



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0040229

(51)^{2020.01} C07D 405/04; A01N 43/90; A01N
25/32; A01N 43/40

(13) B

(21) 1-2020-06915

(22) 09/05/2019

(86) PCT/US2019/031428 09/05/2019

(87) WO2019/217617 14/11/2019

(30) 62/670,538 11/05/2018 US

(45) 25/06/2024 435

(43) 25/02/2021 395

(73) CORTEVA AGRISCIENCE LLC (US)

9330 Zionsville Road, IN 46268, USA

(72) KISTER, Jeremy (FR); SATCHIVI, Norbert M. (CA); SIDDALL, Thomas L. (US);
HORTY, Lindsey G. (US); NIYAZ, Noormohamed M. (US); EPP, Jeffrey B. (US).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) HỢP CHẤT AXIT 4-AMINO-6-(1,3-BENZODIOXOL)PICOLINIC, HỢP PHẦN
DIỆT CỎ CHỨA HỢP CHẤT NÀY VÀ PHƯƠNG PHÁP KIỂM SOÁT THỰC
VẬT KHÔNG MONG MUỐN

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất axit 4-amino-6-(1,3-benzodioxol)picolinic, hợp phần
diệt cỏ chứa hợp chất này, và phương pháp kiểm soát thực vật không mong muốn.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hợp chất axit 4-amino-6-(1,3-benzodioxol)picolinic, hợp phần diệt cỏ chứa hợp chất này, và phương pháp kiểm soát thực vật không mong muốn.

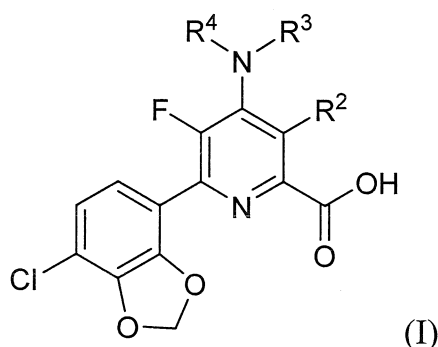
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sự xuất hiện của thực vật không mong muốn, *ví dụ như*, cỏ dại, là vấn đề lâu dài mà người nông dân phải đối mặt ở cây trồng, bãi cỏ, và các khung cảnh khác. Cỏ dại cạnh tranh với cây trồng và ảnh hưởng bất lợi đến năng suất thu hoạch. Việc sử dụng chất diệt cỏ hóa học là công cụ quan trọng trong việc kiểm soát thực vật không mong muốn.

Vẫn có nhu cầu về chất diệt cỏ hóa học mới mà mang lại phổ rộng hơn của sự kiểm soát cỏ dại, sự chọn lọc, sự hư hại cây trồng tối thiểu, sự ổn định lưu trữ, dễ dàng xử lý, hoạt tính cao hơn chống lại cỏ dại, và/hoặc phương thức để nhắm đến sự dung chịu chất diệt cỏ mà phát triển đối với các chất diệt cỏ được sử dụng hiện nay. Hợp chất, hợp phần, và phương pháp thảo luận trong bản mô tả này nhắm đến các nhu cầu này và các nhu cầu khác.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất hợp chất được xác định bởi Công thức I:



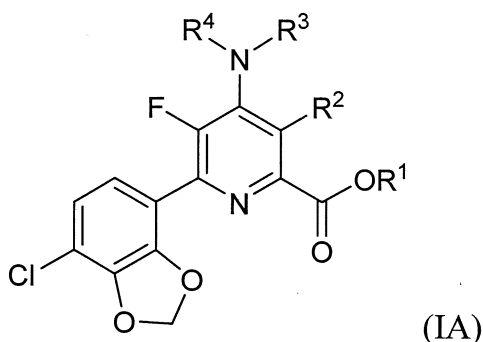
trong đó

R^2 là halogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_2 - C_4 alkenyl, C_2 - C_4 haloalkenyl, C_2 - C_4 alkynyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 haloalkoxy, C_1 - C_4 alkylthio, C_1 - C_4 haloalkylthio, amino, C_1 - C_4 alkylamino, C_2 - C_4 haloalkylamino, formyl, C_1 - C_3 alkylcarbonyl, C_1 - C_3 haloalkylcarbonyl, xyano, hoặc nhóm có công thức $-CR^5=CR^6-SiR^7R^8R^9$, trong đó R^5 là hydro, F, hoặc Cl; R^6 là hydro, F, Cl, C_1 - C_4 alkyl, hoặc C_1 - C_4 haloalkyl; và R^7 , R^8 , và R^9 độc lập là C_1 - C_{10} alkyl, C_3 - C_6 xycloalkyl, phenyl, phenyl được thế, C_1 - C_{10} alkoxy, hoặc OH; và

R^3 và R^4 độc lập là hydro, C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 haloalkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_3 - C_6 haloalkenyl, C_3 - C_6 alkynyl, formyl, C_1 - C_3 alkylcarbonyl, C_1 - C_3 haloalkylcarbonyl, C_1 - C_6 alkoxy, C_1 - C_6 alkylcarbonyl, C_1 - C_6 alkylsulfonyl, C_1 - C_6 trialkylsilyl, C_1 - C_6 dialkylphosphonyl, hoặc R^3 và R^4 cùng với N là vòng no có 5 hoặc 6 cạnh, hoặc R^3 và R^4 cùng nhau thể hiện $=CR^{3'}(R^{4'})$, trong đó $R^{3'}$ và $R^{4'}$ độc lập là hydro, C_1 - C_6 alkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_3 - C_6 alkynyl, C_1 - C_6 alkoxy hoặc C_1 - C_6 alkylamino, hoặc, $R^{3'}$ và $R^{4'}$ cùng với $=C$ thể hiện vòng no có 5 hoặc 6 cạnh;

hoặc muối, este, hoặc N-oxit chấp nhận được dùng trong nông nghiệp của chúng.

Theo một số phương án, hợp chất có thể được xác định bởi Công thức IA:



trong đó

R^1 là hydro, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 haloalkyl, C_2 - C_8 alkenyl, C_2 - C_8 haloalkenyl, C_2 - C_8 alkynyl, phenyl, phenyl được thế, hoặc C_7 - C_{12} arylalkyl;

R^2 là halogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_2 - C_4 alkenyl, C_2 - C_4 haloalkenyl, C_2 - C_4 alkynyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 haloalkoxy, C_1 - C_4 alkylthio, C_1 - C_4 haloalkylthio,

amino, C₁-C₄ alkylamino, C₂-C₄ haloalkylamino, formyl, C₁-C₃ alkylcarbonyl, C₁-C₃ haloalkylcarbonyl, xyano, hoặc nhóm có công thức $-\text{CR}^5=\text{CR}^6-\text{SiR}^7\text{R}^8\text{R}^9$, trong đó R⁵ là hydro, F, hoặc Cl; R⁶ là hydro, F, Cl, C₁-C₄ alkyl, hoặc C₁-C₄ haloalkyl; và R⁷, R⁸, và R⁹ độc lập là C₁-C₁₀ alkyl, C₃-C₆ xycloalkyl, phenyl, phenyl được thế, C₁-C₁₀ alkoxy, hoặc OH; và

R³ và R⁴ độc lập là hydro, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ haloalkyl, C₃-C₆ alkenyl, C₃-C₆ haloalkenyl, C₃-C₆ alkynyl, formyl, C₁-C₃ alkylcarbonyl, C₁-C₃ haloalkylcarbonyl, C₁-C₆ alkoxy carbonyl, C₁-C₆ alkylcarbonyl, C₁-C₆ alkylsulfonyl, C₁-C₆ trialkylsilyl, C₁-C₆ dialkylphosphonyl, hoặc R³ và R⁴ cùng với N là vòng no có 5 hoặc 6 cạnh, hoặc R³ và R⁴ cùng nhau thể hiện $=\text{CR}^{3'}(\text{R}^{4'})$, trong đó R^{3'} và R^{4'} độc lập là hydro, C₁-C₆ alkyl, C₃-C₆ alkenyl, C₃-C₆ alkynyl, C₁-C₆ alkoxy hoặc C₁-C₆ alkylamino, hoặc, R^{3'} và R^{4'} cùng với $=\text{C}$ thể hiện vòng no có 5 hoặc 6 cạnh;

hoặc muối hoặc N-oxit chấp nhận được dùng trong nông nghiệp của chúng.

Sáng chế còn đề xuất hợp phần diệt cỏ có chứa hợp chất có Công thức I và/hoặc Công thức IA và chất hỗ trợ hoặc chất mang chấp nhận được dùng trong nông nghiệp.

Sáng chế còn đề xuất phương pháp kiểm soát thực vật không mong muốn mà bao gồm bước dùng lượng hữu hiệu để diệt cỏ của hợp chất có Công thức I và/hoặc Công thức IA hoặc hợp phần diệt cỏ có chứa hợp chất có Công thức I và/hoặc Công thức IA và chất hỗ trợ hoặc chất mang chấp nhận được dùng trong nông nghiệp.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1A là đồ thị của hoạt tính của các Hợp chất 1-15 chống lại các loài cỏ lá rộng được chọn ở tỉ lệ dùng bằng 17,5 g ai/ha.

Hình 1B là đồ thị của hoạt tính của các Hợp chất 1-15 chống lại các loài cỏ dại được chọn ở tỉ lệ dùng bằng 17,5 g ai/ha.

Hình 2A là đồ thị của hoạt tính của các Hợp chất 1-15 chống lại các loài cỏ lá rộng được chọn ở tỉ lệ dùng bằng 35 g ai/ha.

Hình 2B là đồ thị của hoạt tính của các Hợp chất 1-15 chống lại các loài cỏ dại được chọn ở tỉ lệ dùng bằng 35 g ai/ha.

Hình 3A là đồ thị của hoạt tính của các Hợp chất 1-15 chống lại các loài cỏ lá rộng được chọn ở tỉ lệ dùng bằng 70 g ai/ha.

Hình 3B là đồ thị của hoạt tính của các Hợp chất 1-15 chống lại các loài cỏ dại được chọn ở tỉ lệ dùng bằng 70 g ai/ha.

Hình 4A là đồ thị của hoạt tính của các Hợp chất 1-15 chống lại các loài cỏ lá rộng được chọn ở tỉ lệ dùng bằng 140 g ai/ha.

Hình 4B là đồ thị của hoạt tính của các Hợp chất 1-15 chống lại các loài cỏ dại được chọn ở tỉ lệ dùng bằng 140 g ai/ha.

Mô tả chi tiết sáng chế

Định nghĩa

Như dùng trong bản mô tả này, chất diệt cỏ và thành phần có hoạt tính diệt cỏ có nghĩa là hợp chất mà kiểm soát thực vật không mong muốn khi được dùng ở lượng thích hợp.

Như dùng trong bản mô tả này, sự kiểm soát hoặc việc kiểm soát thực vật không mong muốn có nghĩa là việc giết chết hoặc ngăn chặn thực vật, hoặc gây ra một số tác dụng cải biến bất lợi khác đối với thực vật *ví dụ như*, sự sai lệch so với sự sinh trưởng hoặc sự phát triển tự nhiên, sự điều tiết, sự mất nước, sự chậm phát triển, và dạng tương tự.

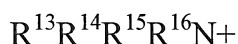
Như dùng trong bản mô tả này, lượng hữu hiệu để diệt cỏ hoặc kiểm soát thực vật là lượng của thành phần có hoạt tính diệt cỏ mà việc dùng nó kiểm soát thực vật không mong muốn liên quan.

Như dùng trong bản mô tả này, việc dùng chất diệt cỏ hoặc hợp phần diệt cỏ có nghĩa là việc phân phối nó trực tiếp cho thực vật được nhắm đích hoặc cho vị trí của chúng hoặc cho khu vực tại đó muốn kiểm soát thực vật không mong muốn. Phương pháp dùng bao gồm, nhưng không giới hạn ở cho đất hoặc nước tiếp xúc trước khi nảy mầm, cho thực vật không mong muốn hoặc khu vực liền kề với thực vật không mong muốn tiếp xúc sau khi nảy mầm.

Như dùng trong bản mô tả này, cây trồng và thực vật bao gồm, nhưng không giới hạn ở, hạt đang ngủ nghỉ, hạt nảy mầm, cây con mới mọc, cây trồng mọc từ cành sinh dưỡng, cây chưa trưởng thành, và cây đã phát triển vững chắc.

Như dùng trong bản mô tả này, muối và este chấp nhận được dùng trong nông nghiệp dùng để chỉ muối và este mà thể hiện hoạt tính diệt cỏ, hoặc được chuyển hóa hoặc có thể được chuyển hóa trong cây trồng, nước, hoặc đất thành chất diệt cỏ được tham chiếu. Các este chấp nhận được dùng trong nông nghiệp ví dụ là các este mà được hoặc có thể được thủy phân, được oxy hóa, được chuyển hóa, hoặc được biến đổi theo cách khác, *ví dụ như*, trong cây trồng, nước, hoặc đất, thành axit carboxylic tương ứng mà, tùy thuộc vào độ pH, có thể ở dạng bị phân ly hoặc không bị phân ly.

Muối thích hợp bao gồm các muối có nguồn gốc từ kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ và các muối có nguồn gốc từ amoniac và amin. Cation được ưu tiên bao gồm các cation natri, kali, magie, và amoni có công thức:



trong đó mỗi R^{13} , R^{14} , R^{15} và R^{16} , độc lập thể hiện hydro hoặc C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_{12} alkenyl hoặc C_3 - C_{12} alkynyl, mỗi trong số chúng được thế tùy ý bằng một hoặc nhiều nhóm hydroxy, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 alkylthio hoặc phenyl, với điều kiện là R^{13} , R^{14} , R^{15} và R^{16} tương thích về mặt không gian. Ngoài ra, hai R^{13} , R^{14} , R^{15} và R^{16} bất kỳ cùng nhau có thể thể hiện gốc hai chức béo chứa từ một đến mười hai nguyên tử cacbon và lên đến hai nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh. Muối của hợp chất có Công thức (I) có thể được điều chế bằng cách xử lý hợp chất có Công thức (I) bằng kim loại hydroxit, chẳng hạn như natri hydroxit, bằng amin, chẳng hạn như amoniac, trimetylamin, dietanolamin, 2-metylthiopropylamin, bisalylamin, 2-butoxyetylamin, morpholin, xyclododexylamin hoặc benzylamin hoặc bằng tetraalkylamoni hydroxit, chẳng hạn như tetrametylamoni hydroxit hoặc cholin hydroxit. Trong các ví dụ nhất định, muối amin có thể là dạng được ưu tiên của hợp chất có Công thức (I) bởi vì chúng tan trong nước và bản thân chúng góp phần vào việc điều chế hợp phần diệt cỏ gốc nước, mà có thể là điều mong muốn đối với các ứng dụng nhất định.

Hợp chất có công thức (I) bao gồm N-oxit. Pyridin N-oxit có thể được thu lấy bằng cách oxy hóa pyridin tương ứng. Phương pháp oxy hóa thích hợp được mô tả, ví

dụ như, trong Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie [Methods in organic chemistry]*, các tập mở rộng và tiếp theo đến lần xuất bản thứ 4, tập E 7b, p. 565 f.

Như dùng trong bản mô tả này, trừ khi có chỉ dẫn khác, axyl dùng để chỉ formyl, C₁-C₃ alkylcarbonyl, và C₁-C₃ haloalkylcarbonyl. C₁-C₆ axyl dùng để chỉ formyl, C₁-C₅ alkylcarbonyl, và C₁-C₅ haloalkylcarbonyl (nhóm chứa tổng cộng từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon).

Như dùng trong bản mô tả này, alkyl dùng để chỉ gốc hydrocacbon no mạch thẳng hoặc mạch nhánh, no. Trừ khi có chỉ dẫn khác, các nhóm C₁-C₁₀ alkyl được dự kiến. Các ví dụ bao gồm metyl, etyl, propyl, 1-metyl-etyl, butyl, 1-metyl-propyl, 2-metyl-propyl, 1,1-đimetyl-etyl, pentyl, 1-metyl-butyl, 2-metyl-butyl, 3-metyl-butyl, 2,2-đimetyl-propyl, 1-etyl-propyl, hexyl, 1,1-đimetyl-propyl, 1,2-đimetyl-propyl, 1-metyl-pentyl, 2-metyl-pentyl, 3-metyl-pentyl, 4-metyl-pentyl, 1,1-đimetyl-butyl, 1,2-đimetyl-butyl, 1,3-đimetyl-butyl, 2,2-đimetyl-butyl, 2,3-đimetyl-butyl, 3,3-đimetyl-butyl, 1-etyl-butyl, 2-etyl-butyl, 1,1,2-trimetyl-propyl, 1,2,2-trimetyl-propyl, 1-etyl-1-metyl-propyl, và 1-etyl-2-metyl-propyl.

Như dùng trong bản mô tả này, "haloalkyl" dùng để chỉ các nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, trong đó trong các nhóm này các nguyên tử hydro có thể được thế một phần hoặc toàn bộ bằng nguyên tử halogen. Trừ khi có chỉ dẫn khác, các nhóm C₁-C₈ được dự kiến. Các ví dụ bao gồm clometyl, bromometyl, điclometyl, triclometyl, flometyl, điflometyl, triflometyl, cloflometyl, đicloflometyl, clodiflometyl, 1-cloetyl, 1-bromoetyl, 1-floetyl, 2-floetyl, 2,2-đifloetyl, 2,2,2-trifloetyl, 2-clo-2-floetyl, 2-clo-2-đifloetyl, 2,2-điclo-2-floetyl, 2,2,2-tricloetyl, pentaflloetyl, và 1,1,1-trifloprop-2-yl.

Như dùng trong bản mô tả này, "alkenyl" dùng để chỉ các gốc hydrocacbon mạch thẳng, hoặc mạch nhánh, chưa no chứa liên kết đôi. Trừ khi có chỉ dẫn khác, C₂-C₈ alkenyl được dự kiến. Các nhóm alkenyl có thể chứa nhiều hơn một liên kết chưa no. Các ví dụ bao gồm etenyl, 1-propenyl, 2-propenyl, 1-metyletenyl, 1-butenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, 1-metyl-1-propenyl, 2-metyl-1-propenyl, 1-metyl-2-propenyl, 2-metyl-2-propenyl, 1-pentenyl, 2-pentenyl, 3-pentenyl, 4-pentenyl, 1-metyl-1-butenyl, 2-metyl-1-butenyl, 3-metyl-1-butenyl, 1-metyl-2-butenyl, 2-metyl-2-butenyl, 3-metyl-2-butenyl, 1-metyl-3-butenyl, 2-metyl-3-butenyl, 3-metyl-3-butenyl, 1,1-đimetyl-2-

propenyl, 1,2-đimetyl-1-propenyl, 1,2-đimetyl-2-propenyl, 1-etyl-1-propenyl, 1-etyl-2-propenyl, 1-hexenyl, 2-hexenyl, 3-hexenyl, 4-hexenyl, 5-hexenyl, 1-metyl-1-pentenyl, 2-metyl-1-pentenyl, 3-metyl-1-pentenyl, 4-metyl-1-pentenyl, 1-metyl-2-pentenyl, 2-metyl-2-pentenyl, 3-metyl-2-pentenyl, 4-metyl-2-pentenyl, 1-metyl-3-pentenyl, 2-metyl-3-pentenyl, 3-metyl-3-pentenyl, 4-metyl-3-pentenyl, 1-metyl-4-pentenyl, 2-metyl-4-pentenyl, 3-metyl-4-pentenyl, 4-metyl-4-pentenyl, 1,1-đimetyl-2-butenyl, 1,1-đimetyl-3-butenyl, 1,2-đimetyl-1-butenyl, 1,2-đimetyl-2-butenyl, 1,2-đimetyl-3-butenyl, 1,3-đimetyl-1-butenyl, 1,3-đimetyl-2-butenyl, 1,3-đimetyl-3-butenyl, 2,2-đimetyl-3-butenyl, 2,3-đimetyl-1-butenyl, 2,3-đimetyl-2-butenyl, 2,3-đimetyl-3-butenyl, 3,3-đimetyl-1-butenyl, 3,3-đimetyl-2-butenyl, 1-etyl-1-butenyl, 1-etyl-2-butenyl, 1-etyl-3-butenyl, 2-etyl-1-butenyl, 2-etyl-2-butenyl, 2-etyl-3-butenyl, 1,1,2-trimetyl-2-propenyl, 1-etyl-1-metyl-2-propenyl, 1-etyl-2-metyl-1-propenyl, và 1-etyl-2-metyl-2-propenyl. Vinyl dùng để chỉ nhóm có cấu trúc $-\text{CH}=\text{CH}_2$; 1-propenyl dùng để chỉ nhóm có cấu trúc $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$; và 2-propenyl dùng để chỉ nhóm có cấu trúc $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Như dùng trong bản mô tả này, "alkynyl" thể hiện các gốc hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh chứa liên kết ba. Trừ khi có chỉ dẫn khác, các nhóm C_2 - C_8 alkynyl được dự kiến. Các nhóm alkynyl có thể chứa nhiều hơn một liên kết chưa no. Các ví dụ bao gồm C_2 - C_6 -alkynyl, chẳng hạn như etynyl, 1-propynyl, 2-propynyl (hoặc propargyl), 1-butynyl, 2-butynyl, 3-butynyl, 1-metyl-2-propynyl, 1-pentynyl, 2-pentynyl, 3-pentynyl, 4-pentynyl, 3-metyl-1-butynyl, 1-metyl-2-butynyl, 1-metyl-3-butynyl, 2-metyl-3-butynyl, 1,1-đimetyl-2-propynyl, 1-etyl-2-propynyl, 1-hexynyl, 2-hexynyl, 3-hexynyl, 4-hexynyl, 5-hexynyl, 3-metyl-1-pentynyl, 4-metyl-1-pentynyl, 1-metyl-2-pentynyl, 4-metyl-2-pentynyl, 1-metyl-3-pentynyl, 2-metyl-3-pentynyl, 1-metyl-4-pentynyl, 2-metyl-4-pentynyl, 3-metyl-4-pentynyl, 1,1-đimetyl-2-butynyl, 1,1-đimetyl-3-butynyl, 1,2-đimetyl-3-butynyl, 2,2-đimetyl-3-butynyl, 3,3-đimetyl-1-butynyl, 1-etyl-2-butynyl, 1-etyl-3-butynyl, 2-etyl-3-butynyl, và 1-etyl-1-metyl-2-propynyl.

Như dùng trong bản mô tả này, alkoxy dùng để chỉ nhóm có công thức $\text{R}-\text{O}-$, trong đó R là alkyl như xác định ở trên. Trừ khi có chỉ dẫn khác, các nhóm alkoxy trong đó R là nhóm C_1 - C_8 alkyl được dự kiến. Các ví dụ bao gồm metoxy, etoxy, propoxy, 1-metyl-etoxi, butoxy, 1-metyl-propoxy, 2-metyl-propoxy, 1,1-đimetyl-

etoxy, pentoxy, 1-metyl-butyloxy, 2-metyl-butoxy, 3-metyl-butoxy, 2,2-đimetyl-propoxy, 1-etyl-propoxy, hexoxy, 1,1-đimetyl-propoxy, 1,2-đimetyl-propoxy, 1-metyl-pentoxy, 2-metyl-pentoxy, 3-metyl-pentoxy, 4-metyl-penoxy, 1,1-đimetyl-butoxy, 1,2-đimetyl-butoxy, 1,3-đimetyl-butoxy, 2,2-đimetyl-butoxy, 2,3-đimetyl-butoxy, 3,3-đimetyl-butoxy, 1-etyl-butoxy, 2-etylbutoxy, 1,1,2-trimetyl-propoxy, 1,2,2-trimetyl-propoxy, 1-etyl-1-metyl-propoxy, và 1-etyl-2-metyl-propoxy.

Như dùng trong bản mô tả này, haloalkoxy dùng để chỉ nhóm có công thức R-O-, trong đó R là haloalkyl như xác định ở trên. Trừ khi có chỉ dẫn khác, các nhóm haloalkoxy trong đó R là nhóm C₁-C₈ alkyl được dự kiến. Các ví dụ bao gồm clometoxy, bromometoxy, điclometoxy, triclometoxy, flometoxy, điflometoxy, triflometoxy, cloflometoxy, đicloflometoxy, clodiflometoxy, 1-cloetoxy, 1-bromoetoxy, 1-floetoxy, 2-floetoxy, 2,2-đifloetoxy, 2,2,2-trifloetoxy, 2-clo-2-floetoxy, 2-clo-2-đifloetoxy, 2,2-điclo-2-floetoxy, 2,2,2-tricloetoxy, pentaflotoxy, và 1,1,1-trifloprop-2-oxy.

Như dùng trong bản mô tả này, alkylthio dùng để chỉ nhóm có công thức R-S- trong đó R là alkyl như xác định ở trên. Trừ khi có chỉ dẫn khác, nhóm alkylthio trong đó R là nhóm C₁-C₈ alkyl được dự kiến. Các ví dụ bao gồm metylthio, etylthio, propylthio, 1-metyletylthio, butylthio, 1-metyl-propylthio, 2-metylpropylthio, 1,1-đimetyletylthio, pentylthio, 1-metylbutylthio, 2-metylbutylthio, 3-metylbutylthio, 2,2-đimetylpropylthio, 1-etylpropylthio, hexylthio, 1,1-đimetylpropylthio, 1,2-đimetylpropylthio, 1-metylpentylthio, 2-metylpentylthio, 3-metylpentylthio, 4-metylpentylthio, 1,1-đimetylbutylthio, 1,2-đimetylbutylthio, 1,3-đimetylbutylthio, 2,2-đimetylbutylthio, 2,3-đimetylbutylthio, 3,3-đimetylbutylthio, 1-etylbutylthio, 2-etylbutylthio, 1,1,2-trimetylpropylthio, 1,2,2-trimetylpropylthio, 1-etyl-1-metylpropylthio, và 1-etyl-2-metylpropylthio.

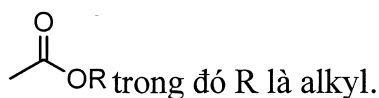
Như dùng trong bản mô tả này, "haloalkylthio" dùng để chỉ nhóm alkylthio như xác định ở trên trong đó nguyên tử cacbon được thế một phần hoặc toàn bộ bằng nguyên tử halogen. Trừ khi có chỉ dẫn khác, nhóm haloalkylthio trong đó R là nhóm C₁-C₈ alkyl được dự kiến. Các ví dụ bao gồm, clometylthio, bromometylthio, điclometylthio, triclometylthio, flometylthio, điflometylthio, triflometylthio, cloflometylthio, đicloflometylthio, clodiflometylthio, 1-cloetylthio, 1-bromoetylthio,

1-floetylthio, 2-floetylthio, 2,2-đifloetylthio, 2,2,2-trifloetylthio, 2-clo-2-floetylthio, 2-clo-2-đifloetylthio, 2,2-điclo-2-floetylthio, 2,2,2-tricloetylthio, pentafloretylthio, và 1,1,1-trifloroprop-2-ylthio.

Như dùng trong bản mô tả này, aryl, cũng như là các thuật ngữ phái sinh chẳng hạn như aryloxy, dùng để chỉ nhóm phenyl, indanyl hoặc naphtyl với phenyl được ưu tiên. Thuật ngữ "heteroaryl", cũng như là các thuật ngữ phái sinh chẳng hạn như "heteroaryloxy", dùng để chỉ vòng thơm có 5 hoặc 6 cạnh chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại, *cụ thể là*, N, O hoặc S; các dị vòng thơm này có thể được dung hợp với các hệ vòng thơm khác. Các phần tử thể aryl hoặc heteroaryl có thể không được thế hoặc được thế bằng một hoặc nhiều phần tử thế được chọn từ halogen, hydroxy, nitro, xyano, formyl, C₁-C₆ alkyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₆ haloalkyl, C₁-C₆ haloalkoxy, C₁-C₆ axyl, C₁-C₆ alkylthio, C₁-C₆ alkylsulfinyl, C₁-C₆ alkylsulfonyl, C₁-C₆ alkoxycarbonyl, C₁-C₆ carbamoyl, hydroxycarbonyl, C₁-C₆ alkylcarbonyl, aminocarbonyl, C₁-C₆ alkylaminocarbonyl, C₁-C₆ dialkylaminocarbonyl, với điều kiện là phần tử thế tương thích về mặt không gian và thỏa mãn các quy tắc về liên kết hóa học và năng lượng biến dạng. Các phần tử thế được ưu tiên bao gồm halogen, C₁-C₂ alkyl và C₁-C₂ haloalkyl.

Như dùng trong bản mô tả này alkylcarbonyl dùng để chỉ nhóm alkyl được liên kết với nhóm carbonyl. C₁-C₃ alkylcarbonyl và C₁-C₃ haloalkylcarbonyl dùng để chỉ nhóm trong đó nhóm C₁-C₃ alkyl được liên kết với nhóm carbonyl (nhóm chứa tổng cộng từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon).

Như dùng trong bản mô tả này, alkoxycarbonyl dùng để chỉ nhóm có công thức



Như dùng trong bản mô tả này, arylalkyl dùng để chỉ nhóm alkyl được thế bằng nhóm aryl. C₇-C₁₀ arylalkyl dùng để chỉ nhóm trong đó tổng số lượng nguyên tử cacbon trong nhóm nằm trong khoảng từ 7 đến 10.

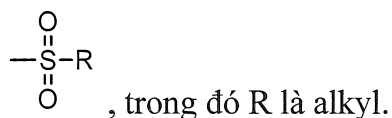
Như dùng trong bản mô tả này alkylamino dùng để chỉ nhóm amino được thế bằng một hoặc hai nhóm alkyl, mà có thể giống nhau hoặc khác nhau.

Như dùng trong bản mô tả này haloalkylamino dùng để chỉ nhóm alkylamino trong đó các nguyên tử cacbon alkyl được thế một phần hoặc toàn bộ bằng nguyên tử halogen.

Như dùng trong bản mô tả này, C₁-C₆ alkylaminocarbonyl dùng để chỉ nhóm có công thức RNHC(O)- trong đó R là C₁-C₆ alkyl, và C₁-C₆ dialkylaminocarbonyl dùng để chỉ nhóm có công thức R₂NC(O)- trong đó mỗi R độc lập là C₁-C₆ alkyl.

Như dùng trong bản mô tả này alkylcarbamyl dùng để chỉ nhóm carbamyl được thế trên nitơ bằng nhóm alkyl.

Như dùng trong bản mô tả này alkylsulfonyl dùng để chỉ nhóm có công thức



Như dùng trong bản mô tả này carbamyl (còn được đề cập đến dưới dạng

carbamoyl và aminocarbonyl) dùng để chỉ nhóm có công thức $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-$.

Như dùng trong bản mô tả này dialkylphosphonyl dùng để chỉ nhóm có công

thức $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{OR} \\ \parallel \\ \text{OR} \end{array}$ trong đó R độc lập là alkyl trong mỗi lần xuất hiện.

Như dùng trong bản mô tả này, C₁-C₆ trialkylsilyl dùng để chỉ nhóm có công thức -SiR₃ trong đó mỗi R độc lập là nhóm C₁-C₆ alkyl (nhóm chứa tổng cộng từ 3 đến 18 nguyên tử cacbon).

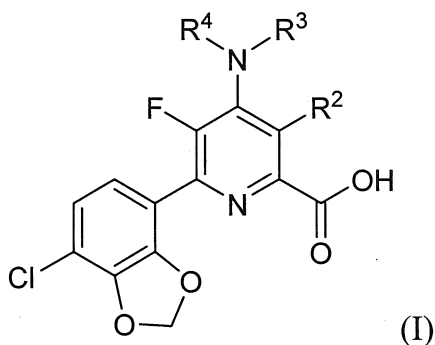
Như dùng trong bản mô tả này Me dùng để chỉ nhóm metyl; OMe dùng để chỉ nhóm metoxy; *i*-Pr dùng để chỉ nhóm isopropyl.

Như dùng trong bản mô tả này, thuật ngữ "halogen," bao gồm các thuật ngữ phái sinh chẳng hạn như "halo," dùng để chỉ flo, clo, brom và iot.

Như dùng trong bản mô tả này, cây trồng và thực vật bao gồm, nhưng không giới hạn ở, hạt nảy mầm, cây con mới mọc, cây trồng mọc từ cành sinh dưỡng, cây chưa trưởng thành, và cây đã phát triển vững chắc.

Hợp Chất

Sáng chế đề xuất hợp chất có Công thức I



trong đó

R^2 là halogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_2 - C_4 alkenyl, C_2 - C_4 haloalkenyl, C_2 - C_4 alkynyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 haloalkoxy, C_1 - C_4 alkylthio, C_1 - C_4 haloalkylthio, amino, C_1 - C_4 alkylamino, C_2 - C_4 haloalkylamino, formyl, C_1 - C_3 alkylcarbonyl, C_1 - C_3 haloalkylcarbonyl, xyano, hoặc nhóm có công thức $-CR^5=CR^6-SiR^7R^8R^9$, trong đó R^5 là hydro, F, hoặc Cl; R^6 là hydro, F, Cl, C_1 - C_4 alkyl, hoặc C_1 - C_4 haloalkyl; và R^7 , R^8 , và R^9 độc lập là C_1 - C_{10} alkyl, C_3 - C_6 xycloalkyl, phenyl, phenyl được thế, C_1 - C_{10} alkoxy, hoặc OH; và

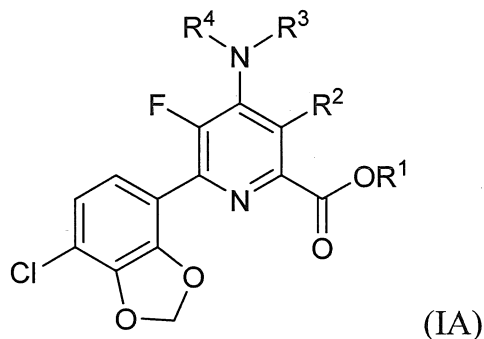
R^3 và R^4 độc lập là hydro, C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 haloalkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_3 - C_6 haloalkenyl, C_3 - C_6 alkynyl, formyl, C_1 - C_3 alkylcarbonyl, C_1 - C_3 haloalkylcarbonyl, C_1 - C_6 alkoxycarbonyl, C_1 - C_6 alkylcarbonyl, C_1 - C_6 alkylsulfonyl, C_1 - C_6 trialkylsilyl, C_1 - C_6 dialkylphosphonyl, hoặc R^3 và R^4 cùng với N là vòng no có 5 hoặc 6 cạnh, hoặc R^3 và R^4 cùng nhau thể hiện $=CR^{3'}(R^{4'})$, trong đó $R^{3'}$ và $R^{4'}$ độc lập là hydro, C_1 - C_6 alkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_3 - C_6 alkynyl, C_1 - C_6 alkoxy hoặc C_1 - C_6 alkylamino, hoặc, $R^{3'}$ và $R^{4'}$ cùng với $=C$ thể hiện vòng no có 5 hoặc 6 cạnh;

cũng như là muối, este, và N-oxit chấp nhận được dùng trong nông nghiệp của chúng.

Theo một số phương án, hợp chất là axit carboxylic hoặc este hoặc muối chấp nhận được dùng trong nông nghiệp. Theo một số phương án, hợp chất là axit carboxylic hoặc este chấp nhận được dùng trong nông nghiệp. Theo các phương án nhất định, hợp chất là axit carboxylic. Theo các phương án nhất định, hợp chất có thể

là este chấp nhận được dùng trong nông nghiệp (ví dụ như, metyl este, benzyl este, hoặc propargyl este).

Theo một số phương án, hợp chất có thể được xác định bởi Công thức IA:



trong đó

R^1 là hydro, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 haloalkyl, C_2 - C_8 alkenyl, C_2 - C_8 haloalkenyl, C_2 - C_8 alkynyl, phenyl, phenyl được thế, hoặc C_7 - C_{12} arylalkyl;

R^2 là halogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_2 - C_4 alkenyl, C_2 - C_4 haloalkenyl, C_2 - C_4 alkynyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 haloalkoxy, C_1 - C_4 alkylthio, C_1 - C_4 haloalkylthio, amino, C_1 - C_4 alkylamino, C_2 - C_4 haloalkylamino, formyl, C_1 - C_3 alkylcarbonyl, C_1 - C_3 haloalkylcarbonyl, xyano, hoặc nhóm có công thức $-CR^5=CR^6-SiR^7R^8R^9$, trong đó R^5 là hydro, F, hoặc Cl; R^6 là hydro, F, Cl, C_1 - C_4 alkyl, hoặc C_1 - C_4 haloalkyl; và R^7 , R^8 , và R^9 độc lập là C_1 - C_{10} alkyl, C_3 - C_6 xycloalkyl, phenyl, phenyl được thế, C_1 - C_{10} alkoxy, hoặc OH; và

R^3 và R^4 độc lập là hydro, C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 haloalkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_3 - C_6 haloalkenyl, C_3 - C_6 alkynyl, formyl, C_1 - C_3 alkylcarbonyl, C_1 - C_3 haloalkylcarbonyl, C_1 - C_6 alkoxycarbonyl, C_1 - C_6 alkylcarbonyl, C_1 - C_6 alkylsulfonyle, C_1 - C_6 trialkylsilyl, C_1 - C_6 dialkylphosphonyl, hoặc R^3 và R^4 cùng với N là vòng no có 5 hoặc 6 cạnh, hoặc R^3 và R^4 cùng nhau thể hiện $=CR^{3'}(R^{4'})$, trong đó $R^{3'}$ và $R^{4'}$ độc lập là hydro, C_1 - C_6 alkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_3 - C_6 alkynyl, C_1 - C_6 alkoxy hoặc C_1 - C_6 alkylamino, hoặc, $R^{3'}$ và $R^{4'}$ cùng với $=C$ thể hiện vòng no có 5 hoặc 6 cạnh;

hoặc muối hoặc N-oxit chấp nhận được dùng trong nông nghiệp của chúng.

Theo một số phương án có Công thức IA, R^1 là hydro, C_1 - C_8 alkyl, C_2 - C_8 alkynyl, hoặc C_7 - C_{10} arylalkyl. Theo một số phương án có Công thức IA, R^1 là hydro. Theo một số phương án có Công thức IA, R^1 là C_1 - C_8 alkyl (ví dụ như, nhóm metyl).

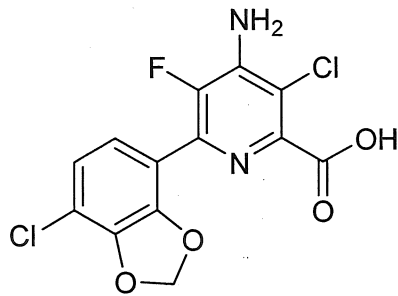
Theo một số phương án có Công thức IA, R^1 là C_2 - C_8 alkynyl (ví dụ như, nhóm propargyl). Theo một số phương án có Công thức IA, R^1 là C_7 - C_{10} arylalkyl (ví dụ như, nhóm benzyl).

Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, R^2 là halogen, C_2 - C_4 -alkenyl, C_2 - C_4 -haloalkenyl, hoặc C_1 - C_4 -alkoxy. Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, R^2 là halogen, C_2 - C_4 -alkenyl, hoặc C_1 - C_4 -alkoxy. Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, R^2 là Cl, OMe, vinyl, hoặc 1-propenyl. Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, R^2 là Cl. Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, R^2 là OMe. Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, R^2 là vinyl hoặc 1-propenyl.

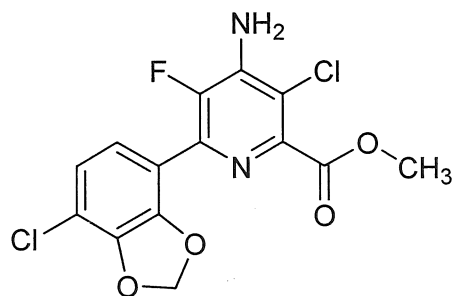
Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, R^3 và R^4 độc lập là hydro, C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 haloalkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_3 - C_6 haloalkenyl, C_3 - C_6 alkynyl, formyl, C_1 - C_3 alkylcarbonyl, C_1 - C_3 haloalkylcarbonyl, C_1 - C_6 alkoxy, C_1 - C_6 alkoxycarbonyl, C_1 - C_6 alkylcarbonyl, hoặc R^3 và R^4 cùng nhau thể hiện $=CR^{3'}(R^{4'})$, trong đó $R^{3'}$ và $R^{4'}$ độc lập là hydro, C_1 - C_6 alkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_3 - C_6 alkynyl, C_1 - C_6 alkoxy, hoặc C_1 - C_6 alkylamino. Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, R^3 và R^4 độc lập là hydro, C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 haloalkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_3 - C_6 haloalkenyl, formyl, C_1 - C_3 alkylcarbonyl, C_1 - C_3 haloalkylcarbonyl, hoặc R^3 và R^4 cùng nhau thể hiện $=CR^{3'}(R^{4'})$, trong đó $R^{3'}$ và $R^{4'}$ độc lập là hydro, C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 alkoxy, hoặc C_1 - C_6 alkylamino. Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, ít nhất là một trong số R^3 và R^4 là hydro. Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, R^3 và R^4 đều là hydro.

Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, R^2 là Cl, OMe, vinyl, hoặc 1-propenyl; và R^3 và R^4 đều là hydro. Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, R^2 là Cl và R^3 và R^4 đều là hydro. Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, R^2 là OMe và R^3 và R^4 đều là hydro. Theo một số phương án có Công thức I và/hoặc Công thức IA, R^2 là vinyl hoặc 1-propenyl; và R^3 và R^4 đều là hydro.

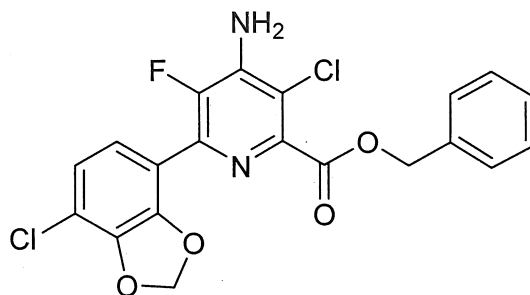
Theo một số phương án, hợp chất có thể được xác định bằng cấu trúc dưới đây



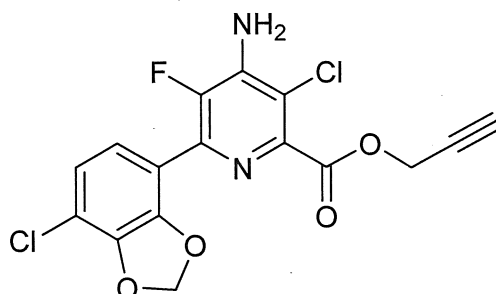
Theo một số phương án, hợp chất có thể được xác định bằng cấu trúc dưới đây



Theo một số phương án, hợp chất có thể được xác định bằng cấu trúc dưới đây



Theo một số phương án, hợp chất có thể được xác định bằng cấu trúc dưới đây

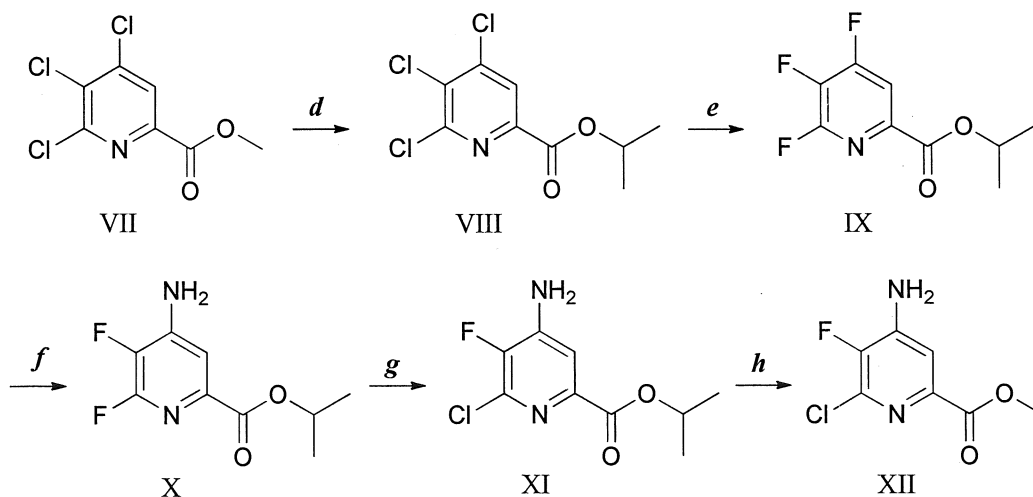


Phương Pháp Điều Chế Hợp Chất

Các quy trình ví dụ để tổng hợp hợp chất có Công thức I và Công thức IA được nêu dưới đây.

Như minh họa trong Sơ đồ I, 4,5,6-triclopicolinat có Công thức (VII) có thể được chuyển hóa thành isopropyl este tương ứng có Công thức (VIII), thông qua phản ứng với rượu isopropyl và axit sulfuric đặc, *ví dụ như*, ở nhiệt độ hồi lưu trong điều kiện Dean-Stark (phản ứng *d*). Isopropyl este có Công thức (VIII) có thể được cho phản ứng với nguồn ion florua, chẳng hạn như xesi florua, trong dung môi không proton, phân cực, chẳng hạn như dimetyl sulfoxit (DMSO), ở nhiệt độ, chẳng hạn như 80°C, trong điều kiện Dean-Stark, để thu được isopropyl 4,5,6-triflopicolinat có Công thức (IX) (phản ứng *e*). Isopropyl 4,5,6-triflopicolinat có Công thức (IX) có thể được amin hóa bằng nguồn nitơ, chẳng hạn như amoniac, trong dung môi không proton, phân cực, chẳng hạn như DMSO, để tạo ra 4-amino-5,6-điflopicolinat có Công thức (X) (phản ứng *f*). Phần tử thể flo ở vị trí 6 của 4-amino-5,6-điflopicolinat có Công thức (X) có thể được trao đổi với phần tử thể clo bằng cách xử lý bằng nguồn clorua, chẳng hạn như hydro clorua, *ví dụ như*, trong dioxan, trong bình phản ứng Parr, ở nhiệt độ, chẳng hạn như 100°C, để tạo ra 4-amino-5-flo-6-clo-picolinat có Công thức (XI) (phản ứng *g*). 4-Amino-5-flo-6-clopicolinat có Công thức (XI) có thể được este hóa tương hỗ thành metyl este tương ứng có Công thức (XII) bằng phản ứng với titan(IV) isopropoxit trong rượu metyl ở nhiệt độ hồi lưu (phản ứng *h*).

Sơ đồ I

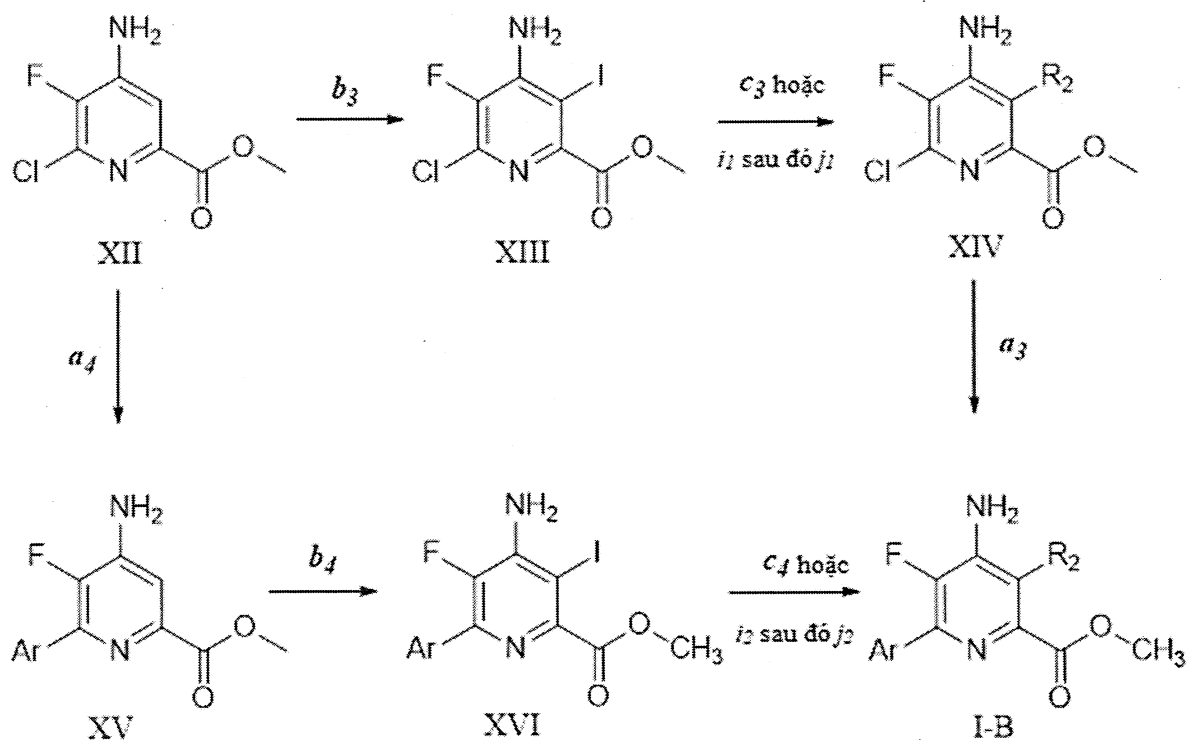


Như minh họa trong Sơ đồ II, 4-amino-5-flo-6-clopicolinat có Công thức (XII) có thể được biến đổi thành 3-iodo-4-amino-5-flo-6-clopicolinat có Công thức (XIII) thông qua phản ứng với chất phản ứng iot hóa, chẳng hạn như axit periodic và iot, trong dung môi proton, phân cực, chẳng hạn như rượu metyl (phản ứng b_3). Sự ghép nối Stille của 3-iodo-4-amino-5-flo-6-clopicolinat có Công thức (XIII) với stanane, chẳng hạn như tributyl(vinyl)stanane, trong sự có mặt của chất xúc tác, chẳng hạn như bis(triphenylphosphin)-paladi(II) điclorua, trong dung môi không phản ứng, chẳng hạn như 1,2-dicloetan, ở nhiệt độ, chẳng hạn như 120-130°C, *ví dụ như*, trong bình phản ứng vi sóng, tạo ra 3-(được thế)-4-amino-5-flo-6-clopicolinat có Công thức (XIV), trong đó R^2 là alkyl, alkenyl, alkynyl, haloalkenyl và alkylthio (phản ứng c_3). Theo cách khác, 3-iodo-4-amino-5-flo-6-clopicolinat có Công thức (XIII) có thể được xử lý bằng xesi cacbonat và lượng xúc tác của cả đồng(I) iotua và 1,10-phenanthroline trong sự có mặt của dung môi proton, phân cực, chẳng hạn như rượu metyl, ở nhiệt độ, chẳng hạn như 65°C, để tạo ra axit 3-(được thế)-4-amino-5-flo-6-clopicolinic có Công thức (XIV), trong đó R^2 là alkoxy hoặc haloalkoxy (phản ứng i_1), mà có thể được este hóa thành metyl este, *ví dụ như*, bằng cách xử lý bằng hydro clorua (khí) và rượu metyl ở nhiệt độ 50°C (phản ứng j_1). 3-(Được thế)-4-amino-5-flo-6-clopicolinat có Công thức (XIV) có thể được chuyển hóa thành 4-amino-6-(được thế)-picolinat có Công thức (I-B), trong đó Ar như được xác định trong bản mô tả này, thông qua sự ghép nối Suzuki với axit boronic hoặc este, trong sự có mặt của bazơ, chẳng hạn như kali florua, và chất xúc tác, chẳng hạn như bis(triphenylphosphin)-paladi(II) điclorua, trong hỗn hợp dung môi proton, phân cực, chẳng hạn như axetonitril-nước, ở nhiệt độ, chẳng hạn như 110°C, *ví dụ như*, trong bình phản ứng vi sóng (phản ứng a_3).

Theo cách khác, 4-amino-5-flo-6-clopicolinat có Công thức (XII) có thể được chuyển hóa thành 4-amino-5-flo-6-(được thế)-picolinat có Công thức (XV), trong đó Ar như được xác định trong bản mô tả này, thông qua sự ghép nối Suzuki với axit boronic hoặc este, trong sự có mặt của bazơ, chẳng hạn như kali florua, và chất xúc tác, chẳng hạn như bis(triphenylphosphin)-paladi(II) điclorua, trong hỗn hợp dung môi proton, phân cực, chẳng hạn như axetonitril-nước, ở nhiệt độ, chẳng hạn như 110°C, *ví dụ như*, trong bình phản ứng vi sóng (phản ứng a_4). 4-Amino-5-flo-6-(được thế)-picolinat có Công thức (XV) có thể được biến đổi thành 3-iodo-4-amino-5-flo-6-(được thế)-picolinat có Công thức (XVI) thông qua phản ứng với chất phản ứng iot hóa,

chẳng hạn như axit periodic và iot, trong dung môi proton, phân cực, chẳng hạn như rượu metyl (phản ứng b_4). Sự ghép nối Stille của 3-iodo-4-amino-5-fluor-6-được thể-picolinat có Công thức (XVI) với stanane, chẳng hạn như tributyl(vinyl)stanane, trong sự có mặt của chất xúc tác, chẳng hạn như bis(triphenylphosphin)-paladi(II) điclorua, trong dung môi không phản ứng, chẳng hạn như 1,2-đicloetan, ở nhiệt độ, chẳng hạn như 120–130°C, *ví dụ như*, trong bình phản ứng vi sóng, tạo ra 3-(được thể)-4-amino-5-fluor-6-được thể-picolinat có Công thức (I-B), trong đó R^2 là alkyl, alkenyl, alkynyl, haloalkenyl và alkylthio (phản ứng c_4). Theo cách khác, 3-iodo-4-amino-5-fluor-6-được thể-picolinat có Công thức (XVI) có thể được xử lý bằng xesi cacbonat và lượng xúc tác của cả đồng(I) iotua và 1,10-phenanthrolin trong sự có mặt của dung môi proton, phân cực, chẳng hạn như rượu metyl, ở nhiệt độ, chẳng hạn như 65°C, để tạo ra axit 3-(được thể)-4-amino-5-fluor-6-được thể-picolinic có Công thức (I-B), trong đó R^2 là alkoxy hoặc haloalkoxy (phản ứng i_2), mà có thể được este hóa thành metyl este, *ví dụ như*, bằng cách xử lý bằng hydro clorua (khí) và rượu metyl, ở nhiệt độ, chẳng hạn như 50°C (phản ứng j_2).

Sơ đồ II

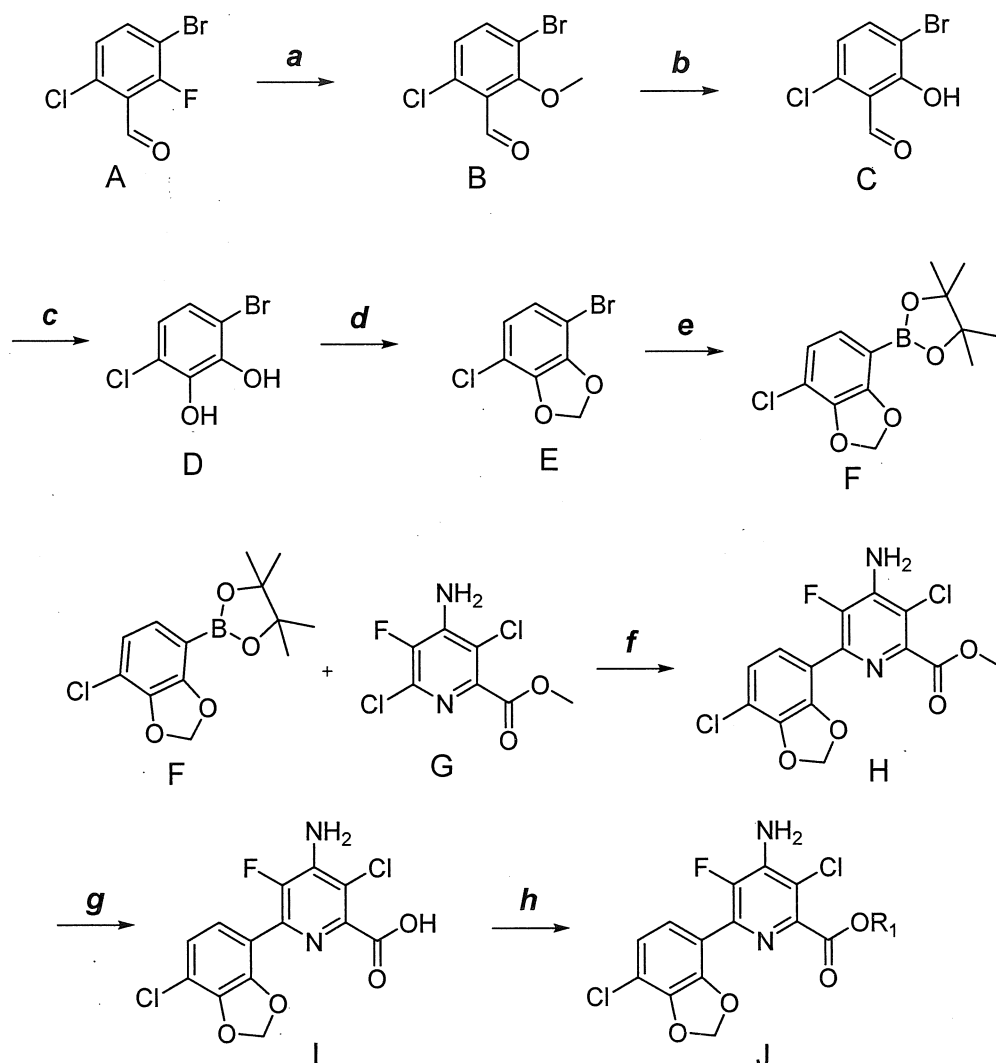


Hợp chất I-B thu được bằng quy trình bất kỳ trong số các quy trình này, có thể được thu hồi bằng phương thức thông thường và được tinh chế bằng quy trình tiêu chuẩn, chẳng hạn như bằng cách tái kết tinh hoặc sắc ký. Nhiều hợp chất có Công thức I và/hoặc IA có thể được điều chế từ hợp chất có Công thức I-B bằng cách sử dụng phương pháp tiêu chuẩn đã biết rõ trong lĩnh vực.

Các hợp chất khác có Công thức I và/hoặc IA có thể được điều chế bằng cách sử dụng phương pháp được minh họa trong Sơ đồ III. Trong bước a của Sơ đồ III, 3-bromo-6-clo-2-flobenzaldehyt đã biết có Công thức A (Balko, T. William và cộng sự, Công Bố Quốc Tế Số WO 2007/082098, mà được kết hợp ở đây để tham khảo đến toàn bộ nội dung của nó) có thể được chuyển hóa thành 3-bromo-6-clo-2-metoxybenzaldehyt có Công thức B bằng cách thế thơm ưa nhân của nhóm 2-flo bằng muối metoxit chẳng hạn như natri metoxit trong dung môi như metanol. Trong bước b, 3-bromo-6-clo-2-metoxybenzaldehyt có Công thức B có thể được chuyển hóa thành 3-bromo-6-clo-2-hydroxybenzaldehyt có Công thức C bằng cách khử metyl của nhóm 2-metoxy bằng axit Lewis chẳng hạn như bo tribromua trong dung môi không proton như diclometan. Trong bước c, 3-bromo-6-clo-2-hydroxybenzaldehyt có Công thức C có thể được chuyển hóa thành 3-bromo-6-clobenzen-1,2-điol có Công thức D thông qua phản ứng Dakin bằng cách sử dụng chất oxy hóa chẳng hạn như hydro peroxit và dung dịch trong nước của bazơ chẳng hạn như natri hydroxit. Trong bước d, 3-bromo-6-clobenzen-1,2-điol có Công thức D có thể được chuyển hóa thành 4-bromo-7-clobenzo[d][1,3]đioxol có Công thức E thông qua phản ứng khép vòng nội phân tử với tác nhân alkyl hóa đihalometan chẳng hạn như bromoclometan và bazơ như xesi cacbonat trong dung môi không proton phân cực như dimetylformamit. Trong bước e, 2-(7-clobenzo[d][1,3]đioxol-4-yl)-4,4,5,5-tetrametyl-1,3,2-đioxaborolan có Công thức F có thể được điều chế từ 4-bromo-7-clobenzo[d][1,3]đioxol có Công thức E thông qua phản ứng trao đổi halogen/kim loại bằng cách sử dụng chất phản ứng Grignard chẳng hạn như isopropyl magie clorua trong dung môi như tetrahydrofuran sau đó là đập tắt hợp chất trung gian magie hữu cơ đã được tạo thành in-situ với tác nhân boryl hóa chẳng hạn như 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetrametyl-1,3-đioxolan. Trong bước f, metyl 4-amino-3-clo-6-(7-clobenzo[d][1,3]đioxol-4-yl)-5-flopicolinat có Công thức H có thể được điều chế thông qua sự ghép nối Suzuki giữa 2-(7-clobenzo[d][1,3]đioxol-4-yl)-4,4,5,5-tetrametyl-1,3,2-đioxaborolan có Công thức F và metyl 4-amino-3,6-điclo-5-

flopicolinat đã biết có Công thức G (Fields, Stephen C. *et al.* Tetrahedron Letters, 51(1), 79-81; 2010) bằng cách sử dụng chất xúc tác paladi (II) chẳng hạn như bis(triphenylphosphin)paladi(II) diclorua, bazơ như xesi florua trong hỗn hợp dung môi chẳng hạn như axetonitril và nước. Trong bước g, methyl 4-amino-3-clo-6-(7-clobenzo[d][1,3]đioxol-4-yl)-5-flopicolinat có Công thức H có thể được chuyển hóa thành axit 4-amino-3-clo-6-(7-clobenzo[d][1,3]đioxol-4-yl)-5-flopicolinic có Công thức I thông qua phản ứng xà phòng hóa bằng cách sử dụng dung dịch trong nước của bazơ chẳng hạn như natri hydroxit trong hỗn hợp dung môi như metanol và tetrahydrofuran. Trong bước h, picolinic este có Công thức J có thể được điều chế từ axit 4-amino-3-clo-6-(7-clobenzo[d][1,3]đioxol-4-yl)-5-flopicolinic thông qua phản ứng alkyl hóa bằng cách sử dụng tác nhân alkyl hóa chẳng hạn như propargyl bromua hoặc benzyl bromua và bazơ chẳng hạn như kali cacbonat trong dung môi không proton phân cực như dimetylformamit.

Sơ đồ III



Hợp Phần Và Phương Pháp

Theo một số phương án, hợp chất được đề xuất ở đây được sử dụng trong hỗn hợp chứa lượng hữu hiệu để diệt cỏ của hợp chất cùng với ít nhất là một chất hỗ trợ hoặc chất mang chấp nhận được dùng trong nông nghiệp. Chất hỗ trợ hoặc chất mang ví dụ bao gồm các chất mà không độc hại đối với thực vật hoặc không độc hại đáng kể đối với thực vật đối với các cây trồng có giá trị, *ví dụ như*, ở nồng độ dùng trong việc dùng hợp phần để kiểm soát chọn lọc cỏ dại trong sự có mặt của cây trồng, và/hoặc không phản ứng hoặc phản ứng đáng kể theo cách hóa học với hợp chất được đề xuất ở đây hoặc các thành phần hợp phần khác. Hỗn hợp này có thể được thiết kế để dùng trực tiếp cho cỏ dại hoặc vị trí của chúng hoặc có thể là chất cô đặc hoặc chế phẩm mà được pha loãng bằng chất mang và chất hỗ trợ bổ sung trước khi dùng. Chúng có thể là chất rắn, chẳng hạn như, ví dụ như, bụi, hạt, hạt phân tán trong nước, hoặc bột hút ẩm, hoặc chất lỏng, chẳng hạn như, chất cô đặc có thể nhũ hóa, dung dịch, nhũ tương hoặc huyền phù. Chúng cũng có thể được cung cấp dưới dạng hỗn hợp trộn sẵn hoặc được trộn trong bình.

Chất hỗ trợ và chất mang dùng trong nông nghiệp thích hợp mà hữu dụng trong việc điều chế hỗn hợp diệt cỏ theo sáng chế đã được biết rõ đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực. Một số trong số các chất hỗ trợ này bao gồm, nhưng không giới hạn ở, chất cô đặc dầu dùng cho cây trồng (dầu khoáng (85%) + chất nhũ hóa (15%)); nonylphenol etoxylat; muối benzylcocoalkyldimetyl amoni bậc bốn; hỗn hợp pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ, alkyl este, axit hữu cơ, và chất hoạt động bề mặt anion; C₉-C₁₁ alkylpolyglycosit; rượu được photphat hóa etoxylat; rượu bậc một tự nhiên (C₁₂-C₁₆) etoxylat; copolyme khối di-*sec*-butylphenol EO-PO; polysiloxan-metyl cap; nonylphenol etoxylat + ure amoni nitrat; dầu hạt đã metyl hóa đã nhũ hóa; rượu triđexyl (tổng hợp) etoxylat (8EO); amin etoxylat mỡ động vật (15 EO); PEG(400) dioleat-99.

Chất mang lỏng mà có thể được sử dụng bao gồm nước và dung môi hữu cơ. Dung môi hữu cơ thường được sử dụng bao gồm, nhưng không giới hạn ở, các phân đoạn dầu mỏ hoặc hydrocacbon chẳng hạn như dầu khoáng, dung môi thơm, dầu parafinic, và dạng tương tự; dầu thực vật chẳng hạn như dầu đậu tương, dầu hạt nho,

dầu ô liu, dầu thầu dầu, dầu hạt hướng dương, dầu dừa, dầu ngô, dầu hạt bông, dầu hạt lanh, dầu cọ, dầu lạc, dầu rum, dầu vùng, dầu trẩu và dạng tương tự; este của các dầu thực vật nêu trên; este của rượu đơn chức hoặc dihydric, trihydric, hoặc các rượu đa chức bậc thấp khác (chứa 4-6 hydroxy), chẳng hạn như 2-ethylhexyl stearat, *n*-butyl oleat, isopropyl myristat, propylen glycol dioleat, di-octyl succinat, di-butyl adipat, di-octyl phthalat và dạng tương tự; este của mono, axit di- và poly-carboxylic và dạng tương tự. Các dung môi hữu cơ cụ thể bao gồm toluen, xylen, naphtha dầu mỏ, dầu cây tròng, axeton, metyl etyl keton, xyclohexanon, tricloetylen, percloetylen, etyl axetat, amyl axetat, butyl axetat, propylen glycol monometyl ete và dietylen glycol monometyl ete, rượu metyl, rượu etyl, rượu isopropyl, rượu amyl, etylen glycol, propylen glycol, glyxerin, *N*-metyl-2-pyrrolidinon, *N,N*-dimetyl alkylamit, dimetyl sulfoxit, phân bón dạng lỏng, và dạng tương tự. Theo một số phương án, nước là chất mang để pha loãng chất cô đặc.

Chất mang rắn thích hợp bao gồm đá talc, đất sét pyrophyllit, silic oxit, đất sét atapulgus, đất sét cao lanh, kizengua, đá vôi, đất tảo cát, vôi, canxi cacbonat, đất sét bentonit, đất Fuller, vỏ hạt bông, bột mỳ, bột đậu tương, đá bột, bột gỗ, bột vỏ quả óc chó, lignin, và dạng tương tự.

Theo một số phương án, một hoặc nhiều chất có hoạt tính-bề mặt được sử dụng trong hợp phần theo sáng chế. Chất có hoạt tính-bề mặt này, theo một số phương án, được dùng trong cả hợp phần rắn và hợp phần lỏng, *ví dụ như*, hợp phần được thiết kế để được pha loãng với chất mang trước khi dùng. Chất có hoạt tính-bề mặt có thể có đặc điểm anion, cation hoặc không ion và có thể được sử dụng làm chất nhũ tương hóa, chất làm ẩm, chất tạo huyền phù hoặc cho mục đích khác. Chất hoạt động bề mặt thường dùng trong lĩnh vực tạo chế phẩm và cũng có thể được sử dụng trong các chế phẩm này được mô tả, *không kể những cái khác*, trong *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual*, MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1998, và trong *Encyclopedia of Surfactants*, Vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81. Chất có hoạt tính-bề mặt điển hình bao gồm muối của alkyl sulfat, chẳng hạn như dietanolamoni lauryl sulfat; muối alkylarylsulfonat, chẳng hạn như canxi dodecylbenzensulfonat; sản phẩm cộng alkylphenol-alkylen oxit, chẳng hạn như nonylphenol-C₁₈ etoxylat; sản phẩm cộng rượu-alkylen oxit, chẳng hạn như rượu tridexyl-C₁₆ etoxylat; xà phòng, chẳng hạn như natri stearat; muối alkylnaphtalen-

sulfonat, chẳng hạn như natri đibutylnaphtalensulfonat; dialkyl este của muối sulfosuccinat, chẳng hạn như natri di(2-ethylhexyl) sulfosuccinat; sorbitol este, chẳng hạn như sorbitol oleat; amin bậc bốn, chẳng hạn như lauryl trimethylamoni clorua; polyetylen glycol este của axit béo, chẳng hạn như polyetylen glycol stearat; copolyme khối của etylen oxit và propylen oxit; muối của mono- và dialkyl photphat este; dầu thực vật hoặc dầu hạt chẳng hạn như dầu đậu tương, dầu hạt nho/hạt cải dầu, dầu ô liu, dầu thầu dầu, dầu hạt hướng dương, dầu dừa, dầu ngô, dầu hạt bông, dầu hạt lanh, dầu cọ, dầu lạc, dầu rum, dầu vừng, dầu trẩu và dạng tương tự; và este của các dầu thực vật nêu trên, ví dụ như, metyl este.

Thông thường, một số nguyên liệu này, chẳng hạn như dầu thực vật hoặc dầu hạt và este của chúng, có thể được sử dụng thay thế lẫn nhau làm chất bổ trợ dùng trong nông nghiệp, làm chất mang lỏng hoặc làm chất có hoạt tính bề mặt.

Các chất bổ trợ khác thường dùng trong hợp phần nông nghiệp bao gồm chất làm tương thích, chất chống tạo bọt, chất kìm hãm, chất làm trung hòa và chất đệm, chất ức chế ăn mòn, thuốc nhuộm, chất mùi, chất loang, chất hỗ trợ thấm, chất dính, chất làm phân tán, chất làm đặc, chất làm hạ điểm kết đông, chất kháng vi sinh vật, và dạng tương tự. Hợp phần cũng có thể chứa các thành phần tương thích khác, ví dụ như, các chất diệt cỏ khác, chất điều hòa sinh trưởng thực vật, chất diệt nấm, chất diệt côn trùng, và dạng tương tự và có thể được tạo chế phẩm với phân bón dạng lỏng hoặc chất mang phân bón hạt, rắn chẳng hạn như amoni nitrat, ure và dạng tương tự.

Nồng độ của các thành phần hoạt tính trong hợp phần diệt cỏ theo sáng chế thường nằm trong khoảng từ khoảng 0,001 đến khoảng 98 phần trăm theo khối lượng. Nồng độ từ khoảng 0,01 đến khoảng 90 phần trăm theo khối lượng thường được sử dụng. Trong hợp phần được thiết kế để dùng làm chất cô đặc, thành phần hoạt tính thường có mặt ở nồng độ từ khoảng 5 đến khoảng 98 phần trăm theo khối lượng, tốt hơn là từ khoảng 10 đến khoảng 90 phần trăm theo khối lượng. Hợp phần này thường được pha loãng với chất mang trợ, chẳng hạn như nước, trước khi dùng. Hợp phần đã pha loãng thường được dùng cho cỏ dại hoặc vị trí của cỏ dại thường chứa từ khoảng 0,0001 đến khoảng 1 phần trăm theo khối lượng thành phần hoạt tính và tốt hơn là chứa khoảng từ 0,001 đến khoảng 0,05 phần trăm theo khối lượng.

Hợp phần này có thể được dùng cho cỏ dại hoặc vị trí của chúng bằng cách sử dụng bình xịt bụi mặt đất hoặc không khí thông thường, bình phun, và dụng cụ quét hạt, bằng cách bổ sung vào nước tưới hoặc nước chảy tràn, và bằng các phương tiện thông thường khác đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực.

Theo một số phương án, hợp chất và hợp phần được mô tả trong bản mô tả này được dùng dưới dạng dùng sau khi nảy mầm, dùng trước khi nảy mầm, dùng trong nước cho ruộng lúa ngập nước hoặc khối nước (ví dụ như, ao, hồ và sông suối), hoặc dùng đốt cháy.

Theo một số phương án, hợp chất và hợp phần được đề xuất ở đây được dùng để kiểm soát cỏ dại ở cây trồng, bao gồm nhưng không giới hạn ở cây họ cam, cây táo, cây cao su, cây lấy dầu, cây cọ, cây lâm nghiệp, cây lúa được gieo hạt trực tiếp, được gieo xuống nước và được cấy, cây lúa mỳ, cây đại mạch, cây yến mạch, cây lúa mạch đen, cây lúa miến, cây ngô/bắp, bãi cỏ, đồng cỏ, bãi chăn thả, đất bỏ hoang, lớp đất mặt, cây gỗ và cây ăn quả dây leo, cây thủy sinh, hoặc cây trồng theo luống, cũng như là khu vực không có cây trồng, ví dụ như, quản lý cây công nghiệp (IVM) hoặc dải đất lề đường. Theo một số phương án, hợp chất và hợp phần được sử dụng để kiểm soát cây gỗ, cây lá rộng và cây cỏ, hoặc cây lách.

Theo một số phương án, hợp chất và hợp phần được đề xuất ở đây được dùng để kiểm soát thực vật không mong muốn ở lúa. Theo các phương án nhất định, thực vật không mong muốn là *Brachiaria platyphylla* (Groseb.) Nash (cỏ tín hiệu lá rộng, BRAPP), *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop. (cỏ trâu lớn, DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (L.) P. Beauv. (cỏ lồng vực, ECHCG), *Echinochloa colonum* (L.) LINK (lồng vực cạn, ECHCO), *Echinochloa oryzoides* (Ard.) Fritsch (cỏ nước sớm, ECHOR), *Echinochloa oryzicola* (Vasinger) Vasinger (cỏ nước muộn, ECHPH), *Ischaemum rugosum* Salisb. (cỏ saramollagrass, ISCRU), *Leptochloa chinensis* (L.) Nees (cỏ đuôi phượng Trung Quốc, LEFCH), *Leptochloa fascicularis* (Lam.) Gray (cỏ đuôi phượng có ngành, LEFFA), *Leptochloa panicoides* (Presl.) Hitchc. (cỏ đuôi phượng Amazon, LEFPA), *Panicum dichotomiflorum* (L.) Michx. (cỏ fall panicum, PANDI), *Paspalum dilatatum* Poir. (cỏ dallis, PASDI), *Cyperus difformis* L. (cỏ cháo, CYPDI), *Cyperus esculentus* L. (cỏ gấu, CYPES), *Cyperus iria* L. (cỏ chân gà, CYPPIR), *Cyperus rotundus* L. (cỏ cú, CYPRO), các loài *Eleocharis* (ELOSS), *Fimbristylis miliacea* (L.)

Vahl (cỏ globe fringerush, FIMMI), *Schoenoplectus juncooides* Roxb. (cỏ đuôi mèo Nhật Bản, SCPJU), *Schoenoplectus maritimus* L. (cỏ hương bồ biển, SCPMA), *Schoenoplectus mucronatus* L. (cỏ nền đồng lúa, SCPMU), các loài *Aeschynomene*, (jointvetch, AESSS), *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb. (lục bình trôi nổi, ALRPH), *Alisma plantago-aquatica* L. (cây bồ nước thông thường, ALSPA), các loài *Amaranthus*, (cỏ pigweed và cây rau dền, AMASS), *Ammannia coccinea* Rottb. (cây thân đỏ, AMMCO), *Eclipta alba* (L.) Hassk. (cây nhọ nồi Mỹ, ECLAL), *Heteranthera limosa* (SW.) Willd./Vahl (cỏ ducksalad, HETLI), *Heteranthera reniformis* R. & P. (cỏ roundleaf mudplantain, HETRE), *Ipomoea hederacea* (L.) Jacq. (cây bìm bìm xanh, IPOHE), *Lindernia dubia* (L.) Pennell (cây low false pimpernel, LIDDU), *Monochoria korsakowii* Regel & Maack (cỏ rau mác, MOOKA), *Monochoria vaginalis* (Burm. F.) C. Presl ex Kuhth (cỏ rau mác, MOOVA), *Murdannia nudiflora* (L.) Brenan (cỏ doveweed, MUDNU), *Polygonum pensylvanicum* L. (cây nghệ Pennsylvania, POLPY), *Polygonum persicaria* L. (cây nghệ, POLPE), *Polygonum hydropiperoides* Michx. (cây nghệ dại, POLHP), *Rotala indica* (Willd.) Koehne (cỏ vẩy ốc Ấn Độ, ROTIN), các loài *Sagittaria*, (cỏ lưỡi mác, SAGSS), *Sesbania exaltata* (Raf.) Cory/Rydb. Ex Hill (cây hemp sesbania, SEBEX), hoặc *Sphenoclea zeylanica* Gaertn. (cỏ ngỗng, SPDZE).

Theo một số phương án, hợp chất và hợp phần được đề xuất ở đây được dùng để kiểm soát thực vật không mong muốn ở ngũ cốc. Theo các phương án nhất định, thực vật không mong muốn là *Alopecurus myosuroides* Huds. (cỏ đen, ALOMY), *Apera spica-venti* (L.) Beauv. (cỏ windgrass, APESV), *Avena fatua* L. (cây yến mạch dại, AVEFA), *Bromus tectorum* L. (cỏ quỳên tước, BROTE), *Lolium multiflorum* Lam. (cỏ hoang Italia, LOLMU), *Phalaris minor* Retz. (cây sậy hạt nhỏ, PHAMI), *Poa annua* L. (cỏ xanh bluegrass hàng năm, POAAN), *Setaria pumila* (Poir.) Roemer & J.A. Schultes (cỏ đuôi chồn vàng, SETLU), *Setaria viridis* (L.) Beauv. (cỏ đuôi chồn xanh, SETVI), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (cây kế Canada, CIRAR), *Galium aparine* L. (cỏ vằn vương, GALAP), *Kochia scoparia* (L.) Schrad. (cỏ kochia, KCHSC), *Lamium purpureum* L. (cỏ tâm ma tím, LAMPU), *Matricaria recutita* L. (cúc La Mã dại, MATCH), *Matricaria matricarioides* (Less.) Porter (cỏ dứa, MATMT), *Papaver rhoeas* L. (cây anh túc đỏ, PAPRH), *Polygonum convolvulus* L. (cây kiều mạch dại, POLCO), *Salsola tragus* L. (cây kế Nga, SASKR), *Stellaria*

media (L.) Vill. (cây tinh thảo thông thường, STEME), *Veronica persica* Poir. (cây thủy cự Ba Tư, VERPE), *Viola arvensis* Murr. (cây violet cánh đồng, VIOAR), hoặc *Viola tricolor* L. (cây violet đại, VIOTR).

Theo một số phương án, hợp chất và hợp phần được đề xuất ở đây được dùng để kiểm soát thực vật không mong muốn trong bãi rộng và đồng cỏ. Theo các phương án nhất định, thực vật không mong muốn là *Ambrosia artemisiifolia* L. (cỏ phấn hương thông thường, AMBEL), *Cassia obtusifolia* (thảo quyết minh, CASOB), *Centaurea maculosa* auct. non Lam. (cỏ kẻ đồng, CENMA), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (cây kẻ Canada, CIRAR), *Convolvulus arvensis* L. (cây bìm bìm đại cánh đồng, CONAR), *Euphorbia esula* L. (cỏ đại kích esula, EPHES), *Lactuca serriola* L./Torn. (cây rau diếp gai, LACSE), *Plantago lanceolata* L. (cây mã đề sừng hươu, PLALA), *Rumex obtusifolius* L. (cây chút chút lá rộng, RUMOB), *Sida spinosa* L. (cây sida có gai, SIDSP), *Sinapis arvensis* L. (cây mù tạt đại, SINAR), *Sonchus arvensis* L. (cây diếp dai lâu năm, SONAR), các loài *Solidago* (cúc hoàng anh, SOOSS), *Taraxacum officinale* G.H. Weber ex Wiggers (cây bồ công anh, TAROF), *Trifolium repens* L. (cỏ ba lá hoa trắng, TRFRE), hoặc *Urtica dioica* L. (cây tầm ma thông thường, URTDI).

Theo một số phương án, hợp chất và hợp phần được đề xuất ở đây được dùng để kiểm soát thực vật không mong muốn được phát hiện thấy ở cây trồng theo hàng. Theo các phương án nhất định, thực vật không mong muốn là *Alopecurus myosuroides* Huds. (cỏ đen, ALOMY), *Avena fatua* L. (cây yến mạch đại, AVEFA), *Brachiaria platyphylla* (Groseb.) Nash (cỏ tín hiệu lá rộng, BRAPP), *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop. (cỏ trâu lớn, DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (L.) P. Beauv. (cỏ lồng vực, ECHCG), *Echinochloa colonum* (L.) Link (lồng vực cạn, ECHCO), *Lolium multiflorum* Lam. (cỏ hoang Italia, LOLMU), *Panicum dichotomiflorum* Michx. (cỏ fall panicum, PANDI), *Panicum miliaceum* L. (cây kê đại hoang dã, PANMI), *Setaria faberi* Herrm. (cỏ đuôi chồn khổng lồ, SETFA), *Setaria viridis* (L.) Beauv. (cỏ đuôi chồn xanh, SETVI), *Sorghum halepense* (L.) Pers. (cỏ cao, SORHA), *Sorghum bicolor* (L.) Moench ssp. *Arundinaceum* (cỏ shattercane, SORVU), *Cyperus esculentus* L. (cỏ gấu, CYPES), *Cyperus rotundus* L. (cỏ cú, CYPRO), *Abutilon theophrasti* Medik. (cỏ velvetleaf, ABUTH), các loài *Amaranthus* (cỏ pigweed và cây rau dền, AMASS), *Ambrosia artemisiifolia* L. (cỏ phấn hương thông thường,

AMBEL), *Ambrosia psilostachya* DC. (cỏ phấn hương phương tây, AMBPS), *Ambrosia trifida* L. (cỏ phấn hương không lồ, AMBTR), *Asclepias syriaca* L. (cây bông tai thông thường, ASCSY), *Chenopodium album* L. (kinh giới trắng thông thường, CHEAL), *Cirsium arvense* (L.) Scop. (cây kế Canada, CIRAR), *Commelina benghalensis* L. (cây rau trai nhiệt đới, COMBE), *Datura stramonium* L. (cây cà độc dược, DATST), *Daucus carota* L. (cây cà rốt dại, DAUCA), *Euphorbia heterophylla* L. (cây trạng nguyên dại, EPHHL), *Erigeron bonariensis* L. (cây cúc fleabane có lông, ERIBO), *Erigeron canadensis* L. (cây cúc fleabane Canada, ERICA), *Helianthus annuus* L. (cây hướng dương thông thường, HELAN), *Jacquemontia tamnifolia* (L.) Griseb. (cây bìm bìm hoa nhỏ, IAQTA), *Ipomoea hederacea* (L.) Jacq. (cây bìm bìm xanh, IPOHE), *Ipomoea lacunosa* L. (cây bìm bìm trắng, IPOLA), *Lactuca serriola* L./Torn. (cây rau diếp gai, LACSE), *Portulaca oleracea* L. (cây rau sam thông thường, POROL), *Sida spinosa* L. (cây sida có gai, SIDSP), *Sinapis arvensis* L. (cây mù tạt dại, SINAR), *Solanum ptychanthum* Dunal (cây ớt mã đen phương đông, SOLPT), hoặc *Xanthium strumarium* L. (cây ké đầu ngựa, XANST).

Theo một số phương án, tỉ lệ dùng nằm trong khoảng từ khoảng 1 đến khoảng 4.000 gam/hecta (g/ha) được dùng trong công đoạn sau nảy mầm. Theo một số phương án, tỉ lệ nằm trong khoảng từ khoảng 1 đến khoảng 4.000 g/ha được dùng trong công đoạn trước nảy mầm.

Theo một số phương án, hợp chất, hợp phần, và phương pháp được đề xuất theo sáng chế được sử dụng kết hợp với một hoặc nhiều chất diệt cỏ khác để kiểm soát phạm vi rộng hơn của thực vật không mong muốn. Khi dùng kết hợp với các chất diệt cỏ khác, hợp chất được yêu cầu bảo hộ ở đây có thể được tạo chế phẩm với chất diệt cỏ hoặc các chất diệt cỏ khác, được trộn trong bình với chất diệt cỏ hoặc các chất diệt cỏ khác hoặc được dùng tuần tự với chất diệt cỏ hoặc các chất diệt cỏ khác. Một số trong số các chất diệt cỏ mà có thể được dùng kết hợp với hợp chất theo sáng chế bao gồm: 4-CPA, 4-CPB, 4-CPP, 2,4-D, muối 2,4-D cholin, este và amin 2,4-D, 2,4-DB, 3,4-DA, 3,4-DB, 2,4-DEB, 2,4-DEP, 3,4-DP, 2,3,6-TBA, 2,4,5-T, 2,4,5-TB, axetoclo, axifluorfen, aclonifen, acrolein, alachlor, allidochlor, alloxydim, rượu allyl, alorac, ametrifon, ametryn, amibuzin, amicarbazone, amidosulfuron, aminoxyclopyrachlor, aminopyralid, amiprofos-metyl, amitrol, amoni sulfamat, anilofos, anisuron, asulam, atraton, atrazin, azafenidin, azimsulfuron, aziprotryne, barban, BCPC, beflubutamid,

benazolin, bencarbazon, benfluralin, benfuresat, bensulfuron-metyl, bensulit, benthiocarb, bentazon-natri, benzadox, benzfendizon, benzipram, benzobixyclon, benzofenap, benzoflo, benzoylprop, benzthiazuron, bixyclopyron, bifenox, bilanafos, bispyribac-natri, borax, bromacil, bromobonil, bromobutit, bromofenoxim, bromoxynil, brompyrazon, butachlor, butafenacil, butamifos, butenachlor, buthidazol, buthiuron, butralin, butroxydim, buturon, butylat, axit cacodylic, cafenstrol, canxi clorat, canxi xyanamit, cambendiclo, carbasulam, carbetamit, carboxazol, chlorprocarb, carfentrazon-etyl, CDEA, CEPC, chlometoxyfen, chloramben, chloranocryl, chlorazifop, chlorazin, chlorbromuron, chlorbufam, chloreturon, chlorfenac, chlorfenprop, chlorflurazol, chlorflurenol, chloridazon, chlorimuron, chlornitrofen, clopon, clotoluron, cloxuron, cloxynil, chlorpropham, chlorsulfuron, chlorthal, chlorthiamid, xinidon-etyl, xinmetylin, xinosulfuron, cisanilit, clethodim, cliodinát, clodinafop-propargyl, clofop, clomazon, clomeprop, cloprop, cloproxydim, clopyralid, cloransulam-metyl, CMA, đồng sulfat, CPMF, CPPC, credazin, cresol, cumyluron, xyanatryn, xyanazin, xycloát, xyclosulfamuron, xycloxydim, xycluron, xyhalofop-butyl, xyperquat, xyprazin, xyprazol, xypromid, đaimuron, đalapon, đazomet, đelachlor, đesmedipham, đesmetryn, đĩ-alat, đĩcamba, đĩchlobenil, đĩchloralure, đĩchlormat, đĩchlorprop, đĩchlorprop-P, đĩclofop, đĩclosulam, đĩethamquat, đĩethatyl, đĩfenopenten, đĩfenoxuron, đĩfenzoquat, đĩflufenican, đĩflufenzopyr, đĩmefuron, đĩmepiperat, đĩmetaclo, đĩmethametryn, đĩmethenamid, đĩmethenamid-P, đĩmexano, đĩmidazon, đĩnitramin, đĩnofenat, đĩnoprop, đĩnosam, đĩnoseb, đĩnoterb, đĩphenamid, đĩpropetryn, đĩquat, đĩsul, đĩthiopyr, đĩuron, DMPA, DNOC, DSMA, EBEP, eglinazin, endothal, epronaz, EPTC, erbon, esprocarb, ethalfluralin, ethbenzamid, ethametsulfuron, ethidimuron, ethiolat, ethobenzamid, etobenzamid, ethofumesat, etoxyfen, etoxysulfuron, etinofen, etnipromid, etobenzanid, EXD, fenasulam, fenoprop, fenoxaprop, fenoxaprop-P-etyl, fenoxaprop-P-etyl + isoxadifen-etyl, fenoxasulfon, fenteracol, fenthiaaprop, fentrazamit, fenuron, ferrous sulfat, flamprop, flamprop-M, flazasulfuron, florasulam, fluazifop, fluazifop-P-butyl, fluazolat, flucarbazon, flucetosulfuron, fluchloralin, flufenacet, flufenican, flufenpyr-etyl, flumetsulam, flumezin, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, flumipropyn, fluometuron, flodifen, floglycofen, flomidin, flonitrofen, fluothiuron, flupoxam, flupropacil, flupropanat, flupyrsulfuron, fluridon, flurochloridon, fluroxypyr,

flurtamon, fluthiacet, fomesafen, foramsulfuron, fosamin, furyloxyfen, glufosinat, glufosinat-amoni, glyphosat, halosafen, halosulfuron-metyl, haloxyđin, haloxyfop-metyl, haloxyfop-P-metyl, halauxifen-metyl, hexacloaxeton, hexaflurat, hexazinon, imazamethabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, imazosulfuron, indanofan, indaziflam, iđobonil, iđometan, iđosulfuron, iofensulfuron, ioxynil, ipazin, ipfencarbazon, iprymidam, isocarbamid, isocil, isomethiozin, isonoruron, isopolinat, isopropalin, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxachlortol, isoxaflutol, isoxapyrifop, karbutilat, ketospirađox, lactofen, lenacil, linuron, MAA, MAMA, este và amin MCPA, MCPA-thioetyl, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, međinoterb, mefenacet, mefluidit, mesoprazin, mesosulfuron, mesotrion, metam, metamifop, metamitron, metazachlor, metazosulfuron, metflurazon, methabenzthiazuron, methalpropalin, methazol, methiobencarb, methiozolin, methiuron, methometon, methoprotryn, metyl bromua, metyl isothioxyanat, metyldymron, metobenzuron, metobromuron, metolachlor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinat, monalit, monisouron, axit monocloaxetic, monolinuron, monuron, morfamquat, MSMA, naproanilit, napropamit, napropamit-M, naptalam, neburon, nicosulfuron, nipyraclufen, nitralin, nitrofen, nitrofluorfen, norflurazon, noruron, OCH, orbencarb, *ortho*-điclobenzen, orthosulfamuron, oryzalin, oxadiargyl, oxadiazon, oxapyrazon, oxasulfuron, oxaziclomefon, oxyfluorfen, paraflufen-etyl, parafluron, paraquat, pebulat, axit pelargonic, pendimethalin, penoxsulam, pentaclophenol, pentanochlor, pentoxazon, perfluidon, pethoxamid, phenisopham, phenmeđipham, phenmeđipham-etyl, phenobenzuron, phenyl thủy ngân axetat, picloram, picolinafen, pinoxaden, piperophos, kali arsenit, kali azit, kali xyanat, pretilachlor, primisulfuron-metyl, proxyazin, prođiamin, profluazol, profluralin, profoxyđim, proglinazin, prohexađion-canxi, prometon, prometryn, propachlor, propanil, propaquizafop, propazin, propham, propisochlor, propoxycarbazon, propyrisulfuron, propyzamit, prosulfalin, prosulfocarb, prosulfuron, proxan, prynachlor, pydanon, pyraclonil, pyraflufen, pyrasulfotol, pyrazogyl, pyrazolynat, pyrazosulfuron-etyl, pyrazoxyfen, pyribenzoxim, pyributicarb, pyriclor, pyridafol, pyridat, pyriftalid, pyriminobac, pyrimisulfan, pyriithiobac-metyl, pyroxasulfon, pyroxsulam, quinclorac, quinmerac, quinoclamin, quinonamid, quizalofop, quizalofop-P-etyl, rhodethanil, rimsulfuron, saflufenacil, S-metolachlor,

sebuthylazin, sebumeton, setoxydim, siduron, simazin, simeton, simetryn, SMA, natri arsenit, natri azit, natri clorat, sulcotrion, sulfallat, sulfentrazon, sulfometuron, sulfosat, sulfosulfuron, axit sulfuric, sulglycaphin, swep, TCA, tebutam, tebuthiuron, tefuryltrion, tembotrion, tepraloxydim, terbacil, terbucarb, terbuchlor, terbumeton, terbuthylazin, terbutryn, tetrafluron, thenylchlor, thiazafluron, thiazopyr, thidiazimin, thidiazuron, thiencarbazon-metyl, thifensulfuron, thiobencarb, tiocarbazil, tioclorim, topramezon, tralkoxydim, triafamon, tri-allat, triasulfuron, triaziflam, tribenuron, tricamba, este và amin triclopyr, tridiphan, trietazin, trifloxysulfuron, trifluralin, triflusulfuron, trifop, trifopsim, trihydroxytriazin, trimeturon, tripropindan, tritac, tritosulfuron, vernolat và xylachlor.

Hợp chất và hợp phần theo sáng chế có thể thường được dùng kết hợp với chất an toàn để dùng kết hợp với chất diệt cỏ đã biết, chẳng hạn như Abenoxacor, benthicarb, brassinolit, cloquintocet (ví dụ như, mexyl), xyometrinil, đaimuron, dichlormid, đixyclonon, dimepiperat, đisulfoton, fenchlorazol-etyl, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, protein kẹp tóc, isoxadifen-etyl, mefenpyr-dietyl, MG 191, MON 4660, naphthalic anhydrit (NA), oxabetrinil, R29148 và axit *N*-phenylsulfonylbenzoic amit, để tăng cường sự chọn lọc của chúng.

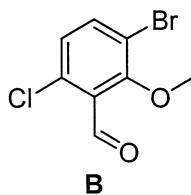
Hợp chất, hợp phần, và phương pháp được mô tả trong bản mô tả này được sử dụng để kiểm soát thực vật không mong muốn trên cây trồng dung chịu-glyphosat, dung chịu-glufosinat, dung chịu-đicamba, dung chịu-phenoxy auxin, dung chịu-pyridyloxy auxin, dung chịu-aryloxyphenoxypropionat, dung chịu-chất ức chế axetyl CoA carboxylaza (ACCaza), dung chịu-imidazolinon, dung chịu-chất ức chế axetolactat syntaza (ALS), dung chịu-chất ức chế 4-hydroxyphenyl-pyruvat dioxygenaza (HPPD), dung chịu-chất ức chế protoporphyrinogen oxidaza (PPO), dung chịu-triazin, và dung chịu-bromoxynil (chẳng hạn như, nhưng không giới hạn ở, cây đậu tương, cây bông, cây hạt cải dầu/cây cải dầu, cây lúa, cây ngũ cốc, cây ngô, măng cụt, v.v.), ví dụ như, kết hợp với glyphosat, glufosinat, đicamba, phenoxy auxin, pyridyloxy auxin, aryloxyphenoxypropionat, chất ức chế ACCaza, imidazolinon, chất ức chế ALS, chất ức chế HPPD, chất ức chế PPO, triazin, và bromoxynil. Hợp phần và phương pháp có thể được sử dụng trong việc kiểm soát thực vật không mong muốn trong cây trồng mang nhiều tính trạng hoặc các tính trạng xếp chồng mang lại tính dung chịu đối với nhiều hóa chất và/hoặc chất ức chế của nhiều phương thức tác động.

Hợp chất và hợp phần được đề xuất ở đây cũng có thể được sử dụng để kiểm soát cỏ dại kháng hoặc dung chịu chất diệt cỏ. Cỏ dại kháng hoặc dung chịu ví dụ bao gồm, nhưng không giới hạn ở, các kiểu sinh học kháng hoặc dung chịu đối với chất ức chế axetolactat syntaza (ALS), chất ức chế hệ thống quang hóa II, chất ức chế ACCaza, tổng hợp auxin, chất ức chế hệ thống quang hóa I, chất ức chế 5-enolpyruvylshikimat-3-phosphat (EPSP) syntaza, chất ức chế lắp ráp vi ống, chất ức chế tổng hợp lipid, chất ức chế protoporphyrinogen oxidaza (PPO), chất ức chế sinh tổng hợp carotenoid, chất ức chế axit béo mạch rất dài (VLCFA), chất ức chế phytoen desaturaza (PDS), chất ức chế glutamin syntetaza, chất ức chế 4-hydroxyphenyl-pyruvat-dioxygenaza (HPPD), chất ức chế nguyên phân, chất ức chế sinh tổng hợp xenluloza, các chất diệt cỏ với nhiều phương thức tác động chẳng hạn như quinclorac, và các chất diệt cỏ chưa phân loại chẳng hạn như axit arylaminopropionic, difenzoquat, endothall, và asen hữu cơ. Cỏ dại kháng hoặc dung chịu ví dụ bao gồm, nhưng không giới hạn ở, các kiểu sinh học có tính kháng hoặc tính dung chịu đối với nhiều chất diệt cỏ, nhiều loại hóa chất, và nhiều phương thức tác động của chất diệt cỏ.

Các phương án được mô tả và các ví dụ sau đây để nhằm mục đích minh họa và không được dự định là làm giới hạn phạm vi của các yêu cầu bảo hộ. Các cải biến, sử dụng, hoặc dạng kết hợp khác đối với hợp phần được mô tả trong bản mô tả này sẽ rõ ràng đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực mà không nằm ngoài tinh thần và phạm vi của đối tượng được yêu cầu bảo hộ.

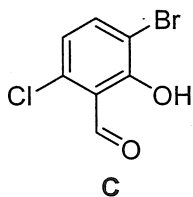
Tổng Hợp Hợp Chất Có Công Thức I

Điều chế các Hợp chất 1, 1A, 1B, và 1C. Các quy trình tổng hợp để điều chế các Hợp chất 1, 1A, 1B, và 1C được chuẩn bị như nêu chi tiết dưới đây.

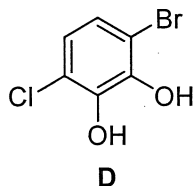


Bổ sung natri metoxit 0,5 M (93 ml, 46,3 mmol) vào 3-bromo-6-clo-2-flobenzaldehyt A (10 g, 42,1 mmol) (Balko, T. William và cộng sự, Công Bố Quốc Tế

Số WO 2007/082098, mà được kết hợp ở đây để tham khảo đến toàn bộ nội dung của nó). Gia nhiệt phản ứng ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 5 giờ. Để phản ứng nguội xuống nhiệt độ trong phòng qua đêm. Loại bỏ metanol dưới chân không và tái hòa tan dịch sền sệt trong etyl axetat và rửa hai lần bằng nước và một lần bằng nước muối. Làm khô lớp hữu cơ trên natri sulfat, lọc, và cô để thu được hợp chất nêu ở đề mục (9,61 g, hiệu suất 90 %) dưới dạng chất rắn màu vàng. Mp = 73-77 °C; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 10,41 (s, 1H), 7,68 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,15 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 3,94 (s, 3H); EIMS *m/z* 250.

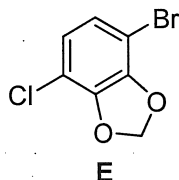


Bổ sung ba tribromua 1 N (17 ml, 17,00 mmol) vào 3-bromo-6-clo-2-metoxymetanaldehyt **B** (2,13 g, 8,54 mmol) trong điclorometan (34 ml) ở nhiệt độ -40°C trong thời gian 10 phút. Sau 1,5 giờ, dập tắt phản ứng bằng khoảng 10 ml axetonitril và nước và khuấy trong thời gian 10 phút. Sau đó bổ sung nước (50 ml) và khuấy dung dịch hai pha này trong thời gian 1 giờ. Rửa lớp hữu cơ bằng nước muối và sau đó lọc qua thiết bị tách pha và cô để tạo ra hợp chất nêu ở đề mục (1,97 g, hiệu suất 93 %) dưới dạng chất rắn màu vàng. Mp 97-106°C; ¹H NMR (400 MHz, Cloroform-d) δ 12,57 (s, 1H), 10,37 (s, 1H), 7,69 (dd, *J* = 8,4, 0,5 Hz, 1H), 6,90 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H); EIMS *m/z* 236.

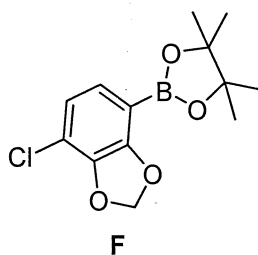


Nạp vào lọ 25 ml với 3-bromo-6-clo-2-hydroxybenzaldehyt **C** (502 mg, 2,13 mmol) và bổ sung natri hydroxit 1 N (2,24 ml, 2,24 mmol). Gia nhiệt huyền phù chất rắn ở nhiệt độ 50°C trong thời gian 5 phút. Bổ sung hydro peroxit 25 % theo khối lượng (0,34 ml, 2,77 mmol) vào lọ chứa nước (3,4 ml). Bổ sung dung dịch hydro peroxit vào dung dịch đang được gia nhiệt. Gia nhiệt phản ứng 1 giờ nữa, sau đó để nguội xuống nhiệt độ trong phòng và axit hóa bằng HCl 2 N. Chiết dung dịch bằng etyl axetat (hai lần), làm khô các lớp hữu cơ trên natri sulfat, lọc, và cô để tạo ra hợp

chất nêu ở đề mục (484 mg, hiệu suất 97 %) dưới dạng chất rắn dính màu nâu. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,01 (dd, $J = 8,8, 0,4$ Hz, 1H), 6,83 (dd, $J = 8,8, 0,4$ Hz, 1H), 5,67 (s, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 141,70, 140,51, 123,56, 121,50, 119,45, 107,72; EIMS m/z 224.

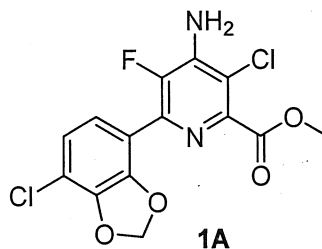


Nạp vào lọ phản ứng vi sóng với xesi cacbonat (840 mg, 2,58 mmol) sau đó là 3-bromo-6-clobenzen-1,2-diols **D** (480 mg, 2,15 mmol) trong DMF (5,4 ml) và bromoclometan (0,168 ml, 2,58 mmol) qua xy lạnh. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng trong bình phản ứng vi sóng ở nhiệt độ 60°C trong thời gian 2 giờ. Sau đó pha loãng hỗn hợp phản ứng bằng etyl axetat và rửa bằng nước. Chiết lớp nước bằng etyl axetat. Rửa các lớp hữu cơ bằng nước và nước muối. Làm khô các lớp hữu cơ kết hợp trên natri sulfat, lọc, và cô, sau đó làm khô dưới chân không để tạo ra hợp chất nêu ở đề mục (416 mg, hiệu suất 78 %) dưới dạng chất rắn màu nâu. $\text{Mp} = 92\text{--}97^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6,92 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H), 6,74 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H), 6,11 (s, 2H); EIMS m/z 235.

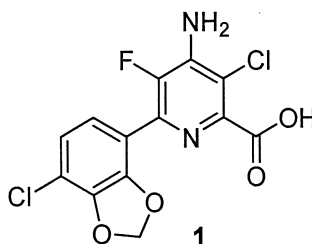


Khuấy 4-bromo-7-clobenzo[d][1,3]đioxol **E** (3,26 g, 13,6 mmol) trong THF (67 ml). Làm lạnh dung dịch xuống 0°C . Bổ sung isopropyl magie clorua (8,82 ml, 17,6 mmol) (2 M, Et_2O) qua xy lạnh trong thời gian ~ 10 phút. Khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ 0°C . Sau 5 giờ, bổ sung từng giọt 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetrametyl-1,3-đioxolan (3,72 ml, 17,6 mmol) qua xy lạnh trong ~ 5 phút. Khuấy hỗn hợp và để cho ấm lên nhiệt độ trong phòng. Sau 22 giờ, rót hỗn hợp vào NH_4Cl bão hòa (50 ml). Chiết hỗn hợp với EtOAc (200 ml). Rửa dịch chiết bằng nước muối (50 ml), làm khô trên Na_2SO_4 , lọc và cô để tạo ra hợp chất nêu ở đề mục (3,96 g, hiệu suất 98 %) dưới dạng chất rắn màu vàng nhạt. $\text{Mp} = 116\text{--}118^\circ\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, Cloroform- d) δ 7,15

(d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 6,82 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 6,09 (s, 2H), 1,35 (s, 12H); EIMS m/z 282.

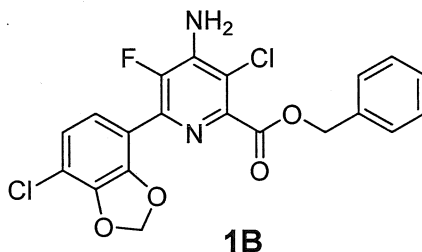


Bổ sung vào dung dịch đã được làm sạch bằng nitơ của 2-(7-clobenzo[d][1,3]đioxol-4-yl)-4,4,5,5-tetrametyl-1,3,2-đioxaborolan **F** (17,73 g, 62,8 mmol), metyl 4-amino-3,6-điclo-5-flopicolinat **G** (10 g, 41,8 mmol) (Fields, Stephen C. *et al.* Tetrahedron Letters, 51(1), 79-81; 2010; mà được kết hợp ở đây để tham khảo đến toàn bộ nội dung của nó) và xesi florua (19,07 g, 126 mmol) trong CH_3CN (76 ml) và nước (20 ml) với $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (2,94 g, 4,18 mmol). Làm sạch hỗn hợp bằng N_2 trong thời gian 10 phút trong khi hòa tan chất rắn và sau đó gia nhiệt ở dòng hồi lưu trong thời gian 4 giờ. Khi để hỗn hợp nguội xuống nhiệt độ trong phòng, sản phẩm kết tinh. Lọc hỗn hợp và rửa chất rắn bằng axetonitril. Cô dịch lọc để loại bỏ hầu hết axetonitril, pha loãng bằng nước và chiết bằng etyl axetat. Kết hợp các dịch chiết etyl axetat, rửa bằng nước muối, làm khô trên MgSO_4 và cô dưới áp suất giảm để thu được chất rắn màu da cam. Bổ sung axeton vào chất rắn này. Lọc hỗn hợp và rửa chất rắn bằng ete và kết hợp với mẻ thứ 1 để thu được hợp chất nêu ở đề mục (13 g, hiệu suất 85 %) dưới dạng chất rắn màu vàng. $\text{Mp} = 198\text{-}200$ °C; ^1H NMR (400 MHz, Cloroform- d) δ 7,10 (dd, $J = 8,7, 0,6$ Hz, 1H), 6,95 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H), 6,10 (s, 2H), 4,91 (s, 2H), 3,98 (s, 3H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -137,59; ESIMS m/z 360 $[(\text{M}+\text{H})^+]$.

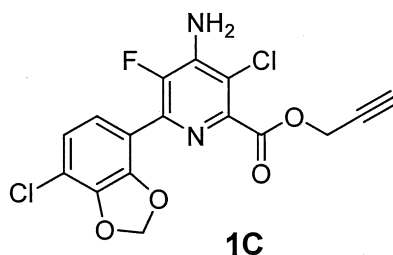


Bổ sung natri hydroxit 2 N (440 μl , 0,88 mmol) vào metyl 4-amino-3-clo-6-(7-clobenzo[d][1,3]đioxol-4-yl)-5-flopicolinat **1A** (158 mg, 0,440 mmol) trong metanol (2,20 ml). Axit hóa phản ứng bằng HCl 2 N và thổi metanol ra dưới luồng nitơ. Lọc

chân không chất rắn, súc rửa bằng nước, và làm khô trong lò chân không để tạo ra hợp chất nêu ở đề mục (137 mg, hiệu suất 88 %) dưới dạng chất rắn màu trắng. Mp 200-201°C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 13,62 (s, 1H), 7,06 (s, 2H), 6,95 (s, 2H), 6,20 (s, 2H); ^{19}F NMR (376 MHz, DMSO- d_6) δ -137,72; ESIMS m/z 345 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).



Bổ sung benzyl bromua (0,042 ml, 0,355 mmol) vào axit 4-amino-3-clo-6-(7-clobenzo[d][1,3]đioxol-4-yl)-5-flopicolinic 1 (102 mg, 0,296 mmol) và kali cacbonat (56 mg, 0,405 mmol) trong DMF (0,985 ml) và gia nhiệt phản ứng ở nhiệt độ 60°C trong thời gian 4 giờ. Tải trực tiếp hỗn hợp phản ứng lên trên hộp chứa xelit với axetonitril và làm khô trong lò chân không qua đêm. Tinh chế sản phẩm thô bằng HPLC điều chế pha đảo (gradient axetonitril / nước) để thu được hợp chất nêu ở đề mục (89 mg, hiệu suất 69 %) dưới dạng chất rắn màu trắng. Mp 155-157°C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,49 - 7,43 (m, 2H), 7,42 - 7,33 (m, 3H), 7,12 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 6,94 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 6,09 (s, 2H), 5,43 (s, 2H), 4,88 (s, 2H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -137,76; ESIMS m/z 435 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

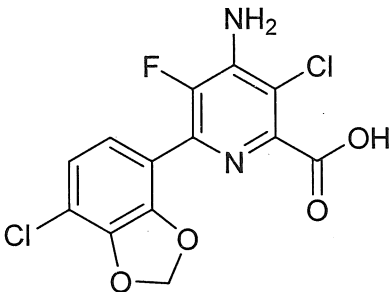
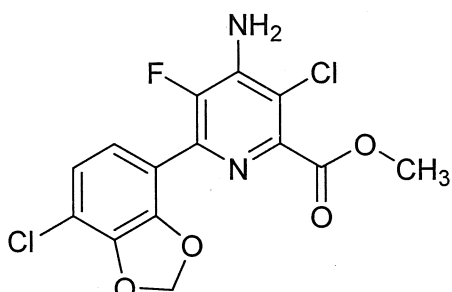
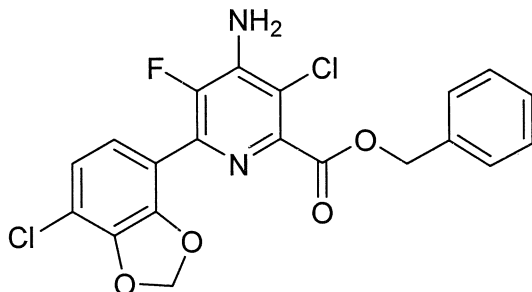


Bổ sung 3-bromoprop-1-yne (0,039 ml, 0,365 mmol) vào axit 4-amino-3-clo-6-(7-clobenzo[d][1,3]đioxol-4-yl)-5-flopicolinic 1 (105 mg, 0,304 mmol) và kali cacbonat (75 mg, 0,543 mmol) trong DMF (0,985 ml) và gia nhiệt phản ứng ở nhiệt độ 60°C. Tải trực tiếp hỗn hợp phản ứng lên trên hộp chứa xelit với axetonitril và làm khô trong lò chân không qua đêm. Tinh chế sản phẩm thô bằng HPLC điều chế pha đảo (gradient axetonitril / nước) để thu được hợp chất nêu ở đề mục (63 mg, hiệu suất 54 %) dưới dạng chất rắn màu nâu vàng. Mp 163-168°C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,12 (d, J = 8,6 Hz, 1H), 6,95 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 6,10 (s, 2H), 4,97 (d, J = 2,5 Hz, 2H), 4,92 (s,

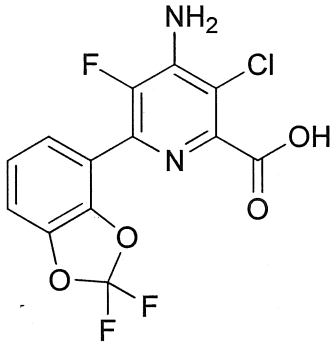
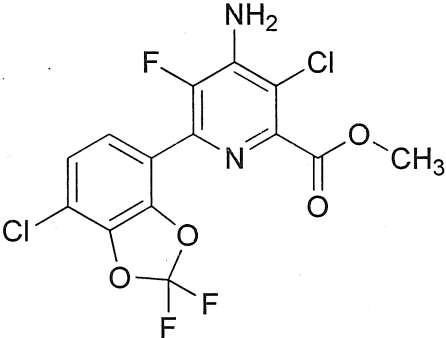
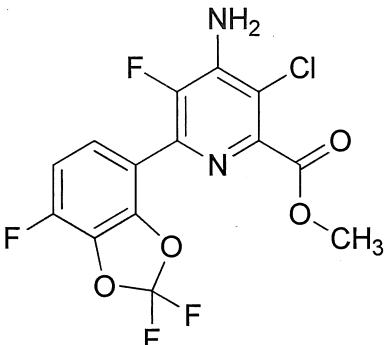
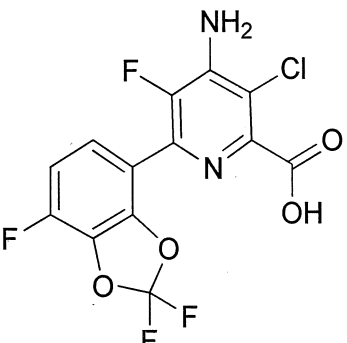
2H), 2,53 (t, $J = 2,5$ Hz, 1H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3) δ -137,10; ESIMS m/z 383 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

Các Hợp chất 2-15 được điều chế như mô tả trong Bảng Sáng Chế Mỹ Số 9,149,038, mà được kết hợp ở đây để tham khảo đến toàn bộ nội dung của nó.

Cấu trúc của các Hợp chất 1-15 được thể hiện trong Bảng dưới đây.

Hợp Chất Số	Cấu Trúc
1	
1A	
1B	

Hợp Chất Số	Cấu Trúc
1C	
2	
3	
4	

Hợp Chất Số	Cấu Trúc
5	
6	
7	
8	

Hợp Chất Số	Cấu Trúc
9	
10	
11	
12	

Hợp Chất Số	Cấu Trúc
13	
14	
15	

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1. Đánh Giá Hoạt Tính Diệt Cỏ

Thử Nghiệm Sau Khi Nảy Mầm: Hạt hoặc hạt vỏ cứng của các loài thực vật thử nghiệm mong muốn được trồng trong hỗn hợp trồng cây Sun Gro Metro-Mix® 360, mà thường có độ pH nằm trong khoảng từ 6,0 đến 6,8 và hàm lượng chất hữu cơ bằng khoảng 30 phần trăm, trong chậu nhựa với diện tích bề mặt là 64 xentimet vuông (cm²). Khi cần đảm bảo sự nảy mầm tốt và cây trồng khỏe mạnh, việc xử lý chất diệt nấm và/hoặc việc xử lý hóa học hoặc vật lý khác được áp dụng. Cây trồng được cho sinh trưởng trong 7-21 ngày trong nhà kính với thời gian chiếu sáng xấp xỉ 15 giờ

mà được duy trì ở nhiệt độ khoảng 23-29°C vào ban ngày và 22-28°C vào ban đêm. Các chất dinh dưỡng và nước được bổ sung thường xuyên và sự chiếu sáng bổ sung được cung cấp bằng đèn 1000 Oát kim loại halogenua ở tầng trên khi cần. Cây trồng được sử dụng để thử nghiệm khi chúng đạt đến giai đoạn lá thực thứ nhất hoặc thứ hai.

Lượng được cân, được xác định bằng tỉ lệ cao nhất cần được thử nghiệm, của mỗi hợp chất thử nghiệm được cho vào lọ thủy tinh 25 ml và được hòa tan trong 4 ml hỗn hợp 97:3 thể tích/thể tích của axeton và DMSO để thu được dung dịch dự trữ cô đặc. Nếu hợp chất thử nghiệm không hòa tan dễ dàng, hỗn hợp được làm ấm và/hoặc được nghiền siêu âm. Dung dịch dự trữ cô đặc thu được được pha loãng bằng 20 ml hỗn hợp trong nước chứa axeton, nước, rượu isopropyl, DMSO, chất cô đặc dầu dùng cho cây trồng Atplus 411F, và chất hoạt động bề mặt Triton® X-155 ở tỉ lệ 48,5:39:10:1,5:1,0:0,02 thể tích/thể tích để thu được dung dịch phun chứa tỉ lệ dùng cao nhất. Các tỉ lệ dùng khác thu được bằng cách pha loãng theo dãy 12 ml dung dịch tỉ lệ cao vào dung dịch chứa 2 ml hỗn hợp 97:3 thể tích/thể tích của axeton và DMSO và 10 ml hỗn hợp trong nước chứa axeton, nước, rượu isopropyl, DMSO, chất cô đặc dầu dùng cho cây trồng Atplus 411F, và chất hoạt động bề mặt Triton X-155 ở tỉ lệ 48,5:39:10:1,5:1,0:0,02 thể tích/thể tích để thu được 1/2X, 1/4X, 1/8X và 1/16X tỉ lệ của tỉ lệ cao. Các yêu cầu hợp chất được dựa trên thể tích dùng 12 ml ở tỉ lệ 187 lít trong mỗi hecta (l/ha). Hợp chất đã tạo chế phẩm được dùng cho nguyên liệu cây trồng với máy phun đường đi Mandel ở tầng trên lắp với vòi 8002E được hiệu chuẩn để phân phối 187 l/ha trên diện tích dùng là 0,503 mét vuông ở chiều cao phun 18 in (43 cm) bên trên chiều cao tán cây trung bình. Cây trồng đối chứng được phun theo cùng phương thức với mẫu trống dung môi.

Cây trồng được xử lý và cây trồng đối chứng được cho vào nhà kính như được mô tả ở trên và được tưới nước bằng hệ thống tưới nước ngầm để ngăn chặn sự rửa-trôi của hợp chất thử nghiệm. Sau 14 ngày, tình trạng của cây trồng thử nghiệm như so với tình trạng của cây trồng không được xử lý được xác định bằng mắt và được tính điểm trên thang từ 0 đến 100 phần trăm trong đó 0 tương ứng với không tổn thương và 100 tương ứng với sự tiêu diệt hoàn toàn.

Một số trong số các hợp chất được thử nghiệm, tỉ lệ dùng được sử dụng, loài cây trồng được thử nghiệm, và kết quả được nêu trong các Bảng 1 và 2. Kết quả cũng được dựng đồ thị trên Hình 1A-4B. Như thể hiện trong các Bảng 1-2 và các Hình 1A-4B, hợp chất có Công thức I (ví dụ như, Hợp chất 1) thể hiện hoạt tính diệt cỏ được cải thiện đáng kể khi so với nhiều hợp chất có cấu trúc tương tự (ví dụ như, các Hợp chất 2-15). Hoạt tính được cải thiện của hợp chất có Công thức I (ví dụ như, Hợp chất 1) khi so với nhiều hợp chất có cấu trúc tương tự (ví dụ như, các Hợp chất 2-15) là điều bất ngờ.

Bảng 1. Hoạt Tính Diệt Cỏ Sau Nảy Mầm Của Các Hợp Chất 1-15 Trên Các Loài Cỏ Lá Rộng Chính

Hợp Chất Số	Tỉ Lệ Dùng (g ai/ha)	Sự Giảm Sinh Trưởng Trực Quan (%) 14 Ngày Sau Khi Dùng					
		ABUTH	BRSNN	CIRAR	EPHHL	IPOHE	VIOTR
1	17,5	80	55	85	0	0	40
	35	85	100	85	0	0	60
	70	90	100	95	5	10	70
	140	95	100	90	15	15	95
1A	17,5	85	78	83	3	0	53
	35	90	88	83	10	0	95
	70	93	95	88	13	0	75
	140	95	98	93	18	0	90
1B	17,5	90	95	75	10	0	40
	35	95	100	80	10	0	75
	70	100	100	85	15	0	60
	140	100	100	90	10	10	75
1C	17,5	100	95	70	10	0	65
	35	100	97	85	10	0	65
	70	100	100	90	10	0	60
	140	100	100	90	25	10	65
2	17,5	50	30	60	0	0	0
	35	60	40	100	0	0	0
	70	75	85	98	0	10	0
	140	95	90	98	0	25	10

Hợp Chất Số	Tỉ Lệ Dùng (g ai/ha)	Sự Giảm Sinh Trưởng Trực Quan (%) 14 Ngày Sau Khi Dùng					
		ABUTH	BRSNN	CIRAR	EPHHL	IPOHE	VIOTR
3	17,5	60	60	70	0	0	0
	35	80	80	85	0	0	15
	70	95	95	95	0	0	30
	140	95	98	95	0	0	35
4	17,5	70	85	80	0	0	0
	35	80	90	90	0	10	0
	70	80	95	95	0	10	20
	140	85	95	90	0	30	35
5	17,5	10	75	60	0	0	0
	35	20	80	70	0	0	0
	70	40	85	75	0	0	10
	140	50	95	80	0	10	10
6	17,5	75	80	70	2	0	3
	35	77	82	77	0	3	12
	70	80	92	85	2	3	30
	140	83	97	88	7	10	53
7	17,5	50	50	60	0	0	5
	35	70	60	70	0	0	10
	70	75	80	75	10	0	40
	140	85	85	80	20	0	50
8	17,5	30	70	20	0	0	0
	35	40	75	75	0	0	5
	70	60	85	80	0	10	15
	140	75	97	80	0	10	35
9	17,5	80	60	70	0	0	0
	35	85	60	80	0	0	0
	70	85	75	85	0	0	20
	140	85	75	85	0	0	20
10	17,5	65	50	60	0	0	0
	35	70	60	70	0	0	0
	70	75	65	70	0	0	0
	140	75	70	75	0	0	0

Hợp Chất Số	Tỉ Lệ Dùng (g ai/ha)	Sự Giảm Sinh Trưởng Trực Quan (%) 14 Ngày Sau Khi Dùng					
		ABUTH	BRSNN	CIRAR	EPHHL	IPOHE	VIOTR
11	17,5	50	90	80	0	0	0
	35	70	90	85	0	0	0
	70	80	90	90	0	0	0
	140	85	90	90	0	0	20
12	17,5	0	70	65	0	0	0
	35	0	80	80	0	0	0
	70	70	90	85	0	0	0
	140	80	100	85	0	0	0
13	17,5	30	40	50	0	0	0
	35	50	60	60	0	10	0
	70	75	70	80	0	20	0
	140	80	80	85	0	30	0
14	17,5	43	90	78	0	3	5
	35	53	95	83	0	3	13
	70	73	98	85	0	8	43
	140	80	100	90	10	13	58
15	17,5	70	20	80	0	0	30
	35	85	40	85	0	0	60
	70	90	95	90	0	0	70
	140	100	100	95	0	0	80

ABUTH: cỏ velvetleaf (*Abutilon theophrasti*)

BRSNN: cây hạt cải dầu, cây cải dầu (*Brassica napus*)

CIRAR: cây kế Canada (*Cirsium arvense*)

EPHHL: cây trạng nguyên dại (*Euphorbia heterophylla*)

IPOHE: cây bìm bìm xanh (*Ipomoea hederacea*)

VIOTR: cây violet dại (*Viola tricolor*)

g ai/ha: gam thành phần hoạt tính cho mỗi hecta

n/t: không được thử nghiệm

Bảng 2. Hoạt Tính Diệt Cỏ Sau Nảy Mầm Của Các Hợp Chất 1-15 Trên Các Loài Cỏ Đại Chính

Hợp Chất Số	Tỉ lệ dùng (g ai/ha)	Sự Giảm Sinh Trưởng Trực Quan (%) 14 Ngày Sau Khi Dùng				
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU
1	17,5	35	0	0	10	35
	35	40	20	0	10	35
	70	80	30	30	35	50
	140	90	50	40	50	60
1A	17,5	78	5	8	15	25
	35	83	20	18	15	43
	70	83	50	28	25	55
	140	80	28	30	30	65
1B	17,5	75	0	0	0	25
	35	85	0	0	0	50
	70	85	20	0	20	60
	140	90	50	0	50	85
1C	17,5	30	0	0	0	10
	35	80	0	0	0	50
	70	85	0	0	50	70
	140	80	60	0	60	70
2	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	10	0	0	0	0
	140	30	0	0	0	0
3	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0
4	17,5	0	0	0	0	0
	35	20	0	0	0	0
	70	50	0	0	0	0
	140	50	0	0	0	0

Hợp Chất Số	Tỉ lệ dùng (g ai/ha)	Sự Giảm Sinh Trưởng Trực Quan (%) 14 Ngày Sau Khi Dùng				
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU
5	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0
6	17,5	30	0	0	0	0
	35	25	0	0	0	2
	70	25	0	3	0	10
	140	60	0	3	3	23
7	17,5	0	0	0	0	0
	35	10	0	0	0	0
	70	30	0	0	0	0
	140	40	0	0	10	0
8	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	10	0	0	0	0
9	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	10
	140	0	0	0	0	10
10	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0
11	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	10

Hợp Chất Số	Tỉ lệ dùng (g ai/ha)	Sự Giảm Sinh Trưởng Trực Quan (%) 14 Ngày Sau Khi Dùng				
		CYPES	DIGSA	ECHCG	SETFA	SORVU
12	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0
13	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	0	0
14	17,5	0	0	0	0	0
	35	10	0	0	0	3
	70	30	0	0	0	13
	140	50	5	5	0	30
15	17,5	0	0	0	0	0
	35	0	0	0	0	0
	70	0	0	0	0	0
	140	0	0	0	20	20

CYPES: cỏ gấu (*Cyperus esculentus*)

DIGSA: cỏ trâu lớn (*Digitaria sanguinalis*)

ECHCG: cỏ lông vệt (*Echinochloa crus-galli*)

SETFA: cỏ đuôi chồn không lò (*Setaria faberi*)

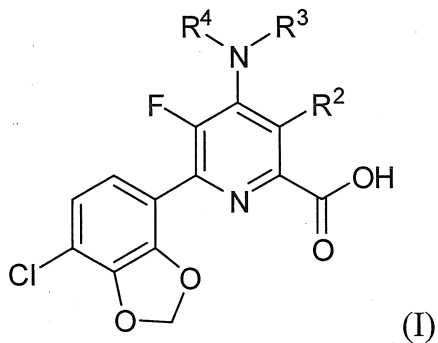
SORVU: cỏ shattercane (*Sorghum bicolor*)

g ai/ha: gam thành phần hoạt tính cho mỗi hecta

n't: không được thử nghiệm

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất được xác định bởi Công thức I:



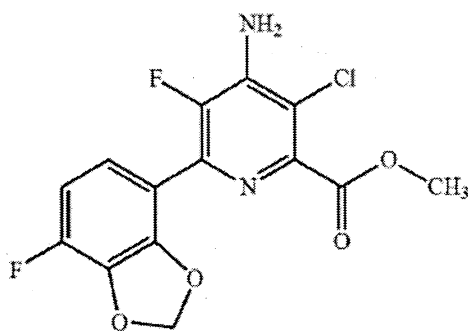
trong đó:

R^2 là halogen, C_1 - C_4 alkyl, C_2 - C_4 alkenyl, C_2 - C_4 haloalkenyl, hoặc C_1 - C_4 alkoxy; và

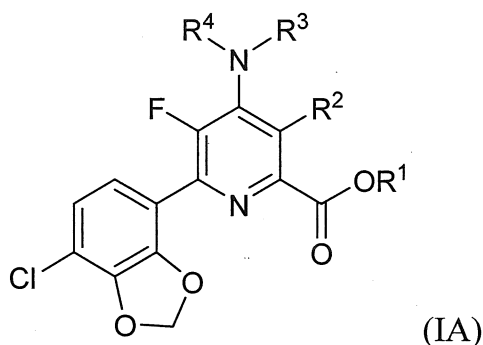
R^3 và R^4 độc lập là hydro, C_1 - C_6 alkyl, hoặc formyl;

hoặc muối, este, hoặc N-oxit chấp nhận được dùng trong nông nghiệp của chúng

trong đó hợp chất được xác định bởi Công thức I có hoạt tính diệt cỏ cao hơn so với hợp chất sau:



2. Hợp chất theo điểm 1, trong đó hợp chất này được xác định bởi Công thức IA:



trong đó

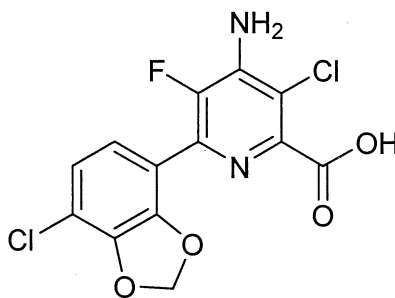
R^1 là hydro, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 haloalkyl, C_2 - C_8 alkenyl, C_2 - C_8 haloalkenyl, C_2 - C_8 alkynyl, phenyl, phenyl được thế, hoặc C_7 - C_{12} arylalkyl;

R^2 là halogen, C_1 - C_4 alkyl, C_2 - C_4 alkenyl, hoặc C_1 - C_4 alkoxy; và

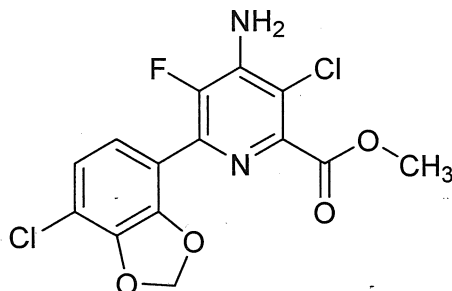
R^3 và R^4 độc lập là hydro, C_1 - C_6 alkyl, hoặc formyl;

hoặc muối hoặc N-oxit chấp nhận được dùng trong nông nghiệp của chúng.

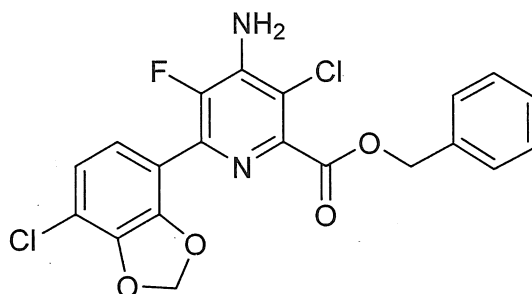
3. Hợp chất theo điểm 1, trong đó R^2 là halogen, C_2 - C_4 -alkenyl, hoặc C_1 - C_4 -alkoxy.
4. Hợp chất theo điểm 1, trong đó R^2 là Cl, methoxy, vinyl, hoặc 1-propenyl.
5. Hợp chất theo điểm 1, trong đó R^2 là Cl.
6. Hợp chất theo điểm 1, trong đó cả hai R^3 và R^4 là hydro.
7. Hợp chất theo điểm 1, trong đó hợp chất này được xác định bằng cấu trúc dưới đây:



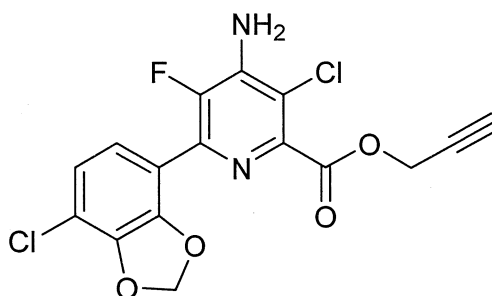
8. Hợp chất theo điểm 1, trong đó hợp chất này được xác định bằng cấu trúc dưới đây:



9. Hợp chất theo điểm 1, trong đó hợp chất này được xác định bằng cấu trúc dưới đây:



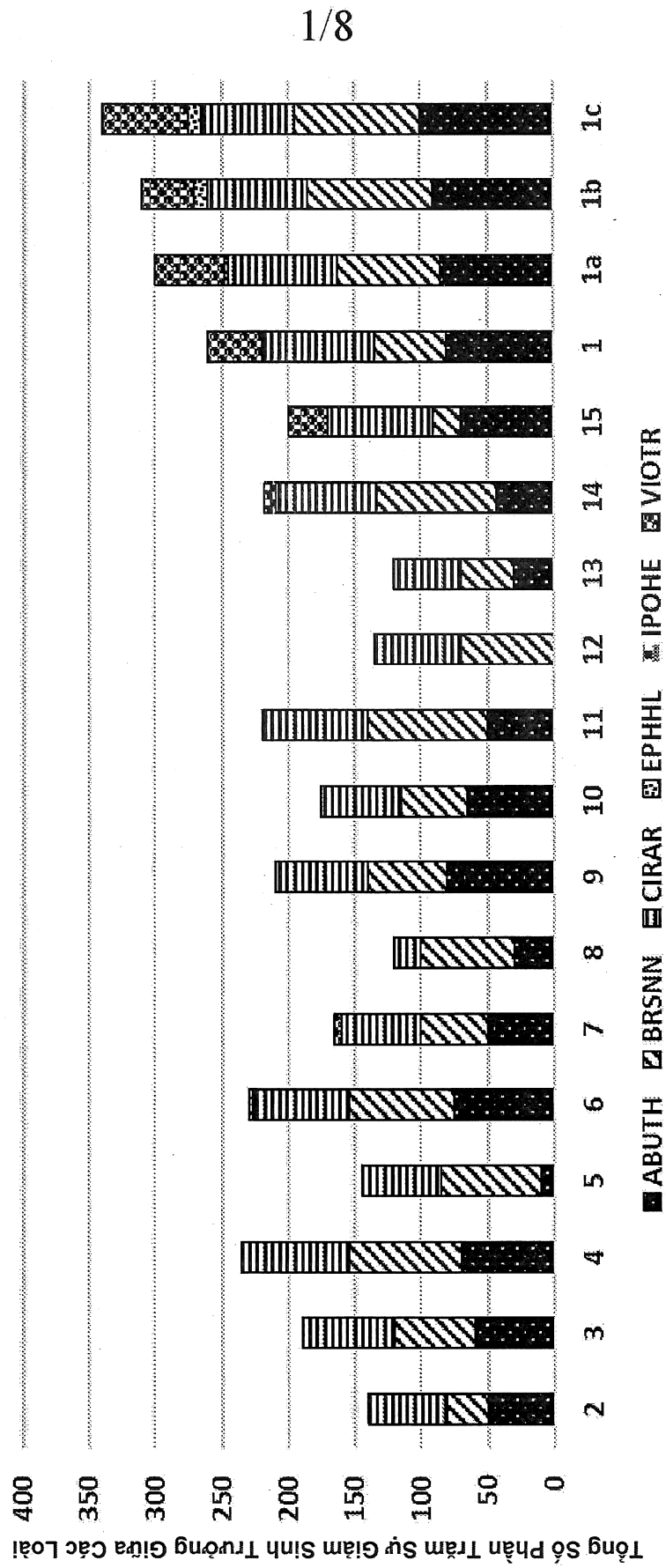
10. Hợp chất theo điểm 1, trong đó hợp chất này được xác định bằng cấu trúc dưới đây:



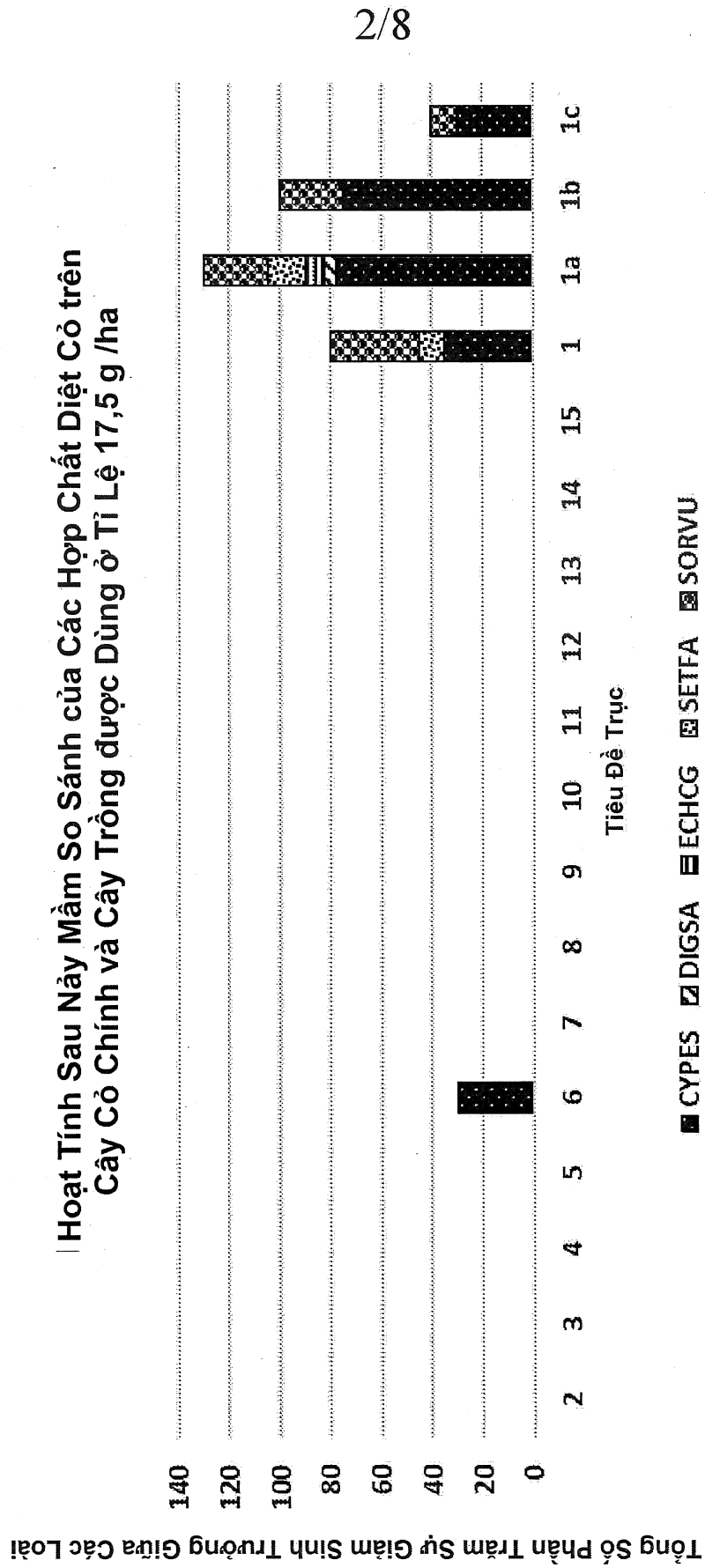
11. Hợp phần diệt cỏ chứa hợp chất theo điểm 1 và chất bổ trợ hoặc chất mang chấp nhận được dùng trong nông nghiệp, trong đó hợp chất theo điểm 1 là chất diệt cỏ.
12. Hợp phần diệt cỏ theo điểm 11, còn chứa ít nhất một hợp chất diệt cỏ khác.
13. Hợp phần diệt cỏ theo điểm 11, còn chứa chất an toàn.

14. Phương pháp kiểm soát thực vật không mong muốn, bao gồm bước đưa lượng hữu hiệu để diệt cỏ của hợp chất theo điểm 1 vào thực vật không mong muốn, hoặc vào khu vực liền kề với thực vật không mong muốn, hoặc vào khu vực tại đó muốn kiểm soát thực vật không mong muốn, hoặc vào đất hoặc nước.
15. Hợp phần diệt cỏ, chứa hợp chất theo điểm 7 và chất bổ trợ hoặc chất mang chấp nhận được dùng trong nông nghiệp.
16. Hợp phần diệt cỏ, chứa hợp chất theo điểm 8 và chất bổ trợ hoặc chất mang chấp nhận được dùng trong nông nghiệp.
17. Hợp phần diệt cỏ, chứa hợp chất theo điểm 9 và chất bổ trợ hoặc chất mang chấp nhận được dùng trong nông nghiệp.
18. Hợp phần diệt cỏ, chứa hợp chất theo điểm 10 và chất bổ trợ hoặc chất mang chấp nhận được dùng trong nông nghiệp.
19. Phương pháp kiểm soát thực vật không mong muốn, bao gồm bước đưa lượng hữu hiệu để diệt cỏ của hợp phần diệt cỏ theo điểm 11 vào thực vật không mong muốn, hoặc vào khu vực liền kề với thực vật không mong muốn, hoặc vào khu vực tại đó muốn kiểm soát thực vật không mong muốn, hoặc vào đất hoặc nước.
20. Phương pháp kiểm soát thực vật không mong muốn bao gồm bước đưa lượng hữu hiệu để diệt cỏ của hợp phần diệt cỏ theo điểm 13 vào thực vật không mong muốn, hoặc vào khu vực liền kề với thực vật không mong muốn, hoặc vào khu vực tại đó muốn kiểm soát thực vật không mong muốn, hoặc vào đất hoặc nước.

Hoạt Tính Sau Nảy Mầm So Sánh của Các Hợp Chất Diệt Cỏ trên
Cỏ Lá Rộng Chính và Cây Trồng được Dùng ở Tỷ Lệ 17,5 g /ha

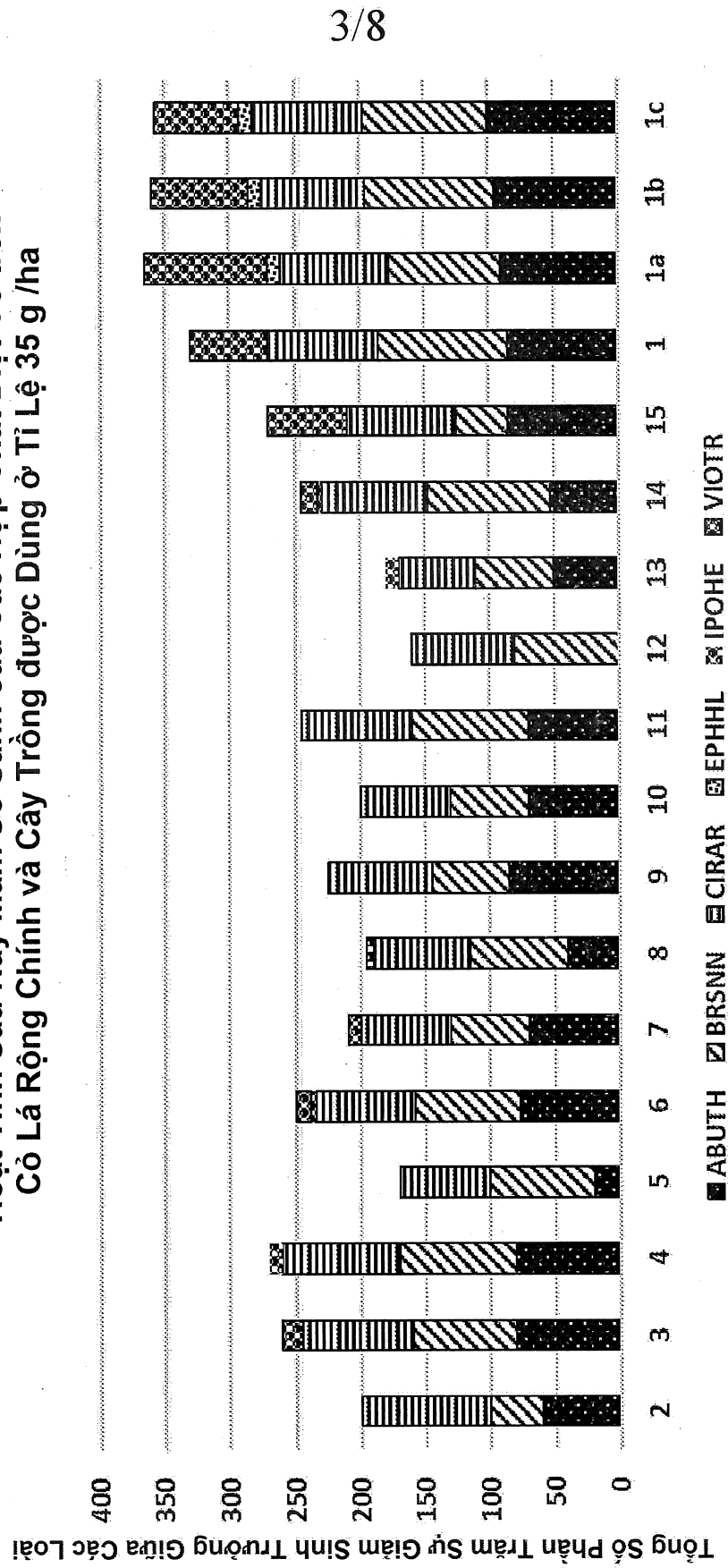


Hình 1A

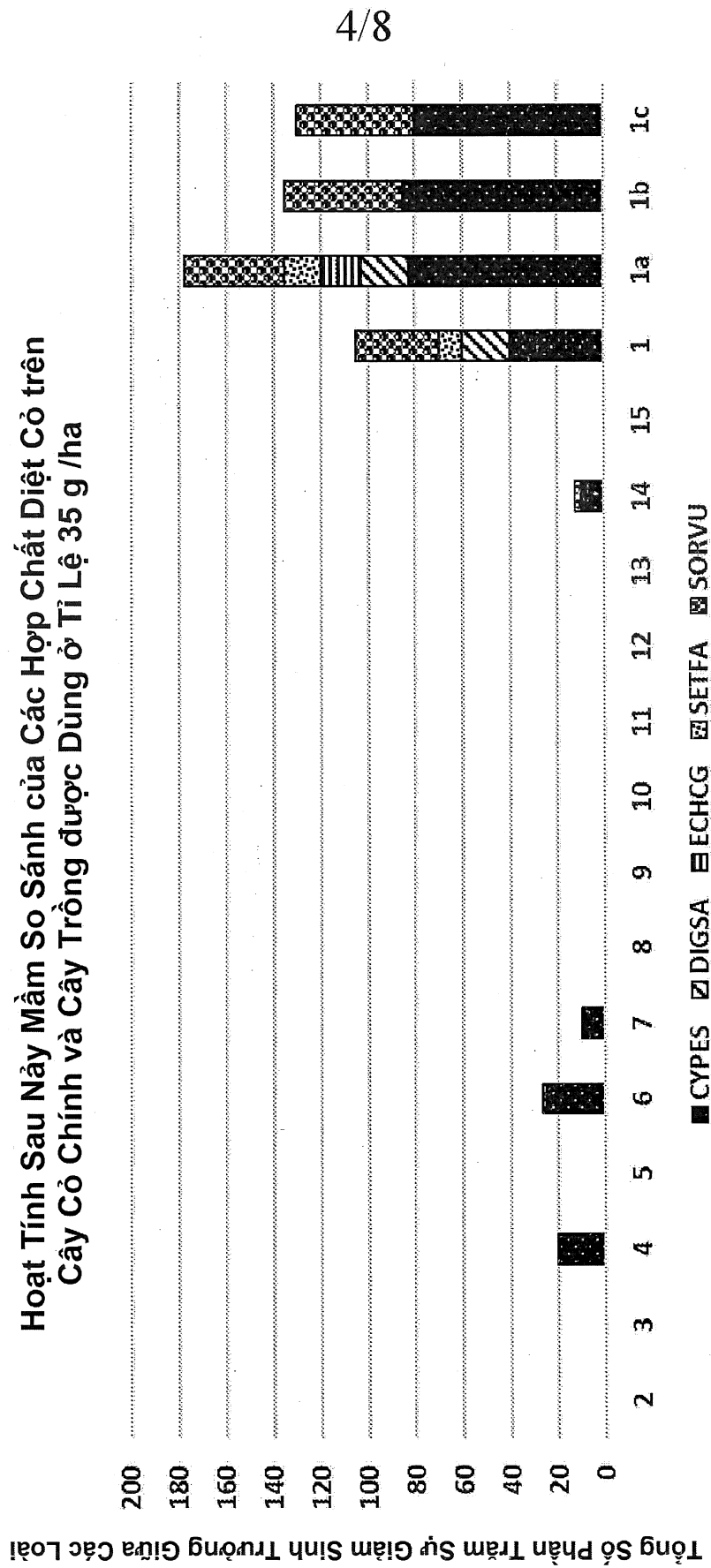


Hình 1B

Hoạt Tính Sau Này Mầm So Sánh của Các Hợp Chất Diệt Cỏ trên
Cỏ Lá Rộng Chính và Cây Trồng được Dùng ở Tỷ Lệ 35 g /ha



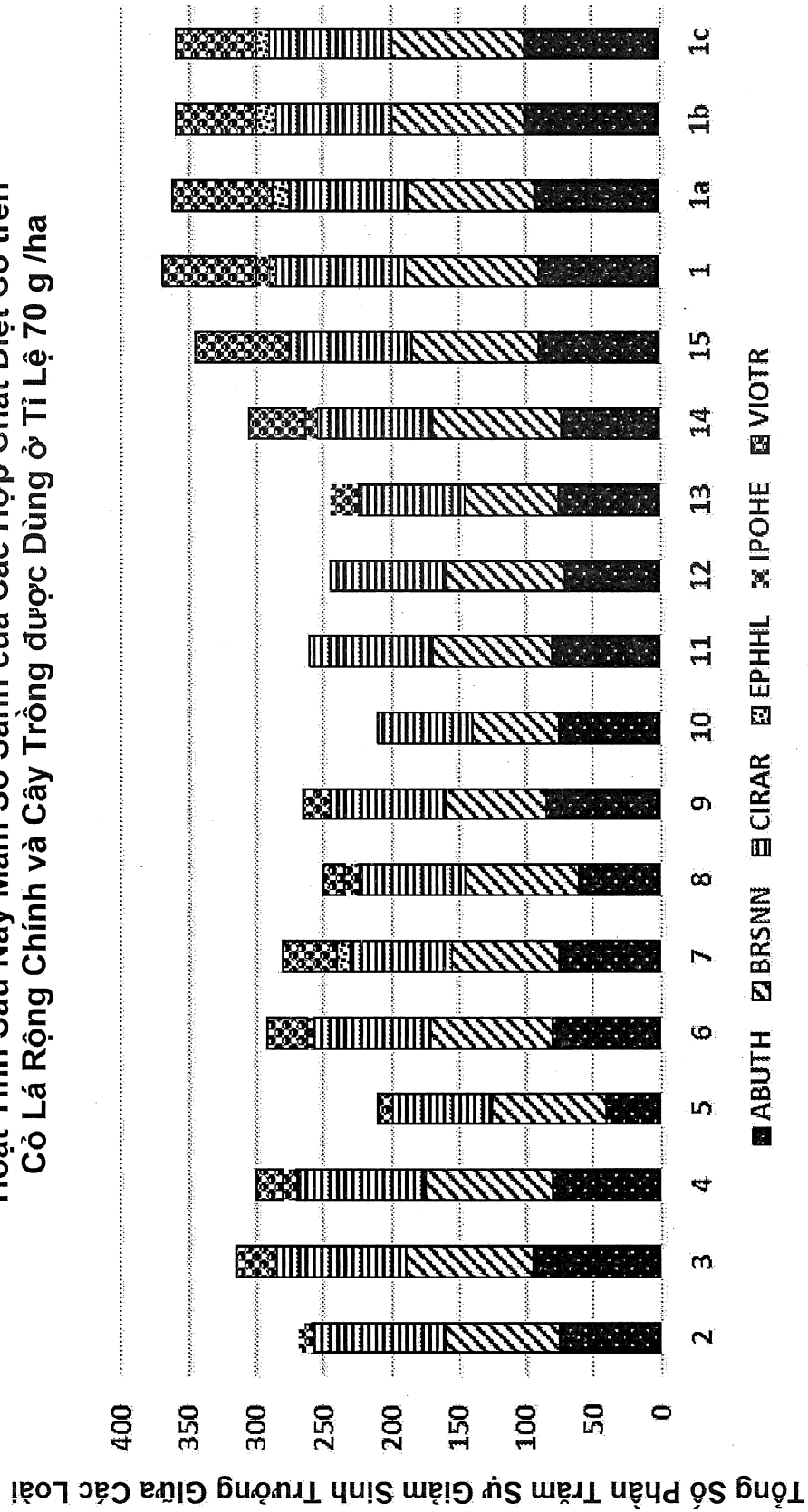
HÌNH 2A



HÌNH 2B

5/8

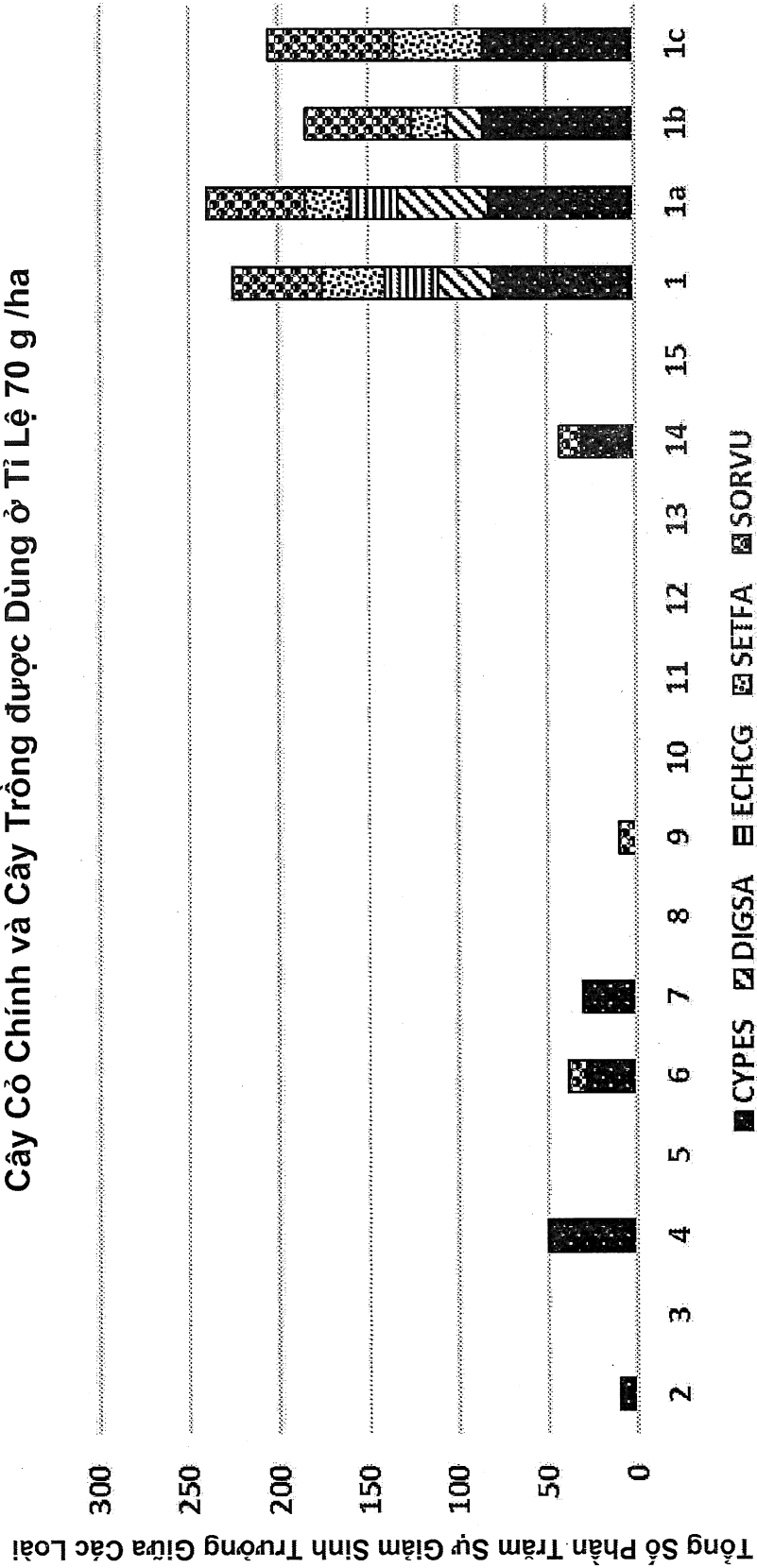
Hoạt Tính Sau Nảy Mầm So Sánh của Các Hợp Chất Diệt Cỏ trên
Cỏ Lá Rộng Chính và Cây Trồng được Dùng ở Tỷ Lệ 70 g /ha



HÌNH 3A

6/8

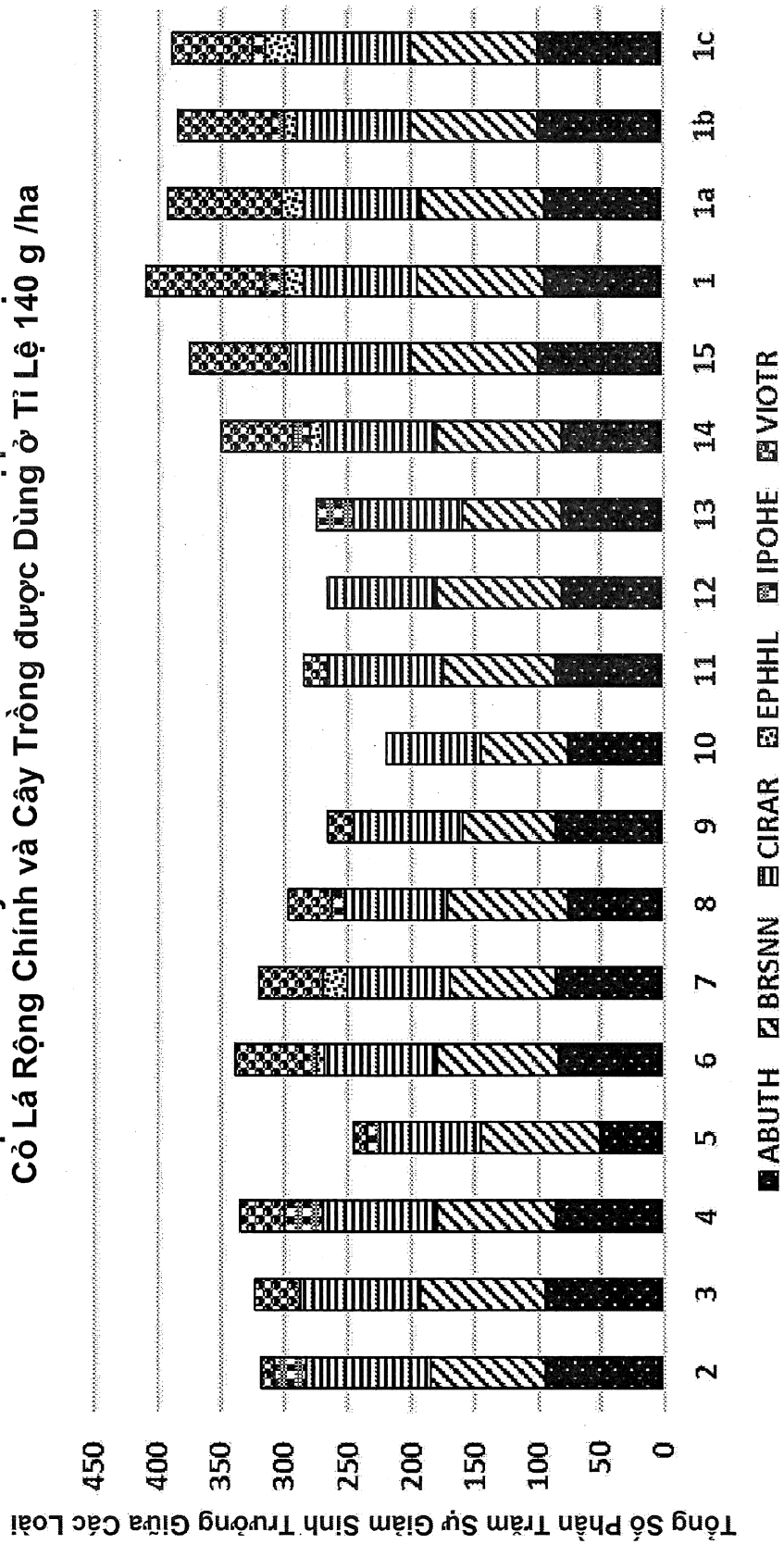
Hoạt Tính Sau Nảy Mầm So Sánh của Các Hợp Chất Diệt Cỏ trên
Cây Cỏ Chính và Cây Trồng được Dùng ở Tỷ Lệ 70 g /ha



HÌNH 3B

7/8

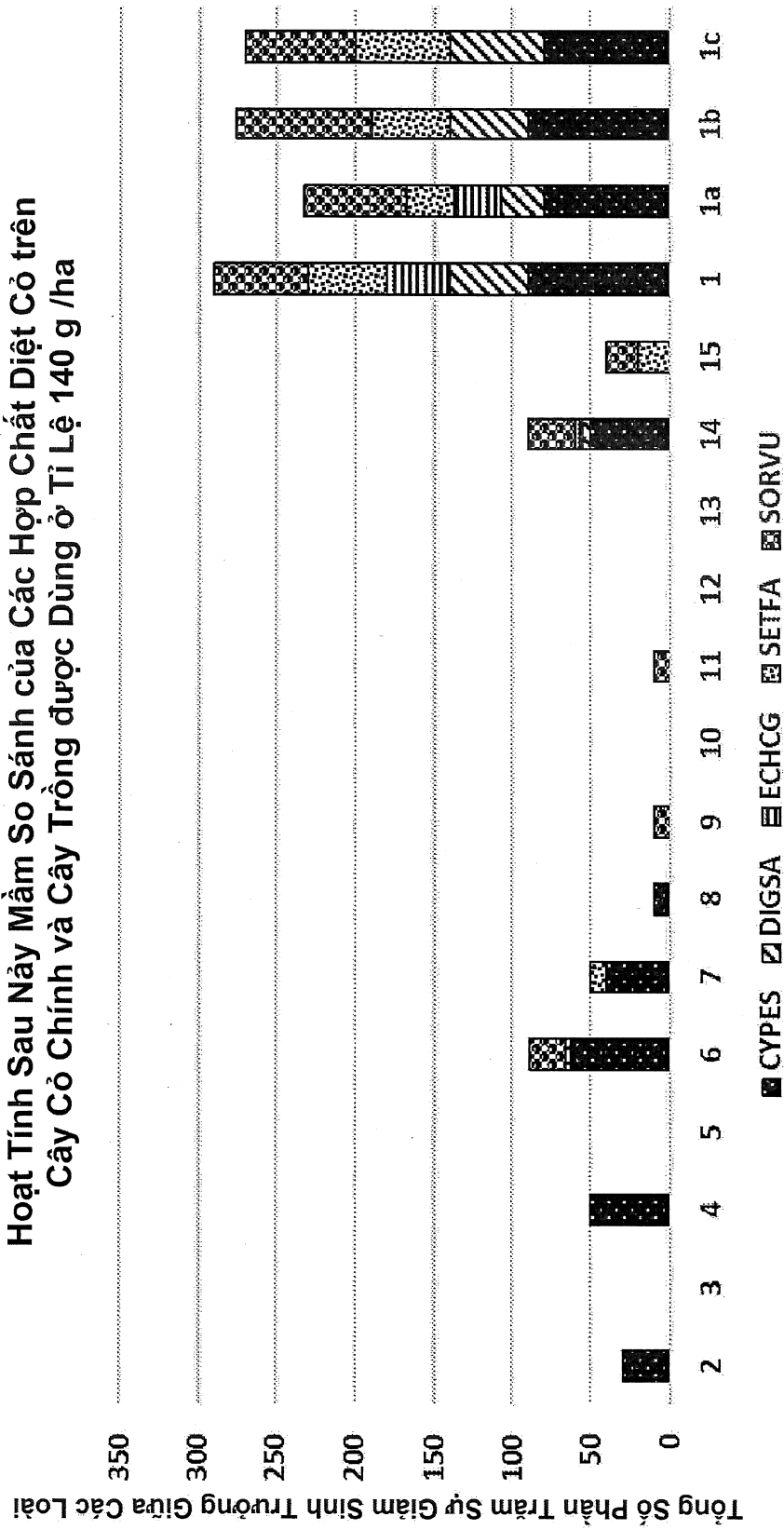
Hoạt Tính Sau Này Mầm So Sánh của Các Hợp Chất Diệt Cỏ trên
Cỏ Lá Rộng Chính và Cây Trồng được Dùng ở Tỷ Lệ 140 g /ha



HÌNH 4A

8/8

Hoạt Tính Sau Nảy Mầm So Sánh của Các Hợp Chất Diệt Cỏ trên
Cây Cỏ Chính và Cây Trồng được Dùng ở Tỷ Lệ 140 g /ha



HÌNH 4B