 - C_6 алкоксиалкильную группу, C_1 - C_6 алкилтиогруппу, C_1 - C_6 галогеналкилтиогруппу, C_1 - C_6 алкилсульфинильную группу или C_1 - C_6 алкилсульфонильную группу,

Y означает атом водорода, C_1 - C_6 алкильную группу, C_1 - C_6 галогеналкильную группу,

атом галогена, C₁-C₆ алкоксильную группу, C₁-C₆ галогеналкоксильную группу или C₂-C₆ алкоксиалкильную группу,

Z означает группу (a) или (b)



в которой каждый из R⁷ и R⁸ независимо означают атом водорода, атом галогена, C₁-C₆ алкильную группу, C₁-C₆ алкоксильную группу, C₁-C₆ алкилтиогруппу или группу -NR¹⁰R¹¹, при условии, что, когда группы R⁷, R⁸ или обе являются C₁-C₆ алкильной, C₁-C₆ алкоксильной или C₁-C₆ алкилтиогруппой (группами), от 1 до 13 их атомов водорода могут быть замещены от 1 до 13 атомами галогена или C₁-C₆ алкоксильными группами,

и что, когда число их атомов углерода составляет C₂-C₆, эта группа (группы) могут содержать ненасыщенную связь,

и когда число атомов углерода составляет C₃-C₆, группа (группы) могут иметь циклическую структуру,

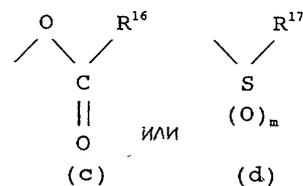
каждая из R¹⁰ и R¹¹ означает атом водорода, C₁-C₆ алкильную группу или C₁-C₆ алкилкарбонильную группу, при следующем условии, что, когда обе R⁷ и R⁸ являются C₁-C₆ алкильными группами, C₁-C₆ алкоксильными группами или C₁-C₆ алкилтиогруппами, то атомы углерода в R⁷ и R⁸ могут быть связаны друг с другом с образованием от 3- до 7-членного цикла, при условии, что, когда оба R⁷ и R⁸ являются алкильными группами, исключаются соединения общей формулы (I), в которых X означает C₁-C₆ алкильную группу, атом галогена или галоалкильную группу и все R³, R⁴, R⁵ и R⁶, являются атомами водорода;

при условии, что, когда один из R⁷ и R⁸ является алкоксильной группой и когда другой является атомом водорода, исключаются соединения общей формулы (I), в которой X является C₁-C₆ алкильной группой, а все R³, R⁴, R⁵ и R⁶ являются атомами водорода, когда атом водорода алкоксильной группы не замещен галогеном или алкоксильной группой или когда алкоксильная группа не содержит ненасыщенной связи или циклической структуры, и

R⁹ означает атом кислорода, атом серы или C₁-C₆ алкоксииминогруппу, при условии, что, когда R⁹ означает C₁-C₆ алкоксииминогруппу, а от 1 до 13 их атомов водорода могут быть замещены от 1 до 13 атомами галогена, и когда число атомов углерода в R⁹ составляет C₂-C₆, то C₁-C₆ алкоксииминогруппа может содержать ненасыщенную связь, и при условии, что исключаются соединения общей формулы (I), в которой X означает C₁-C₆ алкильную группу и все группы R³, R⁴, R⁵ и R⁶ являются атомами водорода, когда R⁹ является алкоксииминогруппой и когда ее атом водорода не замещен галогеном или

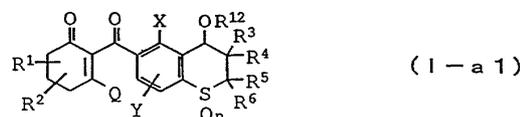
алкоксииминогруппа не содержит ненасыщенной связи, и

Q означает гидроксильную группу или группу (c) или (d)



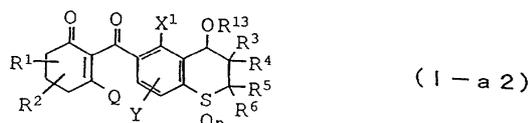
в которой каждый из R¹⁶ и R¹⁷ означает C₁-C₆ алкильную группу, C₁-C₆ галогеналкильную группу или фенильную группу, которая может быть замещена C₁-C₆ алкильной группой, C₁-C₆ галогеналкильной группой, атомом галогена, цианогруппой или нитрогруппой, а m равно 0, 1 и 2, или его соли;

(2) производных циклогександиона общей формулы



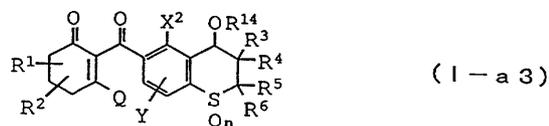
в которой группы от R¹ до R⁶, n, X, Y и Q определены выше, а R¹² является C₁-C₆ алкильной группой или C₁-C₆ галогеналкильной группой, при условии, что R¹² может быть замещена C₁-C₆ алкоксильной группой, и что когда число атомов углерода в R¹² составляет C₂-C₆, то R¹² может содержать ненасыщенную связь, и что когда число атомов углерода в R¹² составляет C₃-C₆, R¹² может включать циклическую структуру, и, кроме того, когда R¹² является C₁-C₆ алкильной группой, исключаются соединения общей формулы (I-a1), в которых X означает C₁-C₆ алкильную группу и все R³, R⁴, R⁵ и R⁶ являются атомами водорода, или их солей;

(3) производных циклогександиона общей формулы



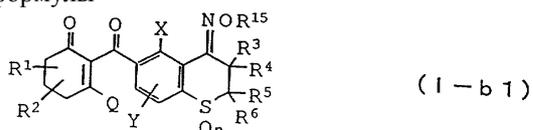
в которых группы от R¹ до R⁶, n, Y и Q определены выше, R¹³ означает алкильную группу, и X означает C₁-C₆ галогеналкильную группу, атом галогена, C₁-C₆ алкоксильную группу, C₁-C₆ галогеналкоксильную группу, C₂-C₆ алкоксиалкильную группу, C₁-C₆ алкилтиогруппу, C₁-C₆ галоалкилтиогруппу, C₁-C₆ алкилсульфинильную группу или C₁-C₆ алкилсульфонильную группу, или их солей;

(4) производных циклогександиона общей формулы



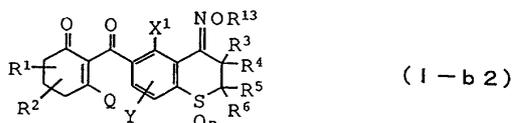
в которой значения от R^1 до R^6 , n , Y и Q такие, как указано выше, а R^{14} означает C_1 - C_6 галогеналкильную группу, алкоксиалкильную группу, алкенильную группу, галогеналкенилалкильную группу или алкинилалкильную группу, а X^2 является C_1 - C_6 алкильной группой, C_1 - C_6 галогеналкильной группой, атомом галогена, C_1 - C_6 алкоксигруппой, C_1 - C_6 галогеналкоксигруппой, C_2 - C_6 алкоксиалкильной группой, C_1 - C_6 алкилтиогруппой, C_1 - C_6 галогеналкилтиогруппой, C_1 - C_6 алкилсульфинильной группой или C_1 - C_6 алкилсульфонильной группой, или их солями;

(5) производных циклогександиона общей формулы



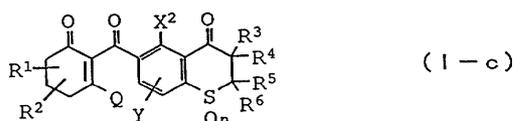
в которой группы от R^1 до R^6 , n , X , Y и Q определены выше, R^{15} означает C_1 - C_6 алкильную группу или C_1 - C_6 алкенильную группу, при условии, что R^{15} является C_1 - C_6 алкильной группой, исключаются соединения общей формулы (I-b1), в которых X означает C_1 - C_6 алкильную группу и все R^3 , R^4 , R^5 и R^6 являются атомами водорода, или их солей;

(6) производных циклогександиона общей формулы



в которой группы от R^1 до R^6 , R^{13} , n , X^1 , Y и Q определены выше, или их солей; и

(7) производных циклогександиона общей формулы



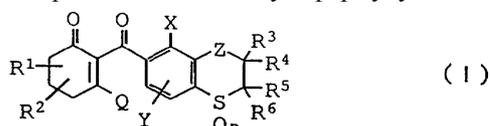
в которой группы от R^1 до R^6 , n , X^2 , Y и Q определены выше, или их солей.

Кроме того, вторая цель настоящего изобретения достигается гербицидом (который иногда здесь и далее обозначен как "гербицид по настоящему изобретению"), содержащим, по крайней мере, одно из производных циклогександиона вышеприведенной общей формулы (I), (I-a1), (I-a2), (I-a3), (I-b1), (I-b2) и (I-c) и их соли.

Лучшие варианты воплощения изобретения

Производное циклогександиона настоящего изобретения будет определено в первую очередь.

Производное циклогександиона настоящего изобретения имеет общую формулу



В общей формуле (I) X означает C_1 - C_6 алкильную группу, C_1 - C_6 галогеналкильную группу, атом галогена, C_1 - C_6 алкоксильную группу, C_1 - C_6 галогеналкоксильную группу, C_2 - C_6 алкоксиалкильную группу, C_1 - C_6 алкилтиогруппу, C_1 - C_6 галогеналкилтиогруппу, C_1 - C_6 алкилсульфинильную группу или C_1 - C_6 алкилсульфонильную группу.

Примеры вышеназванных C_1 - C_6 алкильных групп включают метил, этил, пропил, бутил, пентил и гексил, и пропил, бутил, пентил и гексил могут быть нормальными, циклическими или разветвленными. C_1 - C_6 галогеналкильная группа является группой, образованной замещением от 1 до 13 атомов водорода из указанной C_1 - C_6 алкильной группы от 1 до 13 атомами галогена (например, хлором, фтором, бромом и иодом). Их конкретные примеры включают $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_2H_4F$, $-CH_2Cl$, $-CHF_2$, $-CCl_3$, $-C_2H_3Cl_2$, $-C_2H_3F_2$, $-C_2H_2F_3$, $-C_2H_2Cl_3$, $-C_3H_6F$, $-C_4H_8F$, $-CH_2Br$, $-CH_2I$, $-C_3H_4F_3$ и $-C_4H_6F_3$. Атомы галогена включают хлор, фтор, бром и иод.

Конкретные примеры C_1 - C_6 алкоксигрупп включают метокси, этокси, пропокси, бутокси, пентокси и гексоксигруппы, и группы пропокси, бутокси, пентокси и гексокси могут быть нормальными, циклическими или разветвленными. C_1 - C_6 галогеналкоксигруппа является группой, образованной замещением от 1 до 13 атомов водорода в указанной C_1 - C_6 алкоксигруппе на от 1 до 13 атомов галогена (например, хлора, фтора, брома и иода). Их примеры включают группы $-OCF_3$, $-OC_2F_5$, $-OC_2H_4F$, $-OC_2H_4Cl$, $-OCHF_2$, $-OCH_2F$, $-OCCl_3$, $-OC_2H_3Cl_2$, $-OC_2H_3F_2$, $-OCH_2Br$ и $-OCH_2I$.

C_2 - C_6 алкоксиалкильная группа означает группу, образованную замещением одного атома водорода в указанной алкильной группе на C_1 - C_6 алкоксигруппу (какую-нибудь из одной групп метокси, этокси, н-пропокси, изо-пропокси, н-бутокси, изо-бутокси, втор-бутокси, трет-бутокси, н-гексокси, изо-гексокси, втор-гексокси и трет-гексокси). Их конкретные примеры включают $-CH_2OCH_3$, $-CH_2OC_2H_5$, $-CH_2OC_3H_7$, $-C(CH_3)_2OCH_3$, $-C(CH_3)_2OC_2H_5$, $CH_2CH_2OCH_3$, $-CH_2CH_2OC_2H_5$, $-CH_2(CH_2)_2OCH_3$, $-CH_2C(CH_3)_2OCH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OCH_3$ и $-CH(CH_3)CH_2OCH_3$.

Конкретные примеры C_1 - C_6 алкилтиогрупп включают следующие группы: метилтио, этилтио, пропилтио, бутилтио, пентилтио и гексилтио, и группы пропилтио, бутилтио, пентилтио и гексилтио могут быть нормальными, циклическими или разветвленными. C_1 - C_6 галогеналкилтиогруппа означает группу, образованную замещением от 1 до 13 атомов водорода в указанной C_1 - C_6 алкилтиогруппе на от 1 до 13 атомов галогена (например, хлора, фтора, брома или иода). Их примеры включают группы $-SCF_3$, $-SC_2F_5$, $-SC_2H_4F$, $-SC_2H_4Cl$, $-SCHF_2$, $-SCH_2F$, $-SCCl_3$, $-SC_2H_3Cl_2$, $-SC_2H_3F_2$, $-SCH_2Br$ и $-SCH_2I$.

Конкретные примеры C_1-C_6 алкилсульфинильной группы включают следующие группы: метилсульфинил, этилсульфинил, пропилсульфинил, бутилсульфинил, пентилсульфинил и гексилсульфинил, и группы пропилсульфинил, бутилсульфинил, пентилсульфинил и гексилсульфинил могут быть нормальными, циклическими или разветвленными. Примеры C_1-C_6 алкилсульфонильной группы включают группы метилсульфонил, этилсульфонил, пропилсульфонил, бутилсульфонил, пентилсульфонил и гексилсульфонил, и группы пропилсульфонил, бутилсульфонил, пентилсульфонил и гексилсульфонил могут быть нормальными, циклическими или разветвленными.

X означает предпочтительно C_1-C_6 алкильную группу, C_1-C_6 галогеналкильную группу или атом галогена, более предпочтителен метил, хлор или $-CF_3$.

Y означает атом водорода, C_1-C_6 алкильную группу, C_1-C_6 галоалкильную группу, атом галогена, C_1-C_6 алкоксильную группу, C_1-C_6 галогеналкоксильную группу и C_2-C_6 алкоксиалкильную группу.

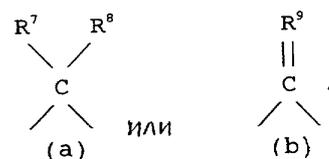
Указанная C_1-C_6 алкильная группа, C_1-C_6 галогеналкильная группа, атом галогена, C_1-C_6 алкоксильная группа, C_1-C_6 галогеналкоксильная группа, или C_2-C_6 алкоксиалкильная группа включает те же группы, которые были определены в отношении указанных групп X. Положение заместителя Y это 7 или 8 позиция тioxроманового кольца, особенно предпочтительно 8 положение. Y предпочтительно означает атом водорода, C_1-C_6 алкильную группу или атом галогена, особенно предпочтителен водород, метил или хлор.

Каждая из групп R^1 и R^2 независимо являются атомом водорода или C_1-C_6 алкильной группой, и каждая из групп R^3 , R^4 , R^5 и R^6 независимо означают атом водорода, C_1-C_6 алкильную группу, C_1-C_6 галогеналкильную группу или атом галогена. Конкретными примерами вышеуказанных C_1-C_6 алкильных групп, C_1-C_6 галогеналкильных групп и атома галогена являются те же, которые были определены в отношении X.

Предпочтительно, чтобы каждая из групп R^3 , R^4 , R^5 и R^6 независимо означали атом водорода или C_1-C_6 алкильную группу, такую как метил, особенно предпочтительны атом водорода или метил.

Обозначение n относится к числу атомов кислорода, связанных с атомом серы тioxроманового кольца, и принимает значения, равные 0 (сульфид), 1 (сульфоксид) или 2 (сульфон), предпочтительно значение 0 (сульфид) или 2 (сульфон).

Z является группами (a) или (b)



В группе (a) в определении Z каждая из групп R^7 и R^8 независимо означает атом водорода, атом галогена, C_1-C_6 алкильную группу, C_1-C_6 алкоксильную группу, C_1-C_6 алкилтиогруппу или группу $-NR^{10}R^{11}$. Когда R^7 , R^8 или обе эти группы означают C_1-C_6 алкил, C_1-C_6 алкокси или C_1-C_6 алкилтиогруппу (группы), от 1 до 13 атомов водорода этой группы (этих групп) могут быть замещены от 1 до 13 атомами галогена или C_1-C_6 алкоксигруппами, и когда число атомов углерода этой группы (групп) составляет C_2-C_6 , эта группа (группы) может содержать ненасыщенные связи. Кроме того, когда вышеуказанное число равно C_3-C_6 , группа (группы) может иметь циклическую структуру. Каждая из R^{10} и R^{11} означает атом водорода, C_1-C_6 алкильную группу, или C_1-C_6 алкилкарбонильную группу. Далее, когда обе группы R^7 и R^8 являются C_1-C_6 алкильными группами, C_1-C_6 алкоксигруппами или C_1-C_6 алкилтиогруппами, атомы углерода из R^7 и R^8 могут образовать, соединяясь друг с другом, 3-7-членные циклы.

Однако, когда R^7 и R^8 обе являются алкильными группами, исключается тот случай, когда X означает C_1-C_6 алкильную группу, атом галогена или галоалкильная группа и все из R^3 , R^4 , R^5 и R^6 являются атомами водорода.

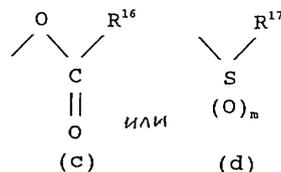
Далее, когда одна из R^7 и R^8 является алкоксильной группой, а другая атомом водорода, исключается случай, в котором X означает C_1-C_6 алкильную группу и все из R^3 , R^4 , R^5 и R^6 являются атомами водорода, когда атомы водорода алкоксигруппы не замещены галогеном или когда алкоксигруппа не содержит ненасыщенной связи.

Конкретными примерами атома галогена, C_1-C_6 алкильной группы, C_1-C_6 алкоксильной группы и C_1-C_6 алкилтиогруппы в вышеуказанных R^7 , R^8 , R^{10} и R^{11} являются те, которые определены в отношении X. Примеры C_1-C_6 алкилкарбонильной группы при определении значений R^{10} и R^{11} включают ацетил, пропионил, бутирил и валерил, и бутирил и валерил могут быть нормальными, циклическими или разветвленными.

В группе (b) при определении значений Z R^9 означает атом кислорода, атом серы или C_1-C_6 алкоксииминогруппу. Когда R^9 является C_1-C_6 алкоксииминогруппой, от 1 до 13 атомов водорода этой группы могут быть замещены от 1 до 13 атомами галогена, и когда число атомов углерода в ней равно C_2-C_6 , эта группа может содержать ненасыщенную связь. Однако, когда R^9 является C_1-C_6 алкоксииминогруппой, и когда ее атом водорода не замещен атомом гало-

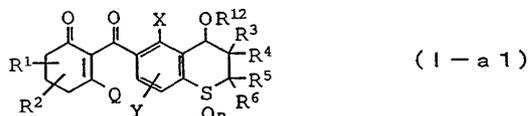
гена или когда эта группа не содержит ненасыщенной связи, исключается случай, в котором X является C₁-C₆ алкильной группой и все из R³, R⁴, R⁵ и R⁶ являются атомами водорода. Предпочтительной алкоксииминогруппой является метоксиимино или этоксиимино.

Q означает гидроксил или группу (с) и (d)



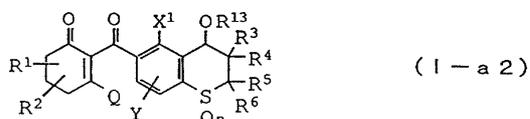
В группах (с) или (d) при определении значения Q каждая из R¹⁶ и R¹⁷ является C₁-C₆ алкильной группой, C₁-C₆ галогеналкильной группой или фенильной группой, замещенной C₁-C₆ алкильной группой, C₁-C₆ галогеналкильной группой, атомом галогена, циано- или нитрогруппой. Конкретные примеры C₁-C₆ алкильной группы и C₁-C₆ галогеналкильной группы включают примеры, определенные в отношении вышеуказанного X. Кроме того, в фенильные группы может быть введено от 0 до 5 C₁-C₆ алкильных групп, C₁-C₆ галогеналкильных групп, атомы галогена, циано- и нитрогруппы, а положение заместителей может быть от 2 до 6 положением. Значение m равно 0, 1 или 2, и при 0 это сульфид, при 1 это сульфоксид или при 2 это сульфон.

Из производных циклогександиона общей формулы (I) предпочтительны производные циклогександиона общей формулы



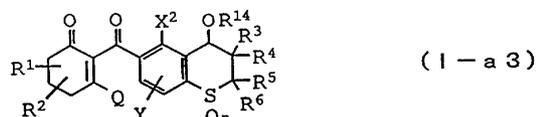
в которой группы от R¹ до R⁶, n, X, Y и Q определены выше, и R¹² означает C₁-C₆ алкильную группу или C₁-C₆ галогеналкильную группу, при условии, что R¹² может быть замещен C₁-C₆ алкоксильной группой, так что, когда число их атомов углерода равно C₂-C₆, эта группа может содержать ненасыщенную связь, так что, когда число их атомов углерода равно C₃-C₆, группа может иметь циклическую структуру и далее, когда R¹² является C₁-C₆ алкильной группой, то исключаются соединения общей формулы (I-a1), в которой X означает C₁-C₆ алкильную группу, и все из R³, R⁴, R⁵ и R⁶ являются атомами водорода.

Из вышеназванных производных циклогександиона особенно предпочтительны производные циклогександиона общей формулы



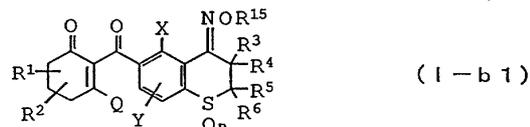
в которой группы от R¹ до R⁶, n, Y или Q имеют указанные выше значения, R¹³ является C₁-C₆

алкильной группой, и X¹ является C₁-C₆ галогеналкильной группой, атомом галогена, C₁-C₆ алкоксигруппой, C₁-C₆ галогеналкоксигруппой, C₂-C₆ алкоксиалкильной группой, C₁-C₆ алкилтиогруппой, C₁-C₆ галогеналкилтиогруппой, C₁-C₆ алкилсульфинильной группой или C₁-C₆ алкилсульфонильной группой и производные циклогександиона общей формулы



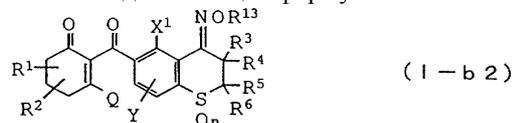
в которой группы от R¹ до R⁶, n, Y и Q имеют указанные выше значения, R¹⁴ является C₁-C₆ галогеналкильной группой, алкоксиалкильной группой, алкенильной группой, галогеналкенилалкильной группой или алкинилалкильной группой и X² является C₁-C₆ алкильной группой, C₁-C₆ галогеналкильной группой, атомом галогена, C₁-C₆ алкоксигруппой, C₁-C₆ галогеналкоксигруппой, C₂-C₆ алкоксиалкильной группой, C₁-C₆ алкилтиогруппой, C₁-C₆ галогеналкилтиогруппой, C₁-C₆ алкилсульфинильной группой или C₁-C₆ алкилсульфонильной группой.

Далее предпочтительными являются производные циклогександиона общей формулы



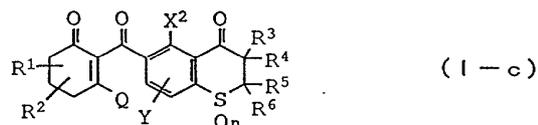
в которой группы от R¹ до R⁶, n, X, Y или Q имеют указанные выше значения, R¹⁵ является C₁-C₆ алкильной группой или C₂-C₆ алкенильной группой, при условии, что, когда R¹⁵ является C₁-C₆ алкильной группой, исключаются соединения общей формулы (I-b1), в которых X является C₁-C₆ алкильной группой, и все из R³, R⁴, R⁵ и R⁶ являются атомами водорода.

Из указанных производных циклогександиона особенно предпочтительны производные циклогександиона общей формулы



в которой группы от R¹ до R⁶, R¹³, n, X¹, Y и Q определены выше.

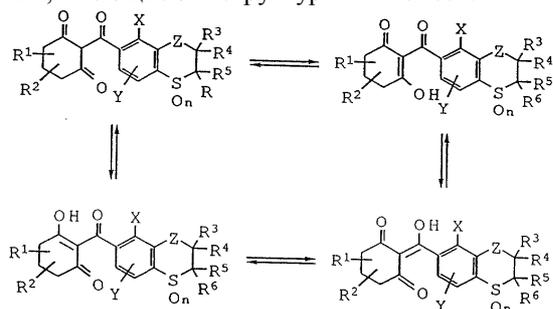
Далее, также предпочтительны производные циклогександиона общей формулы



в которой группы от R¹ до R⁶, n, X², Y и Q имеют указанные выше значения.

Производные циклогександиона общей формулы (I) могут иметь следующие таутомерные структуры в том случае, когда Q является гидроксильной, и производное циклогександиона

настоящего изобретения включает все соединения, имеющие эти структуры и их смеси.

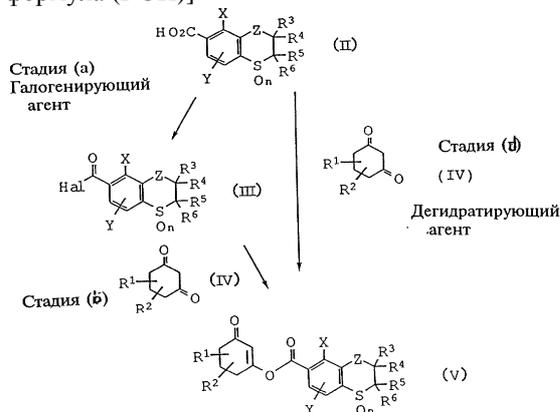


в которых X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ и n определены выше.

Далее, производные циклогександиона общей формулы (I) являются кислотными веществами и могут быть легко переведены в соли обработкой основанием. Производное циклогексанона настоящего изобретения также включает эти соли.

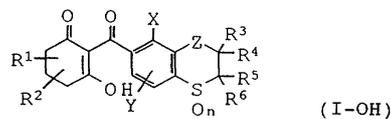
Указанное основание может быть выбрано из известных оснований без какого-либо ограничения, и примеры этого основания включают органические основания, такие как амины и анилины, и неорганические основания, такие как соединения натрия и соединения калия. Примеры аминов включают алкиламины, такие как моноалкамин, диалкамин и триалкамин. Алкильные группы алкиламинов обычно являются C₁-C₄ алкильными группами. Примеры анилинов включают анилин и алкиланилины, такие как моноалкиланилин и диалкиланилин. Алкильные группы алкиланилинов являются, как правило, C₁-C₄ алкилами. Примеры соединений натрия включают гидроксид натрия и карбонат натрия. Примеры соединений калия включают гидроксид калия и карбонат калия.

Производные циклогексанона общей формулы (I) могут быть получены, например, следующим способом, когда Q означает OH [общая формула (I-OH)]



Стадия (с)
Цианид-ион

Основание



(Hal означает галоген)

где X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ и n принимают значения, определенные выше.

Т.о. соединение общей формулы (II) реагирует с галогенирующим агентом с образованием соединения общей формулы (III), и соединение общей формулы (III) реагирует затем с соединением общей формулы (IV) для получения соединения общей формулы (V). Затем соединение общей формулы (V) подвергается перегруппировке с получением производного циклогександиона общей формулы (I-OH).

Далее, соединение общей формулы (V) может быть получено реакцией соединения общей формулы (II) с соединением общей формулы (IV) в присутствии дегидратирующего агента, такого как дициклогексилкарбодимид (обозначенный здесь и далее как "DCC").

Каждая стадия будет подробно описана ниже.

Стадия (а).

В стадии (а) соединение общей формулы (II) реагирует с галогенирующим агентом (тионилхлоридом или оксихлоридом фосфора) с получением соединения общей формулы (III). На стадии (а) на моль соединения общей формулы (II) используют предпочтительно 1 моль или более галогенирующего агента. Реакция может быть проведена в разведении в среде инертного растворителя (метиленхлорид или хлороформ) или без какого-либо растворителя. Далее может быть использован избыток тионилхлорида как галогенирующего агента в качестве растворителя. Хотя нет конкретных ограничений, предпочтительна температура реакции от 0°C до температуры кипения растворителя, особенно предпочтительна температура от 60°C или около этого значения.

Стадия (b).

На стадии (b) соединение общей формулы (III), полученное на стадии (а), вводят во взаимодействие с соединением общей формулы (IV) для получения соединения общей формулы (V). На стадии (b) предпочтительно, чтобы молярное соотношение соединения общей формулы (III)/соединение общей формулы (IV), предпочтительно примерно от 1/1 до 1/3, и реакцию проводят в инертном растворителе, таком как диоксан, ацетонитрил, бензол, толуол, хлороформ, метиленхлорид или 1,2-дихлорэтан. Кро-

ме того, реакцию можно проводить в среде с двухфазной системой, такой как вода-бензол, вода-толуол или вода-хлороформ. Реакция проходит гладко, когда в эквимолярном или более количестве присутствует основание, такое как гидроксид натрия, гидроксид калия, карбонат натрия, карбонат калия, триэтиламин или пиридин. Температура реакции предпочтительно находится в области от 0 до 60°C, особенно предпочтительно в области от 0°C до комнатной температуры.

Стадия (с).

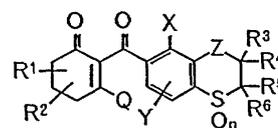
На стадии (с) соединение общей формулы (V), полученное на стадии (b), подвергают перегруппировке с получением производного циклогександиона общей формулы (I-OH). На стадии (с) реакцию предпочтительно проводят в инертном растворителе, таком как метилхлорид, 1,2-дихлорэтан, толуол, ацетонитрил, N,N-диметилформамид или этилацетат. Особенно предпочтителен ацетонитрил. На стадии (с) подходящее основание (карбонат натрия, карбонат калия, триэтиламин или пиридин) используют в количестве, как правило, от 1 до 4 эквивалентов по массе, предпочтительно от 1 до 2 эквивалентов по массе на эквивалент соединения общей формулы (V). В этом случае реакция гладко проходит в присутствии каталитического количества цианистого водорода или соединения, способного генерировать в реакционной системе цианид-анион, так называемого "источника цианида". Источник цианида выбирают, например, из цианидов металлов, таких как цианид натрия или цианид калия и из циангидринов низших алкил (C₃-C₅) кетонов, таких как ацетонциангидрин и метилизопропилкетонциангидрин. При использовании цианида металла, реакция может протекать гладко при добавлении в процессе реакции катализатора фазового переноса, такого как краун-эфир. Количество источника цианида на моль соединения формулы (V) обычно составляет от 0,01 до 0,5 моль, предпочтительно от 0,05 до 0,2 моль. Температура реакции предпочтительно находится в пределах от 0 до 80°C, особенно предпочтительно в области от 20 до 40°C.

Стадия (d).

Стадия (d) представляет собой способ для получения соединения общей формулы (V), который отличается от вышеуказанного способа. Так в стадии (d) соединение (V) получают из соединения (II) и соединения (IV) конденсацией в присутствии дегидратирующего агента, такого как дициклогексилкарбодимид (DCC). Несмотря на отсутствие конкретных ограничений, растворитель, используемый в вышеуказанной реакции конденсации, выбирают предпочтительно из ацетонитрила, третичного амина или спирта. Температура реакции не имеет конкретных ограничений, ввиду того, что она находится в области от 0°C до точки кипения растворителя, в то время как предпочтительно температура

реакции является комнатной температурой. Дегидратирующий агент может быть выбран из указанного дициклогексилкарбодимида (DCC) или другого реагента, такого как 1,1-карбонилдиимидазол (CDI) или 1-(3-диметиламинопропил)-3-этилкарбодимид (EDC). Количество дегидратирующего агента, приходящегося на соединение, составляет обычно от 1,0 до 3 эквивалентов по массе, предпочтительно от 1,0 до 1,5 эквивалентов по массе. Молярное соотношение соединение (II)/соединение (IV) обычно составляет от 1/1 до 1/3, предпочтительно от 1/1 до 1/1,5. Для проведения конденсации соединения (II) и соединения (IV) достаточно от 1 до 48 ч, и конденсация обычно завершается за примерно 8 ч.

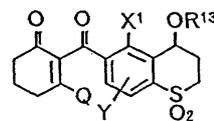
Таблица 1



В общей формуле (I), Q=OH, R¹=R²=R⁵=R⁶=H и n=2

Соед. №	R ³	R ⁴	X	Y	Z
1	H	H	C I	8-F	
2	H	H	C I	8-F	
3	H	H	C I	8-CH ₃	
4	CH ₃	CH ₃	CF ₃	8-CH ₃	
5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8-CH ₃	

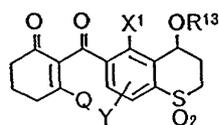
Таблица 2



В общей формуле (I-a2), Q=OH, R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=R⁶=H и n=2

Соед. №	X ¹	Y	R ¹³
6	Cl	H	-CH ₃
7	Cl	H	-C ₂ H ₅
8	Cl	H	-н-C ₃ H ₇
9	Cl	H	-изо-C ₃ H ₇
10	Cl	H	-втор-C ₄ H ₉
11	Cl	H	-изо-C ₄ H ₉
12	Cl	H	-трет-C ₄ H ₉
13	Cl	8-CH ₃	-C ₂ H ₅
14	Cl	8-CH ₃	-н-C ₃ H ₇
15	Cl	8-CH ₃	-изо-C ₃ H ₇
16	Cl	8-CH ₃	-втор-C ₄ H ₉
17	Cl	8-CH ₃	-изо-C ₄ H ₉
18	Cl	8-CH ₃	-трет-C ₄ H ₉

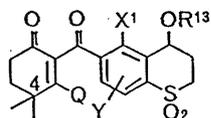
Таблица 3



В общей формуле (I-a2), Q=OH, R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=R⁶=H и n=2

Соед. №	X ¹	Y	R ¹³
19	Cl	8-F	-CH ₃
20	Cl	8-F	-C ₂ H ₅
21	Cl	8-F	-н-C ₃ H ₇
22	Cl	8-F	-изо-C ₃ H ₇
23	Cl	8-F	-втор-C ₄ H ₉
24	Cl	8-F	-изо-C ₄ H ₉
25	Cl	8-F	-трет-C ₄ H ₉
26	Cl	8-Cl	-CH ₃
27	Cl	8-Cl	-C ₂ H ₅
28	Cl	8-Cl	-н-C ₃ H ₇
29	Cl	8-Cl	-изо-C ₃ H ₇
30	Cl	8-Cl	-втор-C ₄ H ₉
31	Cl	8-Cl	-изо-C ₄ H ₉
32	Cl	8-Cl	-трет-C ₄ H ₉

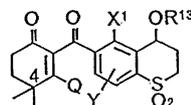
Таблица 4



В общей формуле (I-a2), Q=OH, каждая из групп R¹ и R² означает метил и связана с 4 положением циклогексантионового кольца, R³=R⁴=R⁵=R⁶=H и n=2.

Соед. №	X ¹	Y	R ¹³
33	Cl	H	-CH ₃
34	Cl	H	-C ₂ H ₅
35	Cl	H	-н-C ₃ H ₇
36	Cl	H	-изо-C ₃ H ₇
37	Cl	H	-втор-C ₄ H ₉
38	Cl	H	-изо-C ₄ H ₉
39	Cl	H	-трет-C ₄ H ₉
40	Cl	8-CH ₃	-CH ₃
41	Cl	8-CH ₃	-C ₂ H ₅
42	Cl	8-CH ₃	-н-C ₃ H ₇
43	Cl	8-CH ₃	-изо-C ₃ H ₇
44	Cl	8-CH ₃	-втор-C ₄ H ₉
45	Cl	8-CH ₃	-изо-C ₄ H ₉
46	Cl	8-CH ₃	-трет-C ₄ H ₉

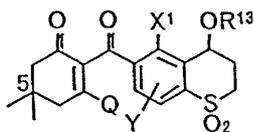
Таблица 5



В общей формуле (I-a2), Q=OH, каждая из групп R¹ и R² означает метил и связана с 4 положением циклогексантионового кольца, R³=R⁴=R⁵=R⁶=H и n=2.

Соед. №	X ¹	Y	R ¹³
47	Cl	8-F	-CH ₃
48	Cl	8-F	-C ₂ H ₅
49	Cl	8-F	-н-C ₃ H ₇
50	Cl	8-F	-изо-C ₃ H ₇
51	Cl	8-F	-втор-C ₄ H ₉
52	Cl	8-F	-изо-C ₄ H ₉
53	Cl	8-F	-трет-C ₄ H ₉
54	Cl	8-Cl	-CH ₃
55	Cl	8-Cl	-C ₂ H ₅
56	Cl	8-Cl	-н-C ₃ H ₇
57	Cl	8-Cl	-изо-C ₃ H ₇
58	Cl	8-Cl	-втор-C ₄ H ₉
59	Cl	8-Cl	-изо-C ₄ H ₉
60	Cl	8-Cl	-трет-C ₄ H ₉

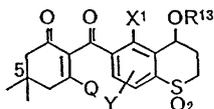
Таблица 6



В общей формуле (I-a2), Q=OH, каждая из групп R¹ и R² означает метил и связана с 5 положением циклогександионного кольца, R³=R⁴=R⁵=R⁶=H и n=2.

Соед. №	X ¹	Y	R ¹³
61	Cl	H	-CH ₃
62	Cl	H	-C ₂ H ₅
63	Cl	H	-н-C ₃ H ₇
64	Cl	H	-изо-C ₃ H ₇
65	Cl	H	-втор-C ₄ H ₉
66	Cl	H	-изо-C ₄ H ₉
67	Cl	H	-трет-C ₄ H ₉
68	Cl	8-CH ₃	-CH ₃
69	Cl	8-CH ₃	-C ₂ H ₅
70	Cl	8-CH ₃	-н-C ₃ H ₇
71	Cl	8-CH ₃	-изо-C ₃ H ₇
72	Cl	8-CH ₃	-втор-C ₄ H ₉
73	Cl	8-CH ₃	-изо-C ₄ H ₉
74	Cl	8-CH ₃	-трет-C ₄ H ₉

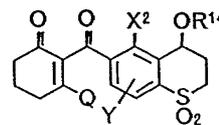
Таблица 7



В общей формуле (I-a2), Q=OH, каждая из групп R¹ и R² означает метил и связана с 5 положением циклогександионного кольца, R³=R⁴=R⁵=R⁶=H и n=2.

Соед. №	X ¹	Y	R ¹³
75	Cl	8-F	-CH ₃
76	Cl	8-F	-C ₂ H ₅
77	Cl	8-F	-н-C ₃ H ₇
78	Cl	8-F	-изо-C ₃ H ₇
79	Cl	8-F	-втор-C ₄ H ₉
80	Cl	8-F	-изо-C ₄ H ₉
81	Cl	8-F	-трет-C ₄ H ₉
82	Cl	8-Cl	-CH ₃
83	Cl	8-Cl	-C ₂ H ₅
84	Cl	8-Cl	-н-C ₃ H ₇
85	Cl	8-Cl	-изо-C ₃ H ₇
86	Cl	8-Cl	-втор-C ₄ H ₉
87	Cl	8-Cl	-изо-C ₄ H ₉
88	Cl	8-Cl	-трет-C ₄ H ₉

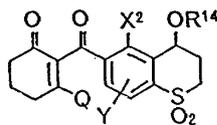
Таблица 8



В общей формуле (I-a3), Q=OH, R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=R⁶=H и n=2.

Соед. №	X ²	Y	R ¹⁴
89	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ F
90	CH ₃	H	-CH ₂ CHF ₂
91	CH ₃	H	-CH ₂ CF ₃
92	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
93	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ Cl
94	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F
95	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CHF ₂
96	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CF ₃
97	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
98	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl
99	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ F
100	Cl	H	-CH ₂ CHF ₂
101	Cl	H	-CH ₂ CF ₃
102	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
103	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ Cl

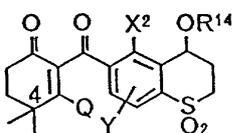
Таблица 9



В общей формуле (I-a3), $Q=OH$,
 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=H$ и $n=2$.

Соед. №	X^2	Y	R^{14}
104	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F
105	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CHF ₂
106	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CF ₃
107	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
108	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl
109	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ F
110	Cl	8-Cl	-CH ₂ CHF ₂
111	Cl	8-Cl	-CH ₂ CF ₃
112	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
113	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ Cl

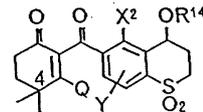
Таблица 10



В общей формуле (I-a3), $Q=OH$, каждая из групп R^1 и R^2 означает метил и связана с 4 положением циклогександионового кольца, $R^3=R^4=R^5=R^6=H$ и $n=2$.

Соед. №	X^2	Y	R^{14}
114	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ F
115	CH ₃	H	-CH ₂ CHF ₂
116	CH ₃	H	-CH ₂ CF ₃
117	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
118	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ Cl
119	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F
120	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CHF ₂
121	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CF ₃
122	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
123	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl
124	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ F
125	Cl	H	-CH ₂ CHF ₂
126	Cl	H	-CH ₂ CF ₃
127	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
128	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ Cl

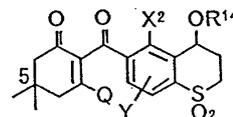
Таблица 11



В общей формуле (I-a3), $Q=OH$, каждая из групп R^1 и R^2 означает метил и связана с 4 положением циклогександионового кольца, $R^3=R^4=R^5=R^6=H$ и $n=2$.

Соед. №	X^2	Y	R^{14}
129	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F
130	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CHF ₂
131	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CF ₃
132	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
133	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl
134	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ F
135	Cl	8-Cl	-CH ₂ CHF ₂
136	Cl	8-Cl	-CH ₂ CF ₃
137	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
138	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ Cl

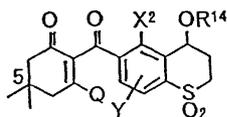
Таблица 12



В общей формуле (I-a3), $Q=OH$, каждая из групп R^1 и R^2 означает метил и связана с 5 положением циклогександионового кольца, $R^3=R^4=R^5=R^6=H$ и $n=2$.

Соед. №	X^2	Y	R^{14}
139	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ F
140	CH ₃	H	-CH ₂ CHF ₂
141	CH ₃	H	-CH ₂ CF ₃
142	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
143	CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ Cl
145	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F
146	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CHF ₂
147	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CF ₃
148	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
149	CH ₃	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl
150	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ F
151	Cl	H	-CH ₂ CHF ₂
152	Cl	H	-CH ₂ CF ₃
153	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
154	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ Cl

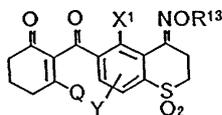
Таблица 13



В общей формуле (I-a3), Q=OH, каждая из групп R¹ и R² означает метил и связана с 5 положением циклогександионового кольца, R³=R⁴=R⁵=R⁶=H и n=2.

Соед. №	X ²	Y	R ^{1,4}
155	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F
156	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CHF ₂
157	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CF ₃
158	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
159	Cl	8-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl
160	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ F
161	Cl	8-Cl	-CH ₂ CHF ₂
162	Cl	8-Cl	-CH ₂ CF ₃
163	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
164	Cl	8-Cl	-CH ₂ CH ₂ Cl

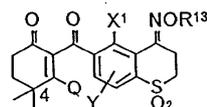
Таблица 14



В общей формуле (I-b2), Q=OH, R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=R⁶=H и n=2.

Соед. №	X ¹	Y	R ^{1,3}
165	Cl	H	-CH ₃
166	Cl	H	-C ₂ H ₅
167	Cl	H	C ₃ H ₇
168	Cl	8-CH ₃	-CH ₃
169	Cl	8-CH ₃	-C ₂ H ₅
170	Cl	8-CH ₃	-изо-C ₃ H ₇
171	Cl	8-F	-C ₂ H ₅
172	Cl	8-F	-изо-C ₃ H ₇
173	Cl	8-Cl	-CH ₃
174	Cl	8-Cl	-C ₂ H ₅
175	Cl	8-Cl	-изо-C ₃ H ₇

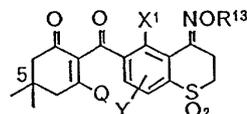
Таблица 15



В общей формуле (I-b2), Q=OH, каждая из групп R¹ и R² означает метил и связана с 4 положением циклогександионового кольца, R³=R⁴=R⁵=R⁶=H и n=2.

Соед. №	X ¹	Y	R ^{1,3}
176	Cl	H	-CH ₃
177	Cl	H	-C ₂ H ₅
178	Cl	H	-изо-C ₃ H ₇
179	Cl	8-CH ₃	-CH ₃
180	Cl	8-CH ₃	-C ₂ H ₅
181	Cl	8-CH ₃	-изо-C ₃ H ₇
182	Cl	8-F	-CH ₃
183	Cl	8-F	-C ₂ H ₅
184	Cl	8-F	-изо-C ₃ H ₇
185	Cl	8-Cl	-CH ₃
186	Cl	8-Cl	-C ₂ H ₅
189	Cl	8-Cl	-изо-C ₃ H ₇

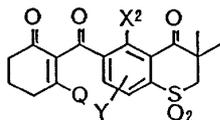
Таблица 16



В общей формуле (I-b2), Q=OH, каждая из групп R¹ и R² означает метил и связана с 5 положением циклогександионового кольца, R³=R⁴=R⁵=R⁶=H и n=2.

Соед. №	X ¹	Y	R ^{1,3}
190	Cl	H	-CH ₃
191	Cl	H	-C ₂ H ₅
192	Cl	H	-изо-C ₃ H ₇
193	Cl	8-CH ₃	-CH ₃
194	Cl	8-CH ₃	-C ₂ H ₅
195	Cl	8-CH ₃	-изо-C ₃ H ₇
196	Cl	8-F	-CH ₃
197	Cl	8-F	-C ₂ H ₅
198	Cl	8-F	-изо-C ₃ H ₇
199	Cl	8-Cl	-CH ₃
200	Cl	8-Cl	-C ₂ H ₅
201	Cl	8-Cl	-изо-C ₃ H ₇

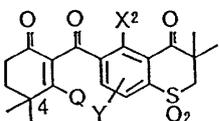
Таблица 17



В общей формуле (I-c), Q=OH, R³=R⁴=CH₃, R¹=R²=R⁵=R⁶=H и n=2.

Соед. №	X ²	Y
202	CH ₃	H
203	Cl	H
204	Cl	8-CH ₃
205	Cl	8-Cl

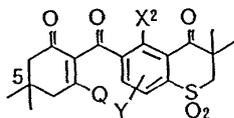
Таблица 18



В общей формуле (I-c), Q=OH, каждая из групп R¹ и R² означают метил и связана с 4 положением циклогександионового кольца, R³=R⁴=CH₃, R⁵=R⁶=H и n=2.

Соед. №	X ²	Y
206	CH ₃	H
207	CH ₃	8-CH ₃
208	Cl	H
209	Cl	8-CH ₃
210	Cl	8-Cl

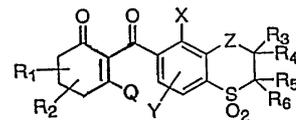
Таблица 19



В общей формуле (I-c), Q=OH, каждый из R¹ и R² означает метил и связан с 5 положением кольца циклогександиона, R³=R⁴=CH₃, R⁵=R⁶=H и n=2.

Соед. №	X ²	Y
211	CH ₃	H
212	CH ₃	8-CH ₃
213	Cl	H
214	Cl	8-CH ₃
215	Cl	8-Cl

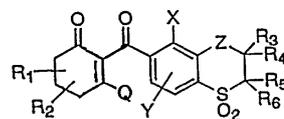
Таблица 20



В общей формуле (I), Q=OH, R₁=R₂=R₃=R₄=R₅=R₆=H и n=2.

Соед. №	X	Y	Z
216	-CH ₃	8-CH ₃	
217	-CH ₃	8-CH ₃	
218	-CH ₃	8-CH ₃	
219	-CH ₃	8-CH ₃	
220	-CH ₃	8-CH ₃	
221	-CH ₃	8-CH ₃	
222	-CH ₃	8-CH ₃	
223	-CH ₃	8-CH ₃	
224	-CH ₃	8-CH ₃	

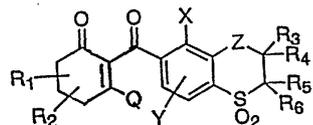
Таблица 21



В общей формуле (I), Q=OH, R₁=R₂=R₃=R₄=R₅=R₆=H и n=2.

Соед. №	X	Y	Z
225	-CH ₃	8-CH ₃	
226	-CH ₃	8-CH ₃	
227	-CH ₃	H	
228	-CH ₃	H	
229	-CH ₃	H	
230	-CH ₃	H	
231	-CH ₃	H	
232	-Cl	8-CH ₃	

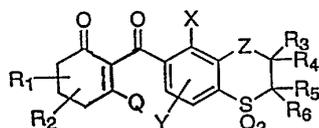
Таблица 22



В общей формуле (I), $Q=OH$,
 $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=H$ и $n=2$.

Соед. №	X	Y	Z
233	-Cl	8-CH ₃	
234	-Cl	8-CH ₃	
235	-Cl	8-CH ₃	
236	-Cl	8-CH ₃	
237	-Cl	H	
238	-CH ₃	8-CH ₃	
239	-CH ₃	8-CH ₃	
240	-CH ₃	8-CH ₃	

Таблица 23

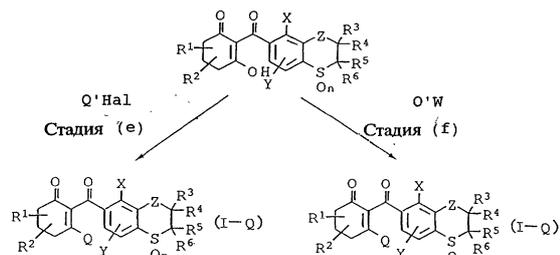


В общей формуле (I), $Q=OH$,
 $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=H$ и $n=2$.

Соед. №	X	Y	Z
241	-CH ₃	H	
242	-Cl	8-CH ₃	
243	-Cl	8-CH ₃	
244	-Cl	8-CH ₃	
245	-Cl	H	
246	-Cl	8-Cl	

В табл. 1-23 приведены предпочтительные свойства производных циклогександиона общей формулы (I-OH) настоящего изобретения, полученные как это описано выше.

Производные циклогександиона общей формулы (I), в которой Q является отличным от OH [общая формула (I-Q)], представленные в настоящем изобретении, получены, например, следующим способом



(Q' является группой для образования Q, и Hal является галогеном). (W является галогеном, гидроксильной группой или атомом галогена). Значения X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ и n на схеме определены выше.

Таким образом соединения общей формулы (I-OH) реагируют с соединением Q'Hal или Q'W с образованием соединения общей формулы (I-Q).

Соли производных получают реакцией соединений общей формулы (I-OH) с основанием.

Каждая стадия на схеме объяснена ниже.

Стадия (e).

На стадии (e) соединение общей формулы (I-OH) реагирует с соединением, обозначенным Q'Hal, с образованием соединения (I-Q). На этой стадии (e) соединение, обозначенное как Q'Hal, используют предпочтительно в эквимолярном или большем количестве по отношению к соединению общей формулы (I-OH), и реакцию проводят в присутствии органического основания или неорганического основания. Реакцию предпочтительно проводят в инертном по отношению к реакции растворителе, таком как диоксан, бензол, толуол, хлороформ, метиленхлорид, 1,2-дихлорэтан или тетрагидрофуран. Кроме того, реакцию могут проводить в двухфазной системе такой, как вода-бензол или вода-хлороформ. Реакция протекает гладко в присутствии основания, такого как гидроксид натрия, гидроксид калия, карбонат натрия, карбонат калия, триэтиламин или пиридин. Температура реакции находится предпочтительно в области от 0 до 60°C, особенно предпочтительно в области от 0°C до комнатной температуры.

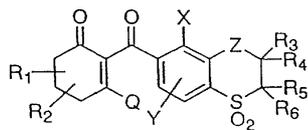
Стадия (f).

На стадии (f) соединение общей формулы (I-OH) реагирует с соединением, обозначенным как QW, с получением соединения (I-Q). На стадии (f) соединение, обозначенное как QX, предпочтительно используют в эквимолярном или большем количестве, чем количество соединения общей формулы (I-OH). Реакцию предпочтительно проводят в растворителе, инертном по отношению к реакции, таком как диоксан, бензол, толуол, хлороформ, метиленхлорид, 1,2-дихлорэтан или тетрагидрофуран. Реакция протекает гладко. Температура реакции предпочтительно находится в области от 0 до 60°C, особенно предпочтительно в области от 0°C до комнатной температуры.

В табл. 24 приведены предпочтительные свойства производных циклогександиона общей

формулы (I-Q), полученных вышеописанным способом.

Таблица 24



В общей формуле (I),
 $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=H$ и $n=2$.

Com' d No.	X	Y	Z	Q
250	-Cl	8-CH ₃		
251	-Cl	8-CH ₃		$o^+Et_3NH^+$

В табл. 1-24, например, обозначение 8-F в колонке Y означает, что атом фтора замещает 8 положение тиохроманового кольца.

Гербицид настоящего соединения содержит в качестве обязательного компонента, производное циклогександиона общей формулы (I), представленного настоящим изобретением. Производное циклогександиона настоящего изобретения смешивают с жидким носителем, таким как растворитель или твердый носитель, такой как минеральный тонкоизмельченный порошок, и смесь может быть приготовлена в форме смачиваемого порошка, эмульгируемого концентрата, дуста, гранул или подобных форм. Может быть добавлено поверхностно-активное вещество для придания препарату эмульгируемости, диспергируемости и способности к распылению.

При использовании гербицида настоящего изобретения в форме дуста, композицию обычно готовят смешением от 10 до 55 мас.% производного циклогександиона настоящего изобретения, от 40 до 88 мас.% твердого носителя и от 2 до 5 мас.% поверхностно-активного вещества, и композиция готова к использованию.

Далее, когда она используется в форме эмульгируемого концентрата, этот концентрат может быть получен смешением от 20 до 50 мас.% производного циклогександиона настоящего изобретения, от 35 до 75 мас.% растворителя и от 5 до 15 мас.% поверхностно-активного вещества.

При использовании гербицида настоящего изобретения в форме дуста, дуст обычно получают смешением от 1 до 15 мас.% производного циклогександиона настоящего изобретения, от 80 до 97 мас.% твердого носителя и от 2 до 5 мас.% поверхностно-активного вещества.

Далее, при использовании гербицида в форме гранул, гранулы получают смешением от 1 до 15 мас.% производного циклогександиона настоящего изобретения, от 80 до 97 мас.% твердого носителя и от 2 до 5 мас.% поверхностно-активного вещества. Указанный твердый носитель может быть выбран из минеральных

тонкоизмельченных порошков, и минеральные тонкоизмельченные порошки включают оксиды, такие как диатомовая земля и известковое молоко, фосфаты, такие как апатит, сульфаты, такие как гипс, и силикаты, такие как тальк, пирроферрит, глина, каолин, бентонит, кислотные глины, белая сажа, кварц в виде порошка и порошкообразный диоксид кремния.

Растворитель выбирают из органических растворителей. Конкретные примеры растворителя включают ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и ксилол, хлорированные углеводороды, такие как о-хлортолуол, трихлорэтан и трихлорэтилен, спирты, такие как циклогексанол, амилловый спирт и этиленгликоль, кетоны, такие как изофорон, циклогексанон и циклогексилциклогексанон, простые эфиры, такие как бутилцеллюлозовый, диэтиловый эфир и метилэтиловый эфир, сложные эфиры, такие как изопропилацетат, бензилацетат и метилфталат, амиды, такие как диметилформамид, и их смеси.

Кроме того, поверхностно-активные вещества могут выбираться из анионных, неионных, катионных и амфотерных поверхностно-активных веществ (аминокислота и бетаин).

Гербицид настоящего изобретения может содержать в качестве активного ингредиента, другой гербицидно-активный компонент в сочетании с производным циклогександиона общей формулы (I), если нужно. "Другой" гербицидно-активный компонент включает известные гербициды, такие гербициды, которые основаны на следующих типах гербицидов: феноксипроизводные, дифениловые эфиры, триазины, мочевины, карбаматы, тиокарбаматы, анилиды кислот, пиразолы, фосфорная кислота, сульфонилмочевины и оксадиазолы, и он может быть должным образом выбран из числа этих гербицидов, если необходимо.

Кроме того, гербицид настоящего изобретения может быть использован как смесь с одним из инсектицидов, бактерицидов, регуляторов роста растений и удобрений.

Гербицид настоящего изобретения может быть использован в качестве гербицида нагорных полей при любом способе предвсходовой обработки, обработки путем смешения гербицида с почвой и при послевсходовой обработки. Сорняки пахотных угодий, к которым применимо соединение настоящего изобретения, включают широколистные сорняки, такие как сорняки семейства пасленовых, типичным примером которых является паслен черный (*Solanum nigrum*) и дурман вонючий (*Datura stramonium*); сорняки семейства мальвовых, типичным примером которых является канатник Теофраста (*Abutilon theophrasti*) и грудинка колючая (*Sida spinosa*); вьюнковые сорняки, типичным примером которых являются ипомея (*Ipomoea* spp.), такие как высокорослая ипомея (*Ipomoea purpurea*) и повой заборные (*Calystegia* spp.); сор-

няки семейства амарантовых, типичным примером которых является ширица синеватая (*Amaranthus lividus*); сложные сорняки, типичным примером которых является дурнишник (*Xanthium strumarium*), амброзия обыкновенная (*Ambrosia artemisiaefolia*), подсолнечник однолетний (*Helianthus annuus*), волосатая сыть (*Galinsoda ciliata*), бодяк полевой (*Cirsium arvense*), крестовник (*Senecio vulgaris*) и однолетний мелколепестник (*Erigeron annuus*); brassicaceous сорняки, типичным примером которых является желтушник (*Rorippa indica*), дикая горчица (*Sinapis arvensis*) и пастушья сумка обыкновенная (*Capsella bursa-pastris*); сорняки семейства горецов, типичным примером которых является горец вьющийся (*Polygonum convolvulus*) и горец вьющийся (*Polygonum convolvulus*); сорняки семейства портулаков, типичным примером которых является портулак огородный (*Portulaca oleracea*); сорняки семейства марей, типичным примером которых является марь белая (*Chenopodium album*), fig-leaved марь (марь с фиговыми листьями) (*Chenopodium ficifolium*) и *kochia* (*Kochia scoraria*); зерновые сорняки, типичным примером которых является звездчатка средняя (*Stellaria media*); scrophularaceous сорняки, типичным примером которых является вероника персидская (*Veronica persica*); сорняки семейства камелийных, типичным примером которых является коммелина обыкновенная (*Commelina communis*); губоцветные сорняки, типичным примером которых является яснотка стеблеобъемлющая (*Laminum amplexicaule*) и яснотка пурпурная (*Lamium purpureum*); сорняки семейства молочаев, типичным примером которых является молочай венчиковый (*Euphorbia supina*) и молочай пятнистый (*Euphorbia maculata*); красные (rubiaeous) сорняки, типичным примером которых является подмаренник (*Galium spurium*), подмаренник цепкий (*Galium aparine*) и марена (*Rubia akane*); сорняки семейства фиалковых, типичным примером которых является фиалка (*Viola arvensis*); и бобовые сорняки, типичным примером которых является конопля *sesbania* (*Sesbania exaltata*) и резуха (*Cassia obtusifolia*); злаковые сорняки, типичным представителем которых является сорго двухцветное (*Sorghum bicolor*), просо опадающее (*Panicum dichotomiflorum*), джонсова трава (*Sorghum halepense*), просо петушье (*Echinochloa crusgalli*), henry ползучий сорняк (*Digitaria adscendens*), овсюг (*Avena fatua*), goosegrass (гусиная трава) (*Eleusine indica*), щетинник зеленый (*Setaria viidis*) и лисохвост водяной (*Alopecurus aequalis*); и сорняки семейства сытей, типичным примером которых является purple nutsedge (сыть пурпурная) (*Cyperus rotundus*, *Cyperus esculentus*).

Далее, гербицид настоящего изобретения может также использоваться для любой предвсходовой обработки и послевсходовой обработки при поливе, в качестве гербицида для за-

ливных земель. Примеры сорняков на заливных землях включают сорняки семейства частух, типичным примером которых являются частуха обыкновенная восточная (*Alisma canaliculatum*), стрелолист (*Sagittaria trifolia*) и *Sagittaria rugosa*, сорняки семейства сытей, типичным примером которых является зонтичная сыть (*Cyperus difformis*), *Cyperus serotinus*, камыш (*Scirpus juncoides*) и каштан водяной (*Eleocharis kuroguwai*); scrothulariaceus сорняки, типичным примером которых является лжебедренец (*Lindernia puxidaria*); potenderiaceus сорняки, типичным примером которых является *monochoria* (*Monochoria vaginalis*); сорняки семейства рдестовых, типичным примером которых является рдест широколистный (*Potamogeton distinctus*); вербейниковые сорняки, типичным примером которых является ротала индийская (*Rotala indica*); и злаковые сорняки, типичным примером которых является просо петушье (*Echinochloa crus-galli*).

Примеры

Настоящее изобретение будет лучше объяснено детально со ссылкой на препаративные примеры и примеры гербицидов, но в то же время настоящее изобретение не ограничивается этими примерами.

Препаративный пример 1. 5-Хлор-8-фтор-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)-4-метоксииминотиохроман-1,1-диоксид (соединение № 1).

1-1). Синтез 5-хлор-8-фтор-6-карбоксил-4-метоксииминотиохроман-1,1-диоксид.

5-Хлор-8-фтор-6-карбоксил-4-метоксииминотиохроман-1,1-диоксид был синтезирован по способу, описанному в WO 96/30368.

¹H-ЯМР (CDCl₃): δ 3,35-3,45 (м, 2H), 3,63-3,69 (м, 2H), 4,08 (с, 3H), 7,69 (д, 1H).

1-2). Синтез 5-хлор-8-фтор-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонил-4-метоксииминотиохроман-1,1-диоксид.

Растворяют 5-хлор-8-фтор-6-карбоксил-4-метоксииминотиохроман-1,1-диоксид (0,50 г; 1,6 ммоль) в 3 мл дихлорэтана, прибавляют 0,34 мл (3,0 экв., 4,7 ммоль) тионилхлорида и смесь кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем растворитель отгоняют с получением хлорангидрида кислоты. Затем раствор полученного хлорангидрида кислоты в тетрагидрофуране прибавляют к раствору 0,18 г (1,0 экв., 1,6 ммоль) 1,3-циклогександиона в тетрагидрофуране и далее прибавляют по каплям 0,2 мл (1,0 экв., 1,6 ммоль) триэтиламина. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч и растворитель отгоняют. Полученный остаток растворяют в этилацетате и последовательно промывают водным раствором 0,2 N соляной кислоты, насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия и насыщенным водным раствором хлорида натрия. Затем промытый продукт сушат безводным сульфатом натрия и растворитель отгоняют. Остаток хроматографи-

руют на колонке (этилацетат: н-гексан=1:1), получая 0,21 г (выход 58%) 5-хлор-8-фтор-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонил-4-метоксииминотиохроман-1,1-диоксида.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2,0-2,7 (м, 6H), 3,4-3,5 (м, 4H), 4,11 (с, 3H), 6,06 (уш.с, 1H), 7,54 (д, 1H).

1-3). Синтез 5-хлор-8-фтор-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)-4-метоксииминотиохроман-1,1-диоксида.

Растворяют 5-хлор-8-фтор-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонил-4-метоксииминотиохроман-1,1-диоксида (0,22 г; 0,53 ммоль) в 4 мл ацетонитрила, прибавляют 0,1 мл (1,0 экв., 0,53 ммоль) триэтиламина и 3 капли ацетонциангидрина и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 дня. После завершения реакции, реакционную смесь экстрагируют насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия и водный слой промывают метиленхлоридом. Водный слой нейтрализуют 2%-ным раствором соляной кислоты и экстрагируют этилацетатом. Органический слой промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия и сушат над безводным сульфатом натрия и растворитель отгоняют, получая 0,22 г (выход 100%) 5-хлор-8-фтор-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)-4-метоксииминотиохроман-1,1-диоксида.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2,0-2,8 (м, 7H), 3,3-3,4 (м, 2H), 3,6-3,7 (м, 2H), 4,05 (с, 3H), 7,32 (д, 1H).

ИК (KBr): 2950, 1710, 1680, 1250, 1150 cm^{-1} .

Препаративный пример 2. 5-Хлор-8-фтор-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)-4-(2'-фторэтокси)тиохроман-1,1-диоксид (соединение № 2).

2-1). Синтез 5-хлор-8-фтор-6-карбоксил-4-(2'-фторэтокси)тиохроман-1,1-диоксида.

5-Хлор-8-фтор-6-карбоксил-4-(2'-фторэтокси)тиохроман-1,1-диоксид был синтезирован по способу, описанному в WO 96/31507.

$^1\text{H-NMR}$ (ацетон- d_6): δ 2,3-3,2 (м, 2H), 3,3-4,5 (м, 5H), 4,88 (т, 1H), 5,07 (м, 1H), 7,79 (д, 1H).

Т.пл. 163-165°C.

2-2). Синтез 5-хлор-8-фтор-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонил-4-(2'-фторэтокси)тиохроман-1,1-диоксида.

Растворяют 0,47 г (1,4 ммоль) 5-хлор-8-фтор-6-карбонил-4-(2'-фторэтокси)тиохроман-1,1-диоксида в 3 мл дихлорэтана, прибавляют 0,20 мл (2,0 экв., 2,8 ммоль) тионилхлорида и смесь перемешивают при 40-50°C в течение 3 ч. Затем растворитель отгоняют с получением хлорангидрида кислоты. Затем раствор полученного хлорангидрида кислоты в тетрагидрофуране прибавляют к раствору 0,17 г (1,0 экв., 1,4 ммоль) 1,3-циклогександиона в тетрагидрофуране и далее прибавляют по каплям 0,2 мл (1,0 экв., 1,6 ммоль) триэтиламина. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч и растворитель отгоняют. Полученный

остаток растворяют в этилацетате и последовательно промывают водным раствором 0,2N соляной кислоты, насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия и насыщенным водным раствором хлорида натрия. Затем промытый продукт сушат над безводным сульфатом натрия и растворитель отгоняют. После этого остаток хроматографируют на колонке (этилацетат:н-гексан=1:1), получая 0,5 г (выход 81%) 5-хлор-8-фтор-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонил-4-(2'-фторэтокси)тиохроман-1,1-диоксида.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2,0-2,8 (м, 8H), 3,0-4,3 (м, 4H), 4,85 (т, 1H), 4,96 (уш.с, 1H), 6,06 (уш.с, 1H), 7,54 (д, 1H).

2-3). Синтез 5-хлор-8-фтор-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)-4-(2'-фторэтокси)-1,1-диоксида.

Растворяют 0,5 г (1,1 ммоль) 5-хлор-8-фтор-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонил-4-(2'-фторэтокси)тиохроман-1,1-диоксида в 3 мл ацетонитрила, прибавляют 0,15 мл (1,0 экв., 1,1 ммоль) триэтиламина и 3 капли ацетонциангидрина и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 дня. После завершения реакции реакционную смесь экстрагируют насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия и водный слой промывают метиленхлоридом. Водный слой нейтрализуют 2%-ной соляной кислотой и экстрагируют этилацетатом. Органический слой промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия и сушат над безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняют, получая 0,5 г (выход 100%) 5-хлор-8-фтор-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)-4-(2'-фторэтокси)тиохроман-1,1-диоксида.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1,8-3,4 (м, 8H), 3,6-4,4 (м, 5H), 4,85 (т, 1H), 4,98 (уш.с, 1H), 7,36 (д, 1H). ИК (KBr): 2975, 1690, 1320, 1170 cm^{-1} .

Препаративный пример 3. 5-Хлор-8-метил-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)-4-метокситиохроман-1,1-диоксид (соединение № 3).

3-1). Синтез 5-хлор-8-метил-6-карбоксил-4-метокситиохроман-1,1-диоксид.

5-Хлор-8-метил-6-карбоксил-4-метокситиохроман-1,1-диоксид был синтезирован по способу, описанному в WO 93/18031.

$^1\text{H-NMR}$ (ацетон- d_6): δ 2,4-4,0 (м, 4H), 2,73 (с, 3H), 3,52 (с, 3H), 4,85 (т, 1H), 7,72 (д, 1H).

3-2). Синтез 5-хлор-8-метил-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонил-4-метокситиохроман-1,1-диоксида.

Растворяют 0,84 г (2,8 ммоль) 5-хлор-8-метил-6-карбоксил-4-метокситиохроман-1,1-диоксида в 6,7 мл трет-амилового спирта, прибавляют 0,34 г (1,1 экв., 3,0 ммоль) 1,3-циклогександиона и 0,63 г (1,1 экв., 3,0 ммоль) N,N-дициклогексилкарбодиимида и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем растворитель отгоняют, добавляя

ют этилацетат и воду и нерастворившееся вещество удаляют фильтрованием. Затем органический слой промывают насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия и насыщенным водным раствором хлорида натрия. Затем промытый продукт сушат над безводным сульфатом натрия и растворитель отгоняют. После этого остаток хроматографируют на колонке (этилацетат:н-гексан=1:1), получая 0,4 г (выход 36%) 5-хлор-8-метил-6-(3'-оксоциклогексенил) оксикарбонил-4-метокситиохроман-1,1-диоксида.

^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 2,0-2,8 (м, 9H), 2,78 (с, 3H), 3,0-3,4 (м, 1H), 3,49 (с, 3H), 3,6-4,2 (м, 1H), 4,81 (т, 1H), 6,07 (уш.с, 1H), 7,69 (с, 1H).

3-3). Синтез 5-хлор-8-метил-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)-4-метокситиохроман-1,1-диоксида.

Растворяют 0,40 г (1,0 ммоль) 5-хлор-8-метил-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонил-4-метокситиохроман-1,1-диоксида в 2,4 мл ацетонитрила, прибавляют 0,14 мл (1,0 экв., 1,0 ммоль) триэтиламина и 3 капли ацетонциангидрина и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 8 ч. После завершения реакции реакцию смесь экстрагируют насыщенным водным раствором карбоната натрия и водный слой промывают этилацетатом. Доводят pH водного слоя 5%-ной соляной кислотой до pH 1 и затем экстрагируют этилацетатом. Органический слой промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия и сушат над безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняют, получая 0,26 г (выход 65%) 5-хлор-8-метил-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)-4-метокситиохроман-1,1-диоксида.

^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 2,0-2,8 (м, 9H), 2,80 (с, 3H), 3,0-3,4 (м, 1H), 3,46 (с, 3H), 3,6-4,1 (м, 1H), 4,72 (т, 1H), 7,06 (с, 1H).

ИК (KBr): 2950, 1690, 1300, 1145 cm^{-1} .

Препаративный пример 4. 5-Трифторметил-3,3,8-триметил-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)тиохроман-4-он-1,1-диоксид (соединение № 4).

4-1). Синтез 5-трифторметил-3,3,8-триметил-6-карбоксил-тиохроман-4-он-1,1-диоксида.

5-Трифторметил-3,3,8-триметил-6-карбоксил-тиохроман-4-он-1,1-диоксид был синтезирован по способу синтеза 3,3,5,8-тетраметил-6-карбоксил-тиохроман-4-он-1,1-диоксида, описанному в WO 96/25413.

^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 1,51 (с, 6H), 2,82 (с, 2H), 3,61 (с, 2H), 7,75 (с, 1H).

4-2). Синтез 5-трифторметил-3,3,8-триметил-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонил-тиохроман-4-он-1,1-диоксида.

Растворяют 0,4 г (1,1 ммоль) 5-трифторметил-3,3,8-триметил-6-карбоксил-тиохроман-4-он-1,1-диоксида в 3 мл дихлорэтана, прибавляют 0,28 г (2,0 экв., 2,4 ммоль) тионилхлорида и смесь нагревают с обратным холодильником в

течение 1,5 ч. Затем растворитель отгоняют, получая хлорангидрид кислоты. Затем раствор полученного хлорангидрида кислоты в тетрагидрофуране прибавляют к раствору 0,14 г (1,1 экв., 1,3 ммоль) 1,3-циклогександиона в тетрагидрофуране и далее по каплям прибавляют 0,13 г (1,1 экв., 1,3 ммоль) триэтиламина. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч и затем растворитель отгоняют. Полученный остаток растворяют в этилацетате и промывают 0,2 Н водным раствором соляной кислоты, насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия и насыщенным водным раствором хлорида натрия. Затем промытый продукт сушат над безводным сульфатом натрия и растворитель отгоняют, получая 0,29 г (выход 58%) 5-трифторметил-3,3,8-триметил-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонилтиохроман-4-он-1,1-диоксида.

^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 1,52 (с, 6H), 2,0-2,8 (м, 6H), 2,85 (с, 3H), 3,61 (с, 2H), 6,09 (уш.с, 1H), 7,73 (с, 1H).

4-3). Синтез 5-трифторметил-3,3,8-триметил-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)тиохроман-4-он-1,1-диоксид.

Растворяют 0,29 г (0,65 ммоль) 5-трифторметил-3,3,8-триметил-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонилтиохроман-4-он-1,1-диоксида в 1,5 мл ацетонитрила, прибавляют 0,07 г (1,1 экв., 0,69 ммоль) триэтиламина и 3 капли ацетонциангидрина и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 дня. После завершения реакции реакцию смесь экстрагируют насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия и водный слой промывают метиленхлоридом. Водный слой нейтрализуют 2%-ной соляной кислотой и экстрагируют этилацетатом. Органический слой промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия и затем сушат над безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняют, получая 0,15 г (выход 30%) 5-трифторметил-3,3,8-триметил-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)тиохроман-4-он-1,1-диоксида.

^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 1,51 (с, 6H), 2,0-2,8 (м, 7H), 2,82 (с, 3H), 2,70 (с, 3H), 3,58 (с, 2H), 7,16 (с, 1H).

ИК (KBr): 3000, 1730, 1690, 1300, 1195, 1150 cm^{-1} .

Препаративный пример 5. 3,3,5,8-Тетраметил-6-[1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил]тиохроман-4-он-1,1-диоксид (соединение № 5).

5-1). Синтез 3,3,5,8-тетраметил-6-карбоксилтиохроман-4-он-1,1-диоксида.

3,3,5,8-Тетраметил-6-карбоксилтиохроман-4-он-1,1-диоксид был синтезирован по способу, описанному в WO 96/25413.

^1H -ЯМР (CDCl_3): δ 1,47 (с, 6H), 2,58 (с, 3H), 2,76 (с, 2H), 3,53 (с, 2H), 7,93 (с, 1H).

5-2). Синтез 3,3,5,8-тетраметил-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонилтиохроман-4-он-1,1-диоксида.

Растворяют 0,70 г (2,4 ммоль) 3,3,5,8-тетраметил-6-карбокситиохроман-4-он-1,1-диоксида в 4 мл дихлорэтана, прибавляют 0,56 г (2,0 экв., 4,7 ммоль) тионилхлорида и смесь перемешивают при 55°C в течение 1,5 ч. Затем растворитель отгоняют, получая хлорангидрид кислоты. Затем раствор полученного хлорангидрида кислоты в тетрагидрофуране прибавляют к раствору 0,29 г (2,6 ммоль) 1,3-циклогександиона в тетрагидрофуране и далее прибавляют по каплям 0,27 г (1,1 экв., 2,7 ммоль) триэтиламина. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч и затем растворитель отгоняют. Полученный остаток растворяют в этилацетате и последовательно промывают 0,2 Н водным раствором соляной кислоты, насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия и насыщенным водным раствором хлорида натрия. Затем промытый продукт сушат над безводным сульфатом натрия и растворитель отгоняют, получая 0,67 г (выход 68%) 3,3,5,8-тетраметил-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонилтиохроман-4-он-1,1-диоксида.

¹H-ЯМР (CDCl₃): δ 1,46 (с, 6H), 2,0-2,8 (м, 6H), 2,54 (с, 3H), 2,76 (с, 3H), 3,52 (с, 2H), 6,04 (уш.с, 1H), 7,85 (с, 1H).

5-3). Синтез 3,3,5,8-тетраметил-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)тиохроман-4-он-1,1-диоксида.

Растворяют 0,63 г (1,6 ммоль) 3,3,5,8-тетраметил-6-(3'-оксоциклогексенил)оксикарбонилтиохроман-4-он-1,1-диоксида в 3 мл ацетонитрила, прибавляют 0,17 г (1,1 экв., 1,7 ммоль) триэтиламина и 3 капли ацетонциангидрина и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 дня. После завершения реакции реакцию экстрагируют насыщенным водным раствором гидрокарбоната натрия и водный слой промывают метиленхлоридом. Водный слой нейтрализуют 2%-ной соляной кислотой и экстрагируют этилацетатом. Органический слой промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия и сушат над безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняют, получая 0,51 г (выход 81%) 3,3,5,8-тетраметил-6-(1',3'-диоксоциклогексан-2-ил-карбонил)тиохроман-4-он-1,1-диоксида.

¹H-ЯМР (CDCl₃): δ 1,45 (с, 6H), 2,0-3,0 (м, 7H), 2,05 (с, 3H), 2,70 (с, 3H), 3,51 (с, 2H), 7,07 (с, 1H).

ИК (KBr): 2975, 1700, 1680, 1260, 1195, 1125 см⁻¹.

В табл. 25 приведены структуры и ЯМР-спектры исходных соединений, используемых в вышеуказанных препаративных примерах от 1 до 5, и в табл. 37-49 приведены структуры и данные по физическим свойствам полученных соединений.

Препаративные примеры 6-55.

Соединения, приведенные в табл. 26-36, использовались в качестве исходных соединений, и соединения, приведенные в табл. 38-48, получены таким же образом, как в препаративном примере 5. В табл. 50-60 приведены данные по физическим свойствам полученных соединений.

Препаративный пример 56. Синтез 5-хлор-8-метил-6-(1-ацетокси-3-оксоциклогексен-2-ил)-4-(2-пропокси)тиохроман-1,1-диоксида.

Растворяют 0,5 г 5-хлор-8-метил-6-(1,3-диоксоциклогексан-2-илкарбонил)-4-(2-пропокси)тиохроман-1,1-диоксида (соединение № 15 в табл. 38), полученного в препаративном примере 6, в 5 мл 1,2-дихлорэтана и прибавляют 0,10 г триэтиламина. К полученному раствору добавляют 0,13 г ацетилхлорида и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 8 ч. Реакционную смесь разбавляют этилацетатом, дважды промывают 5%-ным водным раствором соляной кислоты, дважды промывают насыщенным водным раствором бикарбоната натрия, промывают насыщенным водным раствором хлорида натрия и сушат над безводным сульфатом натрия. Осушитель отфильтровывают и маточник упаривают. Затем полученное масло очищают колоночной хроматографией, получая 0,30 г соединения № 250, приведенного в табл. 38 (выход 54%). В табл. 60 приведены данные по физическим свойствам полученного соединения.

Препаративный пример 57. Синтез соли триэтиламина 5-хлор-8-метил-6-(3-оксоциклогексен-2-ил)-4-(2-пропокси)тиохроман-1,1-диоксида.

Растворяют 0,5 г 5-хлор-8-метил-6-(1,3-диоксоциклогексан-2-ил)-4-(2-пропокси)тиохроман-1,1-диоксида (соединение № 15 в табл. 38), полученного в препаративном примере 6, в 5 мл 1,2-дихлорэтана и прибавляют 0,12 г триэтиламина. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Образующиеся кристаллы выделяют фильтрованием, получая в качестве конечного продукта 0,3 соединения № 251, приведенного в табл. 48 (выход 65%). В табл. 60 приведены данные по физическим свойствам полученного соединения.

Далее в таблицах сокращения означают следующие:

m-мультиплет, d-дублет, t-триплет, q-квадруплет, dd-дублет дублетов, dt-дублет триплетов, br-уширенный.

Таблица 25

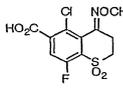
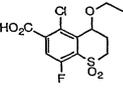
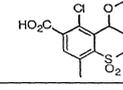
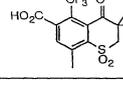
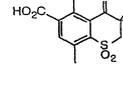
Препарат. пример №	Исходное соединение формулы (II)	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)
1		3.35-3.45(2H,m) 3.63-3.69(2H,m) 4.08(3H,s) 7.69(1H,d)
		CDCl ₃
2		2.3-3.2(2H,m) 3.3-4.5(5H,m) 4.88(1H,t) 5.07(1H,m) 7.79(1H,d)
		d ₆ -ацетон
3		2.4-4.0(4H,m) 2.73(3H,s) 3.52(3H,s) 4.85(1H,t) 7.72(1H,s)
		d ₆ -ацетон
4		1.51(6H,s) 2.82(3H,s) 3.61(2H,s) 7.75(1H,s)
		CDCl ₃
5		1.47(6H,s) 2.58(3H,s) 2.76(3H,s) 3.53(2H,s) 7.93(1H,s)
		CDCl ₃

Таблица 27

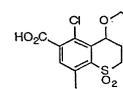
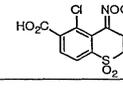
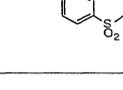
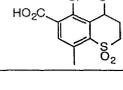
Препарат. пример №	Исходное соединение формулы (II)	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)
11		1.26(3H,t) 2.4-4.3(6H,m) 2.78(3H,s) 4.93(1H,s) 7.3-7.8(1H,br) 7.70(1H,s)
		CDCl ₃
12		3.1-3.6(4H,m) 3.89(3H,s) 7.78(2H,ABq)
		d ₆ -ацетон
13		1.50(6H,s) 2.68(3H,s) 3.49(2H,s) 7.90(1H,d) 8.22(1H,d)
		CDCl ₃
14		0.93(3H,t) 1.4-1.8(2H,m) 2.3-4.0(6H,m) 2.73(3H,s) 4.96(1H,m) 7.71(1H,s)
		d ₆ -ацетон

Таблица 26

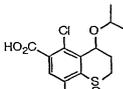
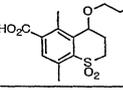
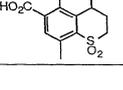
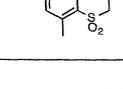
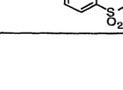
Препарат. пример №	Исходное соединение формулы (II)	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)
6		1.27(6H,d) 2.4-2.8(2H,m) 2.78(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.7-4.2(2H,m) 5.15(1H,m) 6.2-6.7(1H,broad) 7.76(1H,s)
		CDCl ₃
7		2.3-2.8(2H,m) 2.62(3H,s) 2.78(3H,s) 3.1-3.5(2H,m) 3.5-4.3(5H,m) 5.9-6.4(1H,br) 7.81(1H,s)
		CDCl ₃
8		2.5-4.3(6H,m) 2.73(3H,s) 4.60(2H,dt) 5.06(1H,m) 7.74(1H,s)
		d ₆ -ацетон
9		2.5-2.8(2H,m) 2.79(3H,s) 3.1-3.5(1H,m) 3.5-3.8(2H,m) 3.8-4.2(3H,m) 5.00(1H,m) 6.4-7.1(1H,br) 7.80(1H,s)
		CDCl ₃
10		2.3-3.9(4H,m) 3.54(3H,s) 4.86(1H,m) 7.96(2H,ABq)
		CDCl ₃

Таблица 28

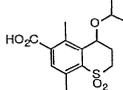
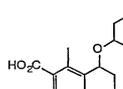
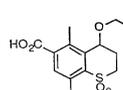
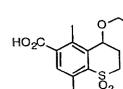
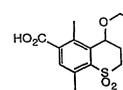
Препарат. пример №	Исходное соединение формулы (II)	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)
15		1.31(3H,d) 2.43-2.90(2H,m) 2.57(3H,s) 2.77(3H,s) 3.10-3.40(1H,m) 3.70-4.30(2H,m) 4.77-4.97(1H,m) 5.10-5.45(2H,m) 5.66-6.15(1H,m) 7.78(1H,s)
		CDCl ₃
16		0.48-1.80(5H,m) 2.20-2.70(1H,m) 2.51(3H,s) 2.70(3H,s) 2.90-4.40(4H,m) 4.60-4.80(1H,m) 4.90-6.20(3H,m) 7.72(1H,s)
		CDCl ₃
17		1.67(3H,s) 2.20-2.90(1H,m) 2.49(3H,s) 2.67(3H,s) 3.00-3.36(1H,m) 3.37-4.02(4H,m) 4.52-4.72(1H,m) 4.82(1H,s) 4.90(1H,s) 7.66(1H,s)
		CDCl ₃
18		2.60-2.74(1H,m) 2.61(3H,s) 2.77(3H,s) 3.10-3.40(1H,m) 3.70-4.15(2H,m) 4.19(2H,s) 4.70-4.90(1H,m) 5.40(1H,s) 5.50(1H,s) 7.80(1H,s)
		CDCl ₃
19		2.57(1H,t) 2.41-3.10(1H,m) 2.65(3H,s) 2.77(3H,s) 3.18-3.35(1H,m) 3.70-4.18(2H,m) 4.33(2H,d) 4.91-5.11(1H,m) 7.81(1H,s)
		CDCl ₃

Таблица 29

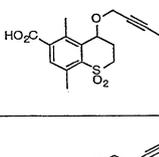
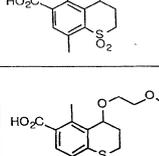
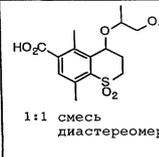
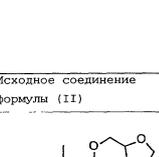
Препарат. пример №	Исходное соединение формулы (II)	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)
20	 7:3 Смесь диастереомеров	1.49(3H,d) 2.30-2.95(2H,m) 2.55(1H,d) 2.59(0.9H,s) 2.68(2.1H,s) 2.76(3H,s) 3.05-3.40(1H,m) 3.55-4.55(2H,m) 4.80-4.95(0.3H,m) 5.15-5.25(0.7H,m) 7.78(1H,s) CDCl ₃
21		1.87(3H,t) 2.25-3.48(2H,m) 2.60(3H,s) 2.70(3H,s) 3.60-4.20(2H,m) 4.38(2H,d) 4.96-5.16(1H,m) 7.69(1H,s) d ₆ -ацетон
22		1.90-3.10(4H,m) 2.59(3H,s) 2.71(3H,s) 3.17-3.32(1H,m) 3.67-4.23(4H,m) 4.77-4.97(1H,m) 7.70(1H,s) d ₆ -ацетон
23		2.03-4.14(4H,m) 2.61(3H,s) 2.76(3H,s) 3.38(3H,s) 3.43-3.78(4H,m) 4.61-4.81(1H,m) 7.76(1H,s) d ₆ -ацетон
24	 1:1 смесь диастереомеров	1.18(1.5H,d) 1.25(1.5H,d) 2.35-2.90(2H,m) 2.61(1.5H,s) 2.65(1.5H,s) 2.71(3H,s) 2.95-3.70(3H,m) 3.32(1.5H,s) 3.33(1.5H,s) 3.80-4.20(2H,m) 5.00-5.12(0.5H,m) 5.15-5.26(0.5H,m) 7.68(1H,s) d ₆ -ацетон

Таблица 30

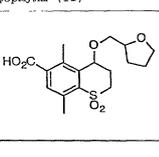
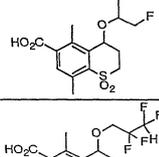
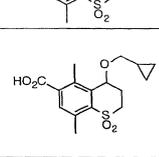
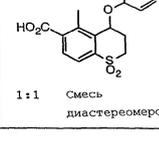
Препарат. пример №	Исходное соединение формулы (II)	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)
25		1.50-2.20(4H,m) 2.25-2.95(2H,m) 2.59(3H,s) 2.74(3H,s) 3.10-3.35(1H,m) 3.40-4.20(6H,m) 4.60-4.88(1H,m) 7.73(1H,s) CDCl ₃
26		2.5-2.9(2H,m) 2.65(3H,s) 2.78(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.8-4.5(4H,m) 4.7-4.9(2H,m) 5.0-5.2(1H,m) 7.81(1H,s) CDCl ₃
27		2.58(3H,s) 2.78(3H,s) 2.5-2.9(2H,m) 3.1-3.4(1H,m) 3.6-4.2(3H,m) 4.75-4.98(1H,m) 5.88(1H,tt) 7.85(1H,s) CDCl ₃
28		0.15-0.35(2H,m) 0.45-0.70(2H,m) 0.85-1.25(1H,m) 2.30-2.80(2H,m) 2.60(3H,s) 2.76(3H,s) 3.10-3.55(3H,m) 3.70-3.95(1H,m) 4.58-4.78(1H,m) 7.78(1H,s) CDCl ₃
29	 1:1 Смесь диастереомеров	1.30(1.5H,d) 1.73(1.5H,d) 2.63(1.5H,s) 2.65(1.5H,s) 2.77-3.00(1H,m) 3.10-3.30(1H,m) 3.63-4.32(3H,m) 4.74-4.82(0.5H,m) 4.86-4.96(0.5H,m) 5.10-5.36(2H,m) 5.60-6.05(1H,m) 7.85(1H,d) 8.08(1H,d) CDCl ₃

Таблица 31

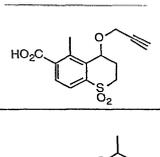
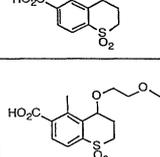
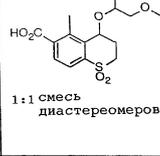
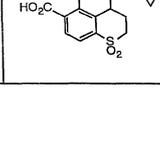
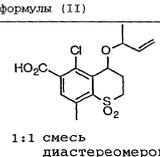
Препарат. пример №	Исходное соединение формулы (II)	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)
30		2.53-3.10(2H,m) 2.74(3H,s) 3.15-3.50(1H,m) 3.60-4.30(2H,m) 4.36(2H,d) 4.94-5.12(1H,m) 7.94(1H,d) 8.05(1H,d) CDCl ₃
31		1.49(3H,d) 2.31-4.52(9H,m) 4.78-5.32(1H,m) 7.86(1H,d) 8.55(1H,d) CDCl ₃
32		2.74(3H,s) 2.80-3.15(2H,m) 3.32(3H,s) 3.25-4.20(6H,m) 4.81-5.00(1H,m) 7.78(1H,d) 7.97(1H,d) CDCl ₃
33	 1:1 смесь диастереомеров	1.05(1.5H,d) 1.17(1.5H,d) 2.25-2.70(1H,m) 2.66(1.5H,s) 2.70(1.5H,s) 2.85-4.21(6H,m) 3.31(1.5H,s) 3.40(1.5H,s) 5.00-5.10(0.5H,m) 5.13-5.23(0.5H,m) 7.78(1H,d) 7.94(1H,d) CDCl ₃
34		0.15-0.32(3H,m) 0.44-0.68(2H,m) 1.10-1.34(1H,m) 1.90-2.75(3H,m) 2.32(3H,m) 3.10-4.30(3H,m) 4.60-4.80(1H,m) 7.20(1H,d) 7.82(1H,d) CDCl ₃

Таблица 32

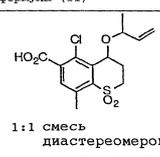
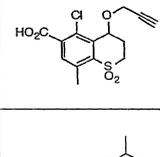
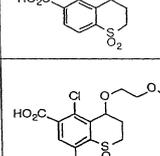
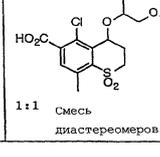
Препарат. пример №	Исходное соединение формулы (II)	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)
35	 1:1 смесь диастереомеров	1.27(1.5H,d) 1.34(1.5H,d) 2.35-2.74(2H,m) 2.77(3H,s) 3.18-3.42(1H,m) 3.85-4.40(2H,m) 5.12-6.10(4H,m) 7.75(1H,s) CDCl ₃
36		2.32-2.96(1H,m) 3.08(1H,t) 3.26-4.24(3H,m) 4.48(2H,d) 5.16-5.36(1H,m) 7.74(1H,s) d ₆ -ацетон
37		1.49(3H,t) 2.31-4.52(9H,m) 4.78-5.32(1H,m) 8.86(1H,d) 8.55(1H,d) d ₆ -ацетон
38		2.40-2.80(2H,m) 2.75(3H,s) 3.10-3.35(1H,m) 3.39(3H,s) 3.55-4.20(6H,m) 4.86-5.06(1H,m) 7.71(1H,s) CDCl ₃
39	 1:1 смесь диастереомеров	1.22(1.5H,d) 1.29(1.5H,d) 2.45-2.90(1H,m) 2.78(3H,s) 3.10-3.73(4H,m) 3.36(3H,s) 3.80-4.35(2H,m) 5.04-5.22(0.5H,m) 5.25-5.43(0.5H,m) 7.74(1H,s) CDCl ₃

Таблица 33

Препарат. пример №	Исходное соединение формулы (II)	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)
40		0.86(3H,t) 1.28(3H,d) 1.37-1.66(2H,m) 2.35-2.90(2H,m) 2.78(3H,s) 3.12-3.47(1H,m) 3.53-3.94(1H,m) 3.98-4.26(1H,m) 5.09-5.27(1H,m) 7.76(1H,s) CDCl ₃
41		0.14-0.41(2H,m) 0.42-0.73(2H,m) 0.90-1.30(1H,m) 2.43-3.90(2H,m) 2.77(3H,s) 3.11-3.40(1H,m) 3.49(2H,d) 3.75-4.08(1H,m) 4.81-5.00(1H,m) 7.75(1H,s) CDCl ₃
42		0.92(6H,d) 1.66-2.15(1H,m) 2.42-2.97(2H,m) 2.78(3H,s) 3.14-3.69(1H,m) 3.41(2H,d) 3.75-4.17(1H,m) 4.79-5.00(1H,m) 7.76(1H,s) CDCl ₃
43		0.79(3H,d) 0.90(3H,d) 1.16(1.5H,d) 1.18(1.5H,d) 1.63-2.06(1H,m) 2.43-2.98(2H,m) 2.78(3H,s) 3.19-3.78(2H,m) 3.82-4.30(1H,m) 5.11-5.21(1H,m) 7.76(1H,s) CDCl ₃
44		0.73(6H,s) 0.89(3H,s) 1.36(3H,d) 2.40-2.60(2H,m) 2.78(3H,s) 3.20-3.60(1H,m) 3.46(1H,d) 3.70-4.40(1H,m) 5.20-5.40(1H,m) 7.76(1H,s) CDCl ₃

Таблица 35

Препарат. пример №	Исходное соединение формулы (II)	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)
50		1.21(3H,d) 1.27(3H,d) 2.3-3.6(3H,m) 3.73(1H,dd) 4.06(1H,dq) 5.09-5.26(1H,m) 7.87(1H,d) 8.12(1H,d) d ₆ -ацетон
51		0.87(3H,t) 1.27(3H,d) 1.47-1.75(2H,m) 2.36-3.55(4H,m) 3.62-4.07(1H,m) 5.13-5.33(1H,m) 7.91(1H,d) 7.99(1H,d) CDCl ₃
52		0.92(9H,s) 2.50-2.90(2H,m) 3.10-3.80(4H,m) 4.85-5.05(1H,m) 7.97(2H,s) d ₆ -ацетон
53		2.42-2.87(2H,m) 3.16-3.47(1H,m) 3.53-3.74(2H,m) 3.82-4.22(3H,m) 4.88-5.08(1H,m) 7.94(1H,d) 8.08(1H,d) CDCl ₃
54		2.5-2.9(2H,m) 3.0-3.9(2H,m) 4.0-4.6(2H,m) 5.16-5.36(1H,m) 8.02(2H,s) d ₆ -ацетон

Таблица 34

Препарат. пример №	Исходное соединение формулы (II)	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)
45		2.70(3H,s) 3.15-3.40(2H,m) 3.54-3.86(2H,m) 4.10(3H,s) 7.65(1H,s) d ₆ -ацетон
46		1.35(3H,t) 2.74(3H,s) 3.10-3.75(4H,m) 4.32(2H,q) 7.66(1H,s) CDCl ₃
47		2.30-4.15(8H,m) 3.32(3H,s) 4.92-5.12(1H,m) 7.90(1H,d) 8.01(1H,d) d ₆ -ацетон
48		1.19(3H,t) 2.5-2.9(2H,m) 3.4-3.9(4H,m) 4.88-5.08(1H,m) 7.94(1H,d) 7.96(1H,d) d ₆ -ацетон
49		0.91(3H,t) 1.4-1.8(2H,m) 2.3-3.1(2H,m) 3.2-3.9(4H,m) 4.85-5.05(1H,m) 7.95(1H,d) 7.97(1H,d) d ₆ -ацетон

Таблица 36

Препарат. пример №	Исходное соединение формулы (II)	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)
55		2.4-3.1(2H,m) 3.1-4.0(2H,m) 4.0-4.7(3H,m) 4.8-5.2(2H,m) 5.26-5.46(1H,m) 7.26(1H,s) d ₆ -ацетон
56		1.22(6H,d) 1.9-2.2(2H,m) 2.3-2.9(6H,m) 2.73(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.7-4.3(2H,m) 5.02(1H,m) 7.05(1H,s) CDCl ₃
57		1.22(6H,d) 1.9-2.2(2H,m) 2.3-2.9(6H,m) 2.73(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.7-4.3(2H,m) 5.02(1H,m) 7.05(1H,s) CDCl ₃

Таблица 37

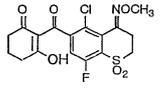
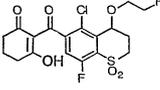
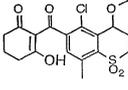
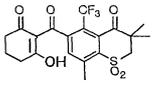
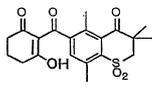
Препарат, пример №	Соед. №	Полученное соединение	Выход (%)
1	1		58
2	2		81
3	3		23
4	4		17
5	5		55

Таблица 38

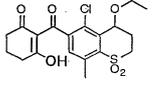
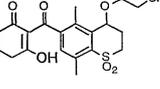
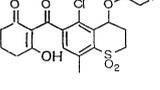
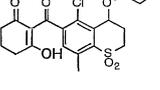
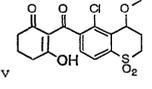
Препарат, пример №	Соед. №	Полученное соединение	Выход (%)
6	15		62
7	98		86
8	104		98
9	108		60
10	6		64

Таблица 39

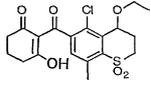
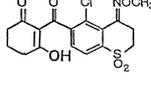
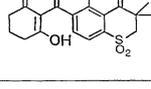
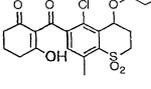
Препарат, пример №	Соед. №	Полученное соединение	Выход (%)
11	13		63
12	165		42
13	202		83
14	14		62

Таблица 40

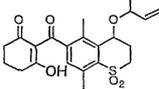
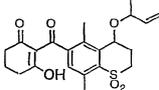
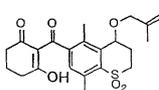
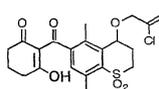
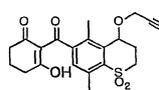
Препарат, пример №	Соед. №	Полученное соединение	Выход (%)
15	216		72
16	238		61
17	217		43
18	218		73
19	219		53

Таблица 41

Препарат, пример №	Соед. №	Полученное соединение	Выход (%)
20	220		85
21	221		52
22	222		60
23	223		25
24	224		83

Таблица 43

Препарат, пример №	Соед. №	Полученное соединение	Выход (%)
30	228		78
31	229		36
32	230		56
33	231		93
34	241		75

Таблица 42

Препарат, пример №	Соед. №	Полученное соединение	Выход (%)
25	239		76
26	225		78
27	226		62
28	240		82
29	227		7

Таблица 44

Препарат, пример №	Соед. №	Полученное соединение	Выход (%)
35	232		91
36	233		90
37	234		7
38	235		49
39	236		92

Таблица 45

Препарат, пример №	Соед. №	Полученное соединение	Выход (%)
40	16		38
41	242		6
42	17		95
43	243		94
44	244		84

Таблица 47

Препарат, пример №	Соед. №	Полученное соединение	Выход (%)
50	9		70
51	10		43
52	245		39
53	154		20
54	152		30

Таблица 46

Препарат, пример №	Соед. №	Полученное соединение	Выход (%)
45	168		58
46	169		66
47	237		9
48	7		58
49	8		64

Таблица 48

Препарат, пример №	Соед. №	Полученное соединение	Выход (%)
55	246		30
56	250		54
57	251		65

Таблица 49

Препарат. пример №	Соед. №	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)	ИК (KBc) (см ⁻¹)
1	1	2.0-2.7(6H,m) 3.4-3.5(4H,m) 4.11(3H,s) 6.06(1H,br) 7.54(1H,d)	2950,1710,1680 1250,1150
		CDCl ₃	
2	2	1.8-3.4(8H,m) 3.6-4.4(5H,m) 4.85(1H,t) 4.98(1H,br) 7.36(1H,d)	2975,1690,1320 1170
		CDCl ₃	
3	3	2.0-2.8(9H,m) 2.80(3H,s) 3.0-3.4(1H,m) 3.46(3H,s) 3.6-4.1(1H,m) 4.72(1H,t) 7.06(1H,s)	2950,1690,1300 1145
		CDCl ₃	
4	4	1.51(6H,s) 2.0-2.8(7H,m) 2.82(3H,s) 2.70(3H,s) 3.58(2H,s) 7.16(1H,s)	3000,1730,1690 1300,1195,1150
		CDCl ₃	
5	5	1.45(6H,s) 2.0-3.0(7H,m) 2.05(3H,s) 2.70(3H,s) 3.51(2H,s) 7.07(1H,s)	2975,1700,1680 1260,1195,1125
		CDCl ₃	

Таблица 52

Препарат. пример №	Соед. №	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)	ИК (KBc) (см ⁻¹)
15	216	1.27(3H,d) 1.90-2.90(8H,m) 2.20(3H,s) 2.75(3H,s) 3.10-3.35(1H,m) 3.70-4.20(2H,m) 4.68-4.88(1H,m) 5.10-5.36(2H,m) 5.60-6.10(1H,m) 6.93(1H,s)	3450,2980,1680 1550,1440,1300 1280,1120,1060 920,750,590
		CDCl ₃	
16	238	0.89(3H,t) 1.40-1.80(2H,m) 1.90-3.08(8H,m) 2.21(3H,s) 2.65(3H,s) 3.10-3.40(1H,m) 3.58-4.18(2H,m) 4.80-5.00(1H,m) 5.10-6.10(3H,m) 7.05(1H,s)	3550,3100,2950 1680,1600,1400 1300,1130
		CDCl ₃	
17	217	1.75(3H,s) 2.20(3H,s) 2.61(3H,s) 2.80-3.48(8H,m) 3.51-4.33(4H,m) 4.70-4.95(2H,m) 4.89-5.15(1H,m) 6.94(1H,s)	3500,3190,2950 1580,1400,1280, 1120
		d ₆ -ацетон	
18	218	2.11-2.87(7H,m) 2.22(3H,s) 2.77(3H,s) 3.10-3.40(1H,s) 3.70-4.10(2H,m) 4.14(2H,s) 4.62-4.82(1H,m) 5.37(1H,s) 5.51(1H,s) 6.97(1H,s)	2950,1680,1550 1410,1310,1280 1190,1120,920 750,590,550
		CDCl ₃	
19	219	1.90-2.90(8H,m) 2.27(3H,s) 2.71(3H,s) 3.05-3.45(1H,m) 3.65-4.34(2H,m) 4.29(2H,d) 4.86-5.05(1H,m) 6.96(1H,s)	3450,3290,2950 1680,1550,1440 1310,1120,1060 920,790,750,590
		CDCl ₃	

Таблица 50

Препарат. пример №	Соед. №	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)	ИК (KBc) (см ⁻¹)
6	15	1.22(6H,d) 1.9-2.2(2H,m) 2.3-2.9(6H,m) 2.73(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.7-4.3(2H,m) 5.02(1H,m) 7.05(1H,s)	1740,1690,1310, 1130
		CDCl ₃	
7	98	1.9-2.2(2H,m) 2.23(3H,s) 2.3-4.1(12H,m) 2.71(3H,s) 4.67(1H,m) 6.96(1H,s)	1750,1690,1300 1140
		CDCl ₃	
8	104	1.9-2.2(2H,m) 2.3-4.2(10H,m) 4.55(2H,m) 4.91(1H,m) 7.07(1H,s)	1680,1330,1290 1140
		CDCl ₃	
9	108	1.9-2.2(2H,m) 2.3-4.3(12H,m) 2.74(3H,s) 4.90(1H,s) 7.07(1H,s)	1680,1290,1120
		CDCl ₃	
10	6	1.9-2.2(2H,m) 2.3-3.9(8H,m) 3.49(3H,s) 4.79(1H,m) 7.48(1H,d) 7.87(1H,d)	1680,1300,1140
		d ₆ -ацетон	

Таблица 53

Препарат. пример №	Соед. №	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)	ИК (KBc) (см ⁻¹)
20	220	1.48(3H,d) 1.90-2.95(6H,m) 2.04(2H,t) 2.22(0.9H,s) 2.31(2.1H,s) 2.53(1H,d) 2.71(3H,s) 3.10-3.35(1H,m) 3.55-4.50(2H,m) 4.75-4.95(0.3H,m) 5.05-5.20(0.7H,m) 6.95(1H,s) 7:3 Смесь диастереомеров	3300,3275,3000 2945,2900,1680 1590,1440,1410 1300,1280,1190 1120,1090,1050
		CDCl ₃	
21	221	1.87(3H,t) 1.90-2.90(7H,m) 2.26(3H,s) 2.70(3H,s) 3.05-3.35(1H,m) 3.65-4.35(2H,m) 4.35(2H,d) 4.82-5.00(1H,m) 6.93(1H,s)	3460,2960,1740 1690,1595,1450 1390,1310,1290 1250,1195,1130
		CDCl ₃	
22	222	1.90-2.95(10H,m) 2.23(3H,s) 2.71(3H,s) 3.05-3.35(1H,m) 3.40-4.25(4H,m) 4.54-4.74(1H,m) 6.95(1H,s)	3390,2950,1730 1680,1565,1440 1310,1290,1120 1080,920,750
		CDCl ₃	
23	223	1.53(8H,m) 2.24(3H,s) 2.71(3H,s) 3.10-3.30(1H,m) 3.36(3H,s) 3.51-3.93(5H,m) 4.54-4.74(1H,m) 6.94(1H,s)	2940,1670,1540 1440,1410,1300 1280,1180,1120 1070,910,740
		CDCl ₃	
24	224	1.18(1.5H,d) 1.21(1.5H,d) 1.70-2.20(3H,m) 2.25-2.55(2H,m) 2.26(1.5H,s) 2.31(1.5H,s) 2.60-2.90(3H,m) 2.72(3H,s) 3.00-3.60(3H,m) 3.31(1.5H,s) 3.34(1.5H,s) 3.70-4.30(2H,m) 4.70-4.90(0.5H,m) 5.00-5.15(0.5H,m) 6.93(1H,s)	2950,1680,1570 1560,1300,1280 1120,1045,920 750
		1:1 смесь диастереомеров CDCl ₃	

Таблица 51

Препарат. пример №	Соед. №	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)	ИК (KBc) (см ⁻¹)
11	13	1.22(3H,t) 1.9-2.3(2H,m) 2.3-4.2(10H,m) 2.73(3H,s) 4.82(1H,m) 7.05(1H,s)	1680,1310,1130
		CDCl ₃	
12	165	1.9-2.2(2H,m) 2.3-2.6(2H,m) 2.7-3.1(2H,m) 3.3-3.7(4H,m) 4.05(3H,s) 7.46(1H,d) 7.93(1H,d)	1740,1690,1310 1160
		d ₆ -ацетон	
13	202	1.48(6H,s) 1.9-2.2(2H,m) 2.35(3H,s) 2.3-2.5(2H,m) 2.7-2.9(2H,m) 3.48(2H,s) 7.32(1H,d) 7.85(1H,d)	1750,1690,1310, 1140
		CDCl ₃	
14	14	0.91(3H,t) 1.4-1.8(2H,m) 1.9-4.2(12H,m) 2.72(3H,s) 4.80(1H,s) 7.05(1H,s)	1690,1300,1140
		CDCl ₃	

Таблица 54

Препарат. пример №	Соед. №	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)	ИК (KBc) (см ⁻¹)
25	239	1.50-2.90(12H,m) 2.23(3H,s) 2.71(3H,s) 3.05-3.30(1H,m) 3.40-4.20(6H,m) 4.50-4.70(1H,m) 6.94(1H,s)	2950,2880,1785 1560,1310,1290 1190,1125,1075 920,760,600,550
		CDCl ₃	
26	225	1.9-2.9(8H,m) 2.28(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.8-4.4(4H,m) 3.5-4.2(3H,m) 4.7-4.9(1H,m) 5.93(1H,t) 6.99(1H,s)	2980,1740,4680 1560,1420,1310 1290,1190,1130 1050,920,790 760
		CDCl ₃	
27	226	1.9-2.9(8H,m) 2.19(3H,s) 2.72(3H,s) 3.1-3.4(1H,m) 3.5-4.2(3H,m) 4.7-4.9(1H,m) 5.93(1H,t) 6.99(1H,s)	2950,1730,1680 1560,1410,1310 1290,1240,1190 1120,1100,920 840,790,760
		CDCl ₃	
28	240	0.10-0.30(2H,m) 0.45-0.65(2H,m) 0.90-1.25(1H,m) 1.90-2.90(8H,m) 2.23(3H,s) 2.70(3H,s) 3.05-3.60(3H,m) 3.65-4.05(1H,m) 4.50-4.67(1H,m) 6.93(1H,s)	2980,1690,1560 1420,1320,1300 1200,1140,1080 935,765,600 560
		CDCl ₃	
29	227	1.2-1.4(3H,d) 1.8-2.9(10H,m) 3.1-3.4(1H,m) 3.6-4.2(3H,m) 4.6-4.9(1H,m) 5.0-5.9(3H,m) 7.16(1H,d) 7.80(1H,d)	2970,1590,1400, 1315,1295,1200, 1130
		CDCl ₃	

Таблица 55

Препарат. пример №	Соед. №	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)	ИК (KBr) (см ⁻¹)
30	228	1.90-2.90(8H,m) 2.32(3H,s) 3.10-3.40(1H,m) 3.60-4.20(2H,m) 4.31(2H,d) 4.88-5.08(1H,m) 7.21(1H,d) 7.81(1H,d) CDCl ₃	3370,2950,1680 1550,1410,1310 1280,1180,1120 1060,750
31	229	1.47(3H,d) 1.85-2.90(8H,m) 2.25(3H,s) 3.05-4.40(4H,m) 4.80-5.00(0.5H,m) 5.10-5.30(0.5H,m) 7.21(1H,d) 7.83(1H,d) CDCl ₃	3280,2950,1680 1550,1420,1300 1290,1190,1120 1090,1050,910 750,590
32	230	2.00-3.10(8H,m) 2.30(3H,s) 3.10-3.30(1H,m) 3.30(3H,s) 3.42-3.95(5H,m) 4.73-4.93(1H,m) 7.31(1H,d) 7.70(1H,d) CDCl ₃	3450,2900,1680 1550,1430,1280 1130,1080
33	231	1.14-1.26(3H,m) 1.90-3.65(14H,m) 3.32(3H,s) 3.72-4.10(2H,m) 4.75-4.95(0.5H,m) 5.00-5.20(0.5H,m) 7.19(1H,d) 7.80(1H,d) 1:1 смесь диастереомеров CDCl ₃	3480,2950,1730 1670,1410,1300 1190,1120,1040 970,910,750 600,550
34	241	0.15-0.32(2H,m) 0.44-0.68(2H,m) 1.10-1.34(1H,m) 1.90-2.80(9H,m) 2.30(3H,s) 3.10-4.30(3H,m) 4.55-4.75(1H,m) 7.20(1H,d) 7.82(1H,d) CDCl ₃	2960,1730,1610 1410,1290,1190 1120,1050,910 800,750

Таблица 56

Препарат. пример №	Соед. №	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)	ИК (KBr) (см ⁻¹)
35	232	1.24(1.5H,d) 1.28(1.5H,d) 1.90-2.90(8H,m) 2.79(3H,s) 3.10-3.40(1H,m) 3.70-4.35(2H,m) 4.95-5.40(3H,m) 5.60-6.15(1H,m) 7.05(1H,s) 1:1 смесь диастереомеров CDCl ₃	3020,2980,1690 1580,1320,1300 1150,1080,930 760
36	233	2.00-2.95(8H,m) 2.73(3H,s) 3.15-3.35(1H,m) 3.83-4.40(2H,m) 4.34(2H,d) 5.00-5.20(1H,m) 7.07(1H,s) CDCl ₃	3380,2960,1740 1680,1570,1420 1310,1290,1130 1060,910,740 590
37	234	1.43(1.5H,d) 1.48(1.5H,d) 1.8-2.2(4H,m) 2.3-2.8(6H,m) 2.71(3H,s) 3.0-3.4(1H,m) 3.6-4.1(1H,m) 5.02-5.15(0.5H,m) 5.35-5.45(0.5H,m) 7.07(1H,s) CDCl ₃	2980,1600,1400 1320,1300,1145 1110,1070,920 750
38	235	1.95-2.70(8H,m) 2.73(3H,s) 3.00-4.20(6H,m) 3.35(3H,s) 4.77-4.97(1H,m) 7.05(1H,s) CDCl ₃	3460,2940,1680 1410,1290,1130 1070,910,740 590,550
39	236	1.20(1.5H,d) 1.23(1.5H,d) 1.80-2.86(7H,m) 2.73(3H,s) 2.90-3.68(4H,m) 3.34(3H,s) 3.76-4.42(2H,m) 5.00-5.15(0.5H,m) 5.15-5.35(0.5H,m) 7.05(1H,s) 1:1 смесь диастереомеров CDCl ₃	3540,2940,1680 1560,1410,1310 1290,1130,1050 980,910,740 590

Таблица 57

Препарат. пример №	Соед. №	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)	ИК (KBr) (см ⁻¹)
40	16	0.84(3H,d) 1.19(3H,d) 1.34-1.68(2H,m) 1.96-2.10(2H,m) 2.27-2.93(6H,m) 2.73(3H,s) 3.85-4.26(1H,m) 3.06-3.40(1H,m) 3.45-3.78(1H,m) 3.85-4.26(1H,m) 5.00-5.10(1H,m) 7.04(1H,s) 1:1 смесь диастереомеров CDCl ₃	3000,2970,2900 1740,1690,1570 1420,1390,1310 1290,1160,1140 1060,1000,920
41	242	0.2-0.4(2H,m) 0.5-0.7(2H,m) 1.2-1.6(1H,m) 1.8-2.2(2H,m) 2.3-2.8(6H,m) 2.71(3H,s) 2.92(2H,d) 3.0-3.6(2H,m) 4.7-4.9(1H,m) 7.03(1H,s) CDCl ₃	2980,1625,1400 1320,1300,1190 1140,1080,760
42	17	0.90(6H,d) 1.70-1.93(1H,m) 1.97-2.19(2H,m) 2.37-2.87(6H,m) 2.73(3H,s) 3.06-3.26(1H,m) 3.35(2H,d) 3.75-4.08(1H,m) 4.68-4.88(1H,m) 7.05(1H,s) CDCl ₃	2980,2900,1680 1580,1420,1310 1140,1080,920 750,590
43	243	0.79(3H,d) 0.89(3H,d) 1.13(3H,d) 1.65-2.19(3H,m) 2.28-2.94(6H,m) 2.74(3H,s) 3.16-3.65(2H,m) 3.82-4.29(1H,m) 5.00-5.15(1H,m) 7.05(1H,s) CDCl ₃	2980,2900,1680 1580,1420,1310 1140,1080,920 750,590
44	244	0.73(6H,s) 0.88(3H,s) 1.15(3H,d) 1.90-2.90(8H,m) 2.78(3H,s) 3.10-3.55(2H,m) 3.75-4.45(1H,m) 5.13(1H,br) 7.05(1H,s) CDCl ₃	3000,2900,1690 1580,1430,1390 1320,1300,1140 1100,1060,920 850

Таблица 58

Препарат. пример №	Соед. №	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)	ИК (KBr) (см ⁻¹)
45	168	2.20-3.15(6H,m) 2.64(3H,s) 3.20-3.39(2H,m) 3.51-3.70(2H,m) 4.01(3H,s) 7.19(1H,s) d ₆ -ацетон	2950,1665,1550 1410,1315,1280 1160,1040,935 740,590,550
46	169	1.32(3H,t) 1.90-2.95(6H,m) 2.70(3H,s) 3.20-3.51(4H,m) 4.29(2H,q) 7.00(1H,s) CDCl ₃	3550,2980,2950 1730,1680,1560 1410,1320,1150 1040
47	237	1.90-4.15(14H,m) 3.29(3H,s) 4.82-5.00(1H,m) 7.50(1H,d) 7.85(1H,d) CDCl ₃	3450,2950,1680 1560,1400,1310 1130
48	7	1.8-2.3(2H,m) 2.4-3.0(4H,m) 3.2-4.1(6H,m) 4.8-5.0(1H,m) 7.31(1H,d) 7.90(1H,d) CDCl ₃	2920,1660,1590 1470,1395,1140 880,750
49	8	0.91(3H,t) 1.8-2.2(2H,m) 2.3-2.9(6H,m) 3.1-4.0(6H,m) 4.70-4.92(1H,m) 7.31(1H,d) 7.89(1H,d) CDCl ₃	3000,1660,1600 1350,1330,1150 1100,920,880

Таблица 59

Препарат. пример №	Соед. №	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)	ИК (KBr) (см ⁻¹)
50	9	1.22(6H,d) 1.86-2.25(2H,m) 2.30-2.90(6H,m) 3.10-3.40(1H,m) 3.70-4.20(2H,m) 4.99(1H,m) 7.30(1H,d) 7.89(1H,d) CDCl ₃	3500,3000,1680 1600,1420,1320, 1150,1060
51	10	0.85(3H,t) 1.21(3H,d) 1.42-1.72(2H,m) 1.94-2.22(2H,m) 2.37-2.98(6H,m) 3.07-3.42(1H,m) 3.54-4.06(2H,m) 4.92-5.12(1H,m) 7.30(1H,d) 7.91(1H,d) CDCl ₃	3470,3000,2960 2900,1690,1570 1420,1320,1300 1160,1140,1060 1000,950,750
52	245	0.90(9H,s) 2.2-2.9(8H,m) 3.1-3.9(4H,m) 4.70-4.90(1H,m) 7.33(1H,d) 7.89(1H,d) CDCl ₃	3400,2995,2990 1695,1580,1330 1150,1095,1020
53	154	1.92-2.22(2H,m) 2.30-3.04(6H,m) 3.13-3.42(1H,m) 3.56-3.73(2H,m) 3.77-4.18(3H,m) 4.78-4.95(1H,m) 7.32(1H,d) 7.92(1H,d) CDCl ₃	3460,2960,1740 1680,1590,1570 1420,1340,1320 1300,1160,1140, 1110,760
54	152	2.2-3.0(8H,m) 3.2-3.4(1H,m) 3.7-4.1(3H,m) 4.93-5.08(1H,m) 7.93(1H,d) 7.36(1H,d) CDCl ₃	3360,2975,1690 1420,1300,1150 1020,980,920 840,750

Таблица 60

Препарат. пример №	Соед. №	ЯМР (м.д., внутренний стандарт ТМС)	ИК (KBr) (см ⁻¹)
55	246	2.2-3.0(6H,m) 3.2-3.5(1H,m) 3.8-4.5(4H,m) 4.6-5.0(2H,m) 5.1-5.3(1H,m) 7.31(1H,s) CDCl ₃	3400,2975,2900 1690,1580,1345 1320,1300,1200 1140,1100,1080 920,750
56	250	1.98-2.20(2H,m) 2.29-2.95(6H,m) 2.74(3H,s) 3.06-3.42(1H,m) 3.51-3.77(2H,m) 3.80-4.26(3H,m) 4.80-5.00(1H,m) 7.07(1H,s) CDCl ₃	2950,1740,1680 1570,1310,1290 1150,1130,1070 910,750,590,550
57	251	0.91(3H,t) 1.48-1.81(2H,m) 1.97-2.18(8H,m) 2.26-2.87(6H,m) 2.72(3H,s) 3.09-3.35(1H,m) 3.46-3.61(2H,m) 3.77-4.17(1H,m) 4.70-4.90(1H,m) 7.05(1H,s) CDCl ₃	2970,2950,2880 1680,1580,1560 1410,1310,1290 1150,1130,1070 910,740,590,540

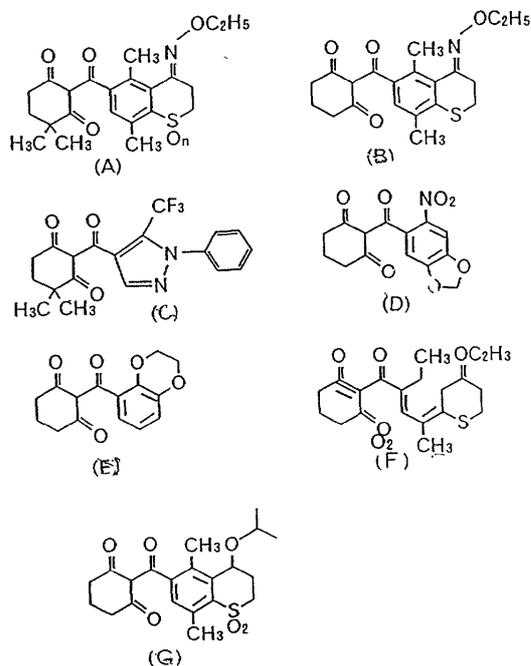
Примеры гербицидов

(1) Получение гербицидов.

Однородно измельчают и смешивают 97 мас.ч. талька (товарное название: Zeaklite, по-

ставляемого Zeaklite Industry) как носителя, 1,5 мас.ч. алкилсульфоновой кислоты (товарное название: Neorex, поставляемой Kao-Atlas K.K.) в качестве поверхностно-активного вещества и 1,5 мас.ч. неионного и анионного поверхностно-активного вещества (товарное название: Sorpol 800A, поставляемого Toho Chemical Co., Ltd.) для приготовления носителя для смачиваемого порошка.

Для получения гербицидов однородно измельчают и смешивают 90 мас.ч. указанного выше носителя для приготовления смачиваемого порошка и 10 мас.ч. одного из соединений настоящего изобретения. Далее в примерах гербицидов для сравнения сравниваемые гербициды готовят также из нижеприведенных соединений от (A) до (G) тем же самым способом.



Соединения (A) и (B) раскрыты в WO 94/08988, соединения (C), (D) и (E) раскрыты в Европейском патенте 94/283261, и соединения (F) и (G) раскрыты в WO 94/04524.

(2) Рейтинги оценок эффективности гербицидов и фитотоксичности по отношению к сельскохозяйственным культурам.

Рейтинг определяют как отношение массы оставшихся растений к массе растений на необработанном участке, что равно отношению (масса оставшихся растений на обработанном участке/масса растений на необработанном участке) × 100. Рейтинги (оценки) относятся к нижеприведенным биологическим тестам.

Рейтинги Эффективность гербицида	Отношение массы оставшихся растений к массе растений на необработанном участке (%)
0	81-100
1	61-80
2	41-60
3	21-40
4	1-20
5	0
Фитотоксичность к сельскохозяйственным культурам	Отношение массы оставшихся растений к массе растений на необработанном участке (%)
-	100
±	95-99
+	90-94
++	80-89
+++	0-79

(3) Биологические тесты.

(а) Тест 1 (предвсходовая обработка нагорных полей).

Тестирование при предвсходовой обработке нагорных полей проводят следующим образом по отношению к соединениям №№ 1-5 (примеры) и соединениям от (A) до (E) (сравнительные примеры).

Семена сорняков, таких как канатник Теофраста, дурман вонючий, паслен черный, просо петиушье, гигантский сорняк ползучий (large crabgrass) и семена кукурузы, сорго и хлопка высеивают в 1/5000 ар горшочки Вагнера, заполненные суходольной почвой и покрывают слоем той же почвы. Затем заранее определенное количество гербицида, полученного указанным способом (1), суспендируют в воде, и суспензию равномерно распыляют на поверхность почвенного слоя. Затем семена проращивают в теплице и на 20-й день после обработки гербицид оценивают с точки зрения гербицидной эффективности и уровня фитотоксичности к сельскохозяйственным культурам на основании рейтингов (оценок), приведенных в (2).

Эти результаты приведены в табл. 61.

Таблица 61

Соед. №	Доза (г/га)	Гербицидная эффективность					Фитотоксичность		
		AA	BB	CC	DD	EE	FF	GG	HH
1	300	5	5	5	3	0	-	-	-
2	300	5	5	5	4	3	-	-	-
3	300	5	5	5	5	5	-	-	-
4	100	5	5	5	0	0	-	-	-
5	300	5	5	5	0	3	-	-	-
A	300	5	5	5	3	1	-	++	++
B	300	1	0	0	0	0	-	-	-
C	300	0	1	1	0	0	-	-	-
D	300	1	0	1	0	0	-	-	-
E	300	0	0	0	0	0	-	-	-

AA=Канатник Теофраста, BB=Дурман вонючий, CC=Паслен черный, DD=просо петушьё, EE=Гигантский ползучий сорняк (Large crabgrass), FF=Кукуруза, GG=Сорго, HH=Хлопок.

В табл. 61 показано, что гербициды настоящего изобретения могут селективно подавлять широкий набор сорняков суходольных земель при низких дозах, не вызывая фитотоксичности по отношению к кукурузе, сорго и хлопку. В противоположность этому также найдено, что соединения А малоэффективно при защите сорго и хлопка и что все соединения от В до Е являются мало эффективными по отношению ко всем тестируемым сорнякам.

(b) Тест 1 (послевсходовая обработка нагорных полей).

Тестирование при послевсходовой обработки проводилось следующим образом в отношении соединений №№ 1-5 (примеры) и соединений (А), (С), (В) и (Е) (сравнительные примеры).

Семена сорняков, таких как дурнушник, канатник Теофраста, дурман вонючий, просо петушьё и гигантский ползучий сорняк (large crabgrass) и семена кукурузы, сорго и свеклы высевали в 1/5000 ар горшочки Вагнера, заполненные почвой нагорных полей и покрывали слоем почвы. Семена проращивались в теплице и на стадии от 3-го и 4-го листка этих растений, заранее определенное количество гербицида, полученного указанным способом (1), суспендировали в воде и суспензию равномерно распыляли на листья и стебли растений в количестве 2000 л/га. Затем растения выращивали в теплице и на 30-й день после обработки проводили оценку эффективности гербицида и фитотоксичности по отношению к культурам на основании рейтингов, приведенных в (2). Эти результаты приведены в табл. 62.

Таблица 62

Соед. №	Доза (г/га)	Гербицидная эффективность					Фитотоксичность		
		AA	BB	CC	DD	EE	FF	GG	HH
1	300	5	5	4	0	0	-	-	-
2	300	5	5	5	4	4	-	-	±
3	300	5	5	3	3	3	-	-	±
4	100	4	5	5	4	3	-	-	±
5	300	5	4	2	4	3	-	-	-
А	300	5	5	5	4	0	-	++	+++
С	300	5	0	5	0	1	-	++	+++
Д	300	5	4	5	0	1	-	++	+++
Е	300	0	0	0	0	0	-	-	-

AA=Дурнушник, BB=Канатник Теофраста, CC=Дурман вонючий, DD=просо петушьё, EE=Гигантский ползучий сорняк (large crabgrass), FF=Кукуруза, GG=Сорго, HH=Свекла.

В табл. 62 показано, что гербициды настоящего изобретения не проявляют фитотоксичности по отношению к кукурузе или сорго, обладают селективностью по отношению к свекле, и, кроме того, могут селективно контролировать широкий круг сорняков суходолья при низких дозах. В противоположность этому также показано, что соединения А, С и Д малоэффективны для сохранности сорго и свеклы, а соединение Е малоэффективно по отношению ко всем тестируемым сорнякам.

(c) Тест 2 предвсходовая обработка нагорных полей.

Тестирование при предвсходовой обработке проводят следующим образом в отношении соединений №№ 6, 15, 104 и 165 (примеры) и соединений (F) (сравнительные примеры).

Семена сорняков, таких как канатник Теофраста, паслен черный, просо петушьё, гигантский ползучий сорняк (large crabgrass), гигантский лисохвост и семена кукурузы и хлопка высевались в 1/5000 ар горшочки Вагнера, заполненные почвой нагорных полей и покрытые этой же почвой. Затем заранее определенное количество гербицида, полученного указанным способом (1), суспендируют в воде и суспензию равномерно распыляют на поверхность почвенного слоя. Затем семена проращивают в теплице и на 20-й день после обработки гербицидов оценивают с точки зрения гербицидной эффективности и уровня фитотоксичности по отношению к этим культурам на основании рейтингов, приведенных в (2).

Эти результаты приведены в табл. 63.

Таблица 63

Соед. №	Доза (г/га)	Гербицидная эффективность					Фитотоксичность	
		AA	BB	CC	DD	EE	FF	GG
6	100	5	5	3	5	3	-	-
15	100	5	5	5	4	4	-	-

104	100	5	5	4	5	4	-	-
165	100	5	5	5	5	3	-	-
F	100	5	5	0	1	0	-	-

AA=Канатник Теофраста, BB=Дурман вонючий, CC=Паслен черный, DD=Гигантский ползучий сорняк (large crabgrass), EE=Гигантский лисохвост, FF=Кукуруза, GG=Хлопок.

В табл. 63 показано, что гербициды настоящего изобретения не проявляют фитотоксичности по отношению к кукурузе и хлопку и могут селективно контролировать широкий набор сорняков суходолья при низкой дозе. В противоположность этому найдено, что соединение E малоэффективно в отношении злаковых сорняков.

(d) Тест 2 (послевсходовая обработка нагорных полей).

Тестирование при послевсходовой обработки проводилось следующим образом в отношении соединений №№ 15, 104, 165 и 202 (примеры) и соединения (F) (сравнительный пример).

Семена сорняков, таких как дурнишник, и канатник Теофраста, паслен черный, просо пе-

тушь, гигантский ползучий сорняк (large crabgrass), гигантский лисохвост и семена кукурузы и сорго высевали в 1/5000 ар горшочки Вагнера, заполненные почвой нагорных полей и покрывали слоем почвы. Семена проращивали в теплице и на стадии от 3-го до 4-го листа этих растений заранее определенное количество гербицида, полученного указанным способом (1), суспендировали в воде и суспензию равномерно распыляли на листья и стебли растений в количестве 2000 л/га. Затем растения выращивали в теплице и на 30-й день после обработки проводили оценку данного гербицида с точки зрения гербицидной эффективности и фитотоксичности по отношению к культурам на основании оценок, приведенных в (2). Эти результаты приведены в табл. 64.

Таблица 64

Соед. №	Доза (г/га)	Гербицидная эффективность						Фитотоксичность	
		AA	BB	CC	DD	EE	FF	GG	HH
15	100	5	5	5	5	4	5	-	-
104	100	5	5	5	4	4	3	-	-
165	100	5	5	5	5	4	4	-	-
202	100	5	5	5	4	4	3	-	-
F	100	5	5	5	0	0	0	-	-

AA=Дурнишник, BB=Канатник Теофраста, CC=Паслен черный, DD=просо петушь, EE=Гигантский ползучий сорняк (large crabgrass), FF=Лисохвост гигантский, GG=Кукуруза, HH=Хлопок.

В табл. 64 показано, что гербициды настоящего изобретения не проявляют фитотоксичности по отношению к кукурузе или сорго и могут селективно контролировать широкий круг сорняков суходолья при низкой дозе. В противоположность этому также показано, что соединение F малоэффективно в отношении злаковых сорняков.

(e) Тест 3 (послевсходовая обработка нагорных полей).

Тестирование при наземной послевсходовой обработке проводилось следующим образом в отношении соединений №№ 15 (пример) и соединения (G) (сравнительный пример).

Семена сорняков, таких как канатник Теофраста, амброзия обыкновенная, просо петушь,

гигантский лисохвост и семена кукурузы и сорго высевали в 1/5000 ар горшочки Вагнера, заполненные почвой из нагорных полей и покрывали слоем почвы. Семена проращивали в теплице и на стадии от 3-го до 4-го листа этих растений заранее определенное количество гербицида, полученного указанным способом (1), суспендировали в воде и суспензию равномерно распыляли на листья и стебли растений в количестве 2000 л/га. Затем растения выращивали в теплице и на 30-й день после обработки проводили оценку данного гербицида с точки зрения гербицидной эффективности и фитотоксичности по отношению к культурам на основании рейтингов, приведенных в (2). Эти результаты приведены в табл. 65.

Таблица 65

Соед. №	Доза (г/га)	Гербицидная эффективность				Фитотоксичность	
		AA	BB	CC	DD	EE	FF
15	50	5	5	5	5	-	-
G	50	5	2	1	0	-	-

AA=Канатник Теофраста, BB=Амброзия обыкновенная, CC=Просо петушь, DD=Лисохвост гигантский, EE=Кукуруза, GG=Сорго.

В табл. 65 показано, что гербицид настоящего изобретения не проявляет фитотоксично-

сти по отношению к кукурузе или сорго и, кроме того, может селективно контролировать ос-

новые сорняки суходолья при низкой дозе. В противоположность этому показано, что соединение G малоэффективно в отношении проса петиушьего и лисохвоста гигантского, которые в основном должны контролироваться на посевных угодьях.

(f) Тест 4 (послевсходовая обработка нагорных полей).

Тестирование при послевсходовой обработке проводилось следующим образом в отношении соединений №№ 7-9, 16, 17, 154, 168, 169, 216-244, 250 и 251 (примеры) и соединения (G) (сравнительный пример).

Семена сорняков, таких как дурнишник, канатник Теофраста, марь белая, амброзия обыкновенная, гигантский ползучий сорняк (large crabgrass), лисохвост зеленый и семена кукурузы высевали в 1/5000 ар горшочки Вагнера, заполненные почвой из верхнего почвенного слоя, и покрывали почвой. Семена проращивали в теплице и на стадии от 3-го до 4-го листа этих растений, заранее определенное количество гербицида, полученного указанным способом (1), суспендировали в воде и суспензию равномерно распыляли на листья и стебли растений в количестве 2000 л/га. Затем растения выращивали в теплице и на 30-й день после обработки проводили оценку данного гербицида на основании рейтингов с точки зрения гербицидной эффективности и фитотоксичности по отношению к культурам, приведенных в (2). Эти результаты приведены в табл. 66.

Таблица 66

Соед. №	Доза г/га	Гербицидная эффективность						Фитотоксичность кукуруза
		AA	BB	CC	DD	EE	FF	
7	300	5	5	5	5	5	4	-
8	300	5	5	5	5	4	4	-
9	300	5	5	5	5	4	4	-
16	300	5	5	5	5	5	5	-
17	300	5	5	5	5	5	5	-
154	300	4	5	5	5	5	4	-
168	300	5	5	5	5	5	5	±
169	300	5	5	5	5	5	5	±
216	300	5	5	5	5	5	5	-
217	300	5	5	5	5	4	4	-
218	300	5	5	5	5	5	5	-
219	300	5	5	5	5	5	5	-
220	300	5	5	5	5	5	5	-
221	300	5	5	4	5	5	4	-
222	300	5	5	5	4	4	5	-
223	300	5	5	5	5	5	5	-
224	300	5	5	5	5	5	5	-
225	300	4	5	5	5	5	5	-
226	300	4	5	5	5	5	5	-
227	300	5	5	4	4	5	5	-
228	300	5	5	5	5	5	5	-
229	300	5	5	5	5	5	5	-
230	300	5	5	5	5	5	5	-
231	300	5	5	5	5	4	4	-
232	300	5	5	5	5	5	5	-
233	300	5	5	5	5	5	5	-
234	300	5	5	5	5	5	5	-
235	300	5	5	5	5	5	5	-
236	300	5	5	5	5	5	5	-
237	300	5	5	5	5	5	5	-
238	300	5	5	5	5	5	5	-
239	300	5	5	5	5	5	5	-
240	300	5	5	5	5	5	5	-
241	300	5	5	5	5	5	5	-
242	300	5	5	5	5	5	4	-
243	300	5	5	5	5	4	4	-
244	300	5	5	5	5	4	4	-
250	300	5	5	5	5	4	4	-
251	300	5	5	5	5	5	5	±
F	300	5	5	5	5	2	1	++

AA=Дурнишник, BB=Канатник Теофраста, CC=Марь белая, DD=Амброзия обыкновенная, EE=Гигантский ползучий сорняк (large crabgrass), FF=Лисохвост зеленый.

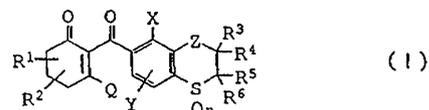
В табл. 66 показано, что гербициды настоящего изобретения могут селективно контролировать сорняки суходолья при низкой дозе, почти не вызывая фитотоксичности по отношению к кукурузе. В противоположность этому показано, что соединение E малоэффективно для сохранения посевов кукурузы и малоэффективно по отношению к сорнякам суходолья.

Промышленная применимость

Производное циклогександиона настоящего изобретения может селективно контролировать широкий круг сорняков нагорных полей при низкой дозе как в процессе предвсходовой обработки, так и послевсходовой обработки, не проявляя фитотоксичности к культурам, культивируемым на посевных угодьях, таким как кукуруза.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Производное циклогександиона общей формулы



или его соль,

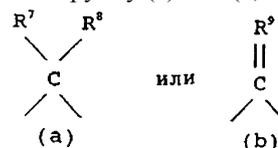
в которой каждая из групп от R¹ до R⁶ независимо означает атом водорода или C₁-C₆ алкильную группу,

n равно 2,

X означает C₁-C₆ алкильную группу, C₁-C₆ галогеналкильную группу или атом галогена,

Y означает атом водорода, C₁-C₆ алкильную группу или атом галогена,

Z означает группу (a) или (b)



в которой каждая из групп R⁷ и R⁸ независимо означает атом водорода, C₁-C₆ алкильную группу или C₁-C₆ алкоксигруппу,

при условии что, когда группы R⁷, R⁸ или обе являются C₁-C₆ алкильной или C₁-C₆ алкоксильной группой (группами), от 1 до 13 атомов водорода в них могут быть замещены от 1 до 13 атомами галогена или C₁-C₆ алкоксильными группами,

и что, когда число атомов углерода в них составляет C₂-C₆, эта группа (группы) могут содержать ненасыщенную связь, и

когда число атомов углерода в них составляет C₃-C₆, группа (группы) могут иметь циклическую структуру, и

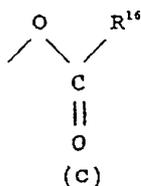
при условии, что, когда оба R₇ и R₈ являются алкильными группами, исключаются соединения общей формулы (I), в которых X означает C₁-C₆ алкильную группу, атом галогена или

галогеналкильную группу и все группы R^3 , R^4 , R^5 и R^6 являются атомами водорода;

и при условии, что, когда одна из групп R^7 и R^8 является алкоксильной группой и когда другая является атомом водорода, исключаются соединения общей формулы (I), в которой X является C_1 - C_6 алкильной группой, а все группы R^3 , R^4 , R^5 и R^6 являются атомами водорода, когда атом водорода алкоксильной группы не замещен галогеном или когда алкоксильная группа не содержит ненасыщенной связи или циклической структуры; и

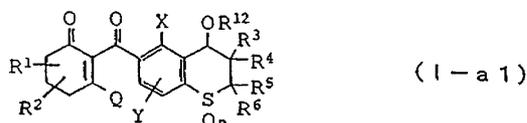
R^9 означает атом кислорода или C_1 - C_6 алкоксииминогруппу, при условии, что исключаются соединения общей формулы (I), в которой X означает C_1 - C_6 алкильную группу и все группы R^3 , R^4 , R^5 и R^6 являются атомами водорода, когда R^9 является алкоксииминогруппой и когда ее атом водорода не замещен галогеном или алкоксииминогруппа не содержит ненасыщенной связи, и

Q означает гидроксильную группу или группу (c)



в которой R^{16} означает C_1 - C_6 алкильную группу.

2. Производное циклогександиона общей формулы



в которой каждая из групп от R^1 до R^6 независимо означает атом водорода или C_1 - C_6 алкильную группу,

n равно 2,

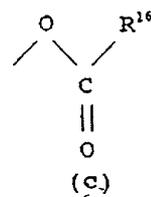
X означает C_1 - C_6 алкильную группу, C_1 - C_6 галогеналкильную группу или атом галогена,

Y означает атом водорода, C_1 - C_6 алкильную группу или атом галогена,

R^{12} является C_1 - C_6 алкильной группой или C_1 - C_6 галогеналкильной группой,

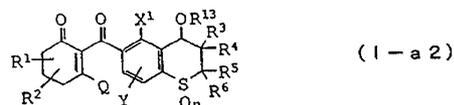
при условии, что R^{12} может быть замещена C_1 - C_6 алкоксигруппой, и что, когда число атомов углерода в R^{12} составляет C_2 - C_6 , R^{12} может содержать ненасыщенную связь, и что, когда число атомов углерода в R^{12} составляет C_1 - C_6 , R^{12} может иметь циклическую структуру, и далее, когда R^{12} является C_1 - C_6 алкильной группой, исключаются соединения общей формулы (I-a1), в которых X означает C_1 - C_6 алкильную группу и все R^3 , R^4 , R^5 и R^6 являются атомами водорода, и

Q означает гидроксильную группу или группу (c)



в которой R^{16} означает C_1 - C_6 алкильную группу или его соль.

3. Производное циклогександиона общей формулы



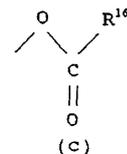
в которой каждая из групп от R^1 до R^6 независимо означает атом водорода или C_1 - C_6 алкильную группу, R^{13} означает C_1 - C_6 алкильную группу,

n равно 2,

X^1 означает C_1 - C_6 галогеналкильную группу или атом галогена,

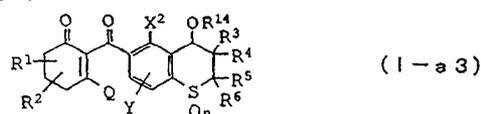
Y означает атом водорода, C_1 - C_6 алкильную группу или атом галогена,

Q является гидроксильной группой или группой (c)



в которой R^{16} означает C_1 - C_6 алкильную группу или его соль.

4. Производное циклогександиона общей формулы



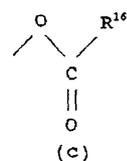
в которой каждая из групп от R^1 до R^6 независимо означает атом водорода или C_1 - C_6 алкильную группу, R^{14} означает C_1 - C_6 алкильную группу, алкоксиалкильную группу, алкильную группу или алкинилалкильную группу,

n равно 2,

X^2 означает C_1 - C_6 алкильную группу, C_1 - C_6 галогеналкильную группу или атом галогена,

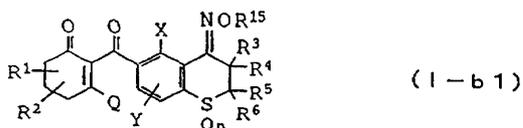
Y означает атом водорода, C_1 - C_6 алкильную группу или атом галогена,

Q является гидроксильной группой или группой (c)



в которой R^{16} означает C_1 - C_6 алкильную группу или его соль.

5. Производное циклогександиона общей формулы



в которой каждая из групп от R^1 до R^6 независимо означает атом водорода или C_1-C_6 алкильную группу, R^{15} означает C_1-C_6 алкильную группу или C_1-C_6 алкенильную группу,

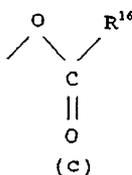
n равно 2,

X означает C_1-C_6 алкильную группу, C_1-C_6 галогеналкильную группу или атом галогена,

Y означает атом водорода, C_1-C_6 алкильную группу или атом галогена,

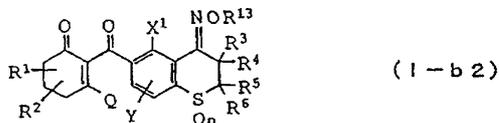
при условии, что, когда R^{15} является C_1-C_6 алкильной группой, исключаются соединения общей формулы (I-b1), в которых X является C_1-C_6 алкильной группой и все группы R^3 , R^4 , R^5 и R^6 являются атомами водорода, и

Q является гидроксильной группой или группой (с)



в которой R^{16} означает C_1-C_6 алкильную группу или его соль.

6. Производное циклогександиона общей формулы



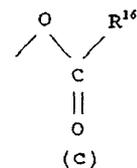
в которой каждая из групп от R^1 до R^6 независимо означает атом водорода или C_1-C_6 алкильную группу, R^{13} означает C_1-C_6 алкильную группу,

n равно 2,

X^1 означает C_1-C_6 галогеналкильную группу или атом галогена,

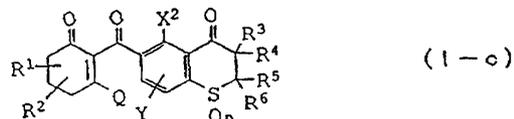
Y означает атом водорода, C_1-C_6 алкильную группу или атом галогена,

Q является гидроксильной группой или группой (с)



в которой R^{16} означает C_1-C_6 алкильную группу или его соль.

7. Производное циклогександиона общей формулы



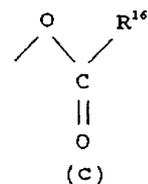
в которой каждая из групп от R^1 до R^6 независимо означает атом водорода или C_1-C_6 алкильную группу,

n равно 2,

X^2 означает C_1-C_6 алкильную группу, C_1-C_6 галогеналкильную группу или атом галогена,

Y означает атом водорода, C_1-C_6 алкильную группу или атом галогена,

Q является гидроксильной группой или группой (с)



в которой R^{16} означает C_1-C_6 алкильную группу или его соль.

8. Производное циклогександиона по любому из пп.1-7, в котором каждая из групп R^3 , R^4 , R^5 и R^6 независимо означают атом водорода или метил.

9. Производное циклогександиона по любому из пп.1-7, в котором Y замещает 8 положение тioxроманового кольца.

10. Гербицид, содержащий в качестве активного ингредиента производное циклогександиона или его солей, перечисленных в любом из пп.1-9 формулы изобретения.

