



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

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

(11)



1-0023892

(51)⁷ C07D 309/06

(13) B

(21) 1-2015-02436

(22) 19/12/2013

(86) PCT/EP2013/077541 19/12/2013

(87) WO2014/096289 26/06/2014

(30) 1223429.0 21/12/2012 GB; 1309728.2 31/05/2013 GB; 1321553.8
04/12/2013 GB

(45) 25/06/2020 387

(43) 25/12/2015 333A

(73) SYNGENTA LIMITED (GB)

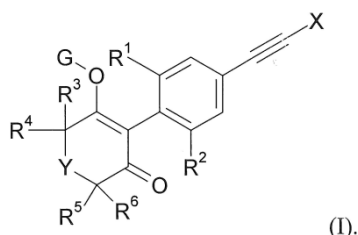
European Regional Centre, Priestley Road, Surrey Research Park, Guildford Surrey
GU2 7YH, (GB)

(72) MOUND, William Roderick (GB); SCUTT, James Nicholas (GB); SLATER, Mark
(GB); WILLETTS, Nigel James (GB)

(74) Công ty TNHH Ban Ca (BANCA)

(54) HỢP CHẤT DION VÒNG CÓ HOẠT TÍNH DIỆT CỎ ĐƯỢC THỂ BỞI PHENYL
MÀ CÓ NHÓM THỂ ALKYNYL, CHẾ PHẨM DIỆT CỎ CHỨA HỢP CHẤT NÀY
VÀ PHƯƠNG PHÁP KIỂM SOÁT CỎ DẠI

(57) Sáng chế đề cập đến hợp chất có công thức (I), trong đó các ký hiệu có nghĩa như
được xác định trong bản mô tả, hợp chất có công thức (I) tùy ý có mặt dưới dạng muối
nông hóa dụng của nó và thích hợp dùng làm thuốc diệt cỏ. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập
đến phương pháp kiểm soát cỏ dại, đặc biệt là cỏ một lá mầm, ở cây trồng có ích, bao gồm
việc dùng hợp chất có công thức (I), hoặc chế phẩm diệt cỏ chứa hợp chất này, dùng cho
cây trồng hoặc khu vực trồng chúng.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các dion vòng có hoạt tính diệt cỏ, cụ thể là các hợp chất pyrandion, thiopyrandion, xyclohexandion, xyclohexandion được nối bởi alkandiyl, xyclohexantrion hoặc xycloheptandion, hoặc các dẫn xuất của chúng (ví dụ, các dẫn xuất của chất hồ biến enol keton của chúng), đề cập đến các quy trình điều chế chúng, đến các chế phẩm diệt cỏ chứa các hợp chất này, và đến việc sử dụng chúng trong việc kiểm soát cỏ dại như cỏ một lá mầm, đặc biệt là ở cây trồng có ích, hoặc trong việc ức chế sự sinh trưởng của cây không mong muốn. Cụ thể là, sáng chế đề cập đến các hợp chất dion vòng có hoạt tính diệt cỏ, hoặc các dẫn xuất của chúng (ví dụ, các dẫn xuất chất hồ biến enol keton của chúng), mà được thế bằng phenyl mà có phần tử thế chứa alkynyl.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

WO 01/17972 A2 (Syngenta Participations AG) bộc lộ các dị vòng được thế bằng phenyl (như được thế 4-metyl-2,6-dietyl-phenyl-) thích hợp để sử dụng làm thuốc diệt cỏ.

WO 03/013249 A1 (Bayer AG) và đơn tương đương US 2005/0054535 A1 bộc lộ các chế phẩm diệt cỏ chọn lọc chứa (a) ketoenol vòng được thế bằng (phenyl được thế) và (b) hợp chất mà cải thiện tính tương hợp với cây trồng, cụ thể là cloquintoxet-mexyl hoặc mefenpyr-dietyl.

WO 2007/068427 A2 (Bayer CropScience AG) và đơn tương đương của nó US 2009/0227563 A1 bộc lộ chế phẩm chứa (a) ketoenol vòng được thế bằng (phenyl được thế) làm thuốc diệt cỏ, và (b) muối amoni hoặc phosphoni để đẩy mạnh hoạt tính.

WO 2008/071405 A1 và WO 2009/074314 A1 (cả hai của công ty Syngenta Limited và Syngenta Participations AG) bộc lộ các pyran-3,5-dion, thiopyran-3,5-dion

và xyclohexan-1,3,5-trion có hoạt tính diệt cỏ, mỗi hợp chất được thế ở vị trí 4 của dion hoặc trion vòng bằng phenyl được thế bởi aryl hoặc bằng phenyl được thế bởi heteroaryl.

WO 2010/081755 A1 và WO 2010/089211 A1 (cả hai của công ty Syngenta Limited) mỗi tài liệu bộc lộ pyran-3,5-dion, thiopyran-3,5-dion, xyclohexandion, xycloheptandion và xyclohexantrion có hoạt tính diệt cỏ, mỗi chất được thế bằng phenyl được thế bằng aryloxy hoặc bằng phenyl được thế bằng heteroaryloxy.

WO 2008/110308 A1 (Syngenta Participations AG) bộc lộ các hợp chất 2-(phenyl được thế)-xyclohexan-1,3-dion và các dẫn xuất, chứa phần tử thế $R^8-X-(CR^6R^7)_n$ - (trong đó X là O, S, S(O) hoặc S(O)₂) hoặc vòng spiro chứa nguyên tử khác loại ở vị trí 5 của hợp chất xyclohexan-1,3-dion, và có đặc tính diệt cỏ. WO 2008/110307 A1 (Syngenta Participations AG) bộc lộ các hợp chất 2-(phenyl được thế)-5-heteroxycyl-xyclohexan-1,3-dion và các dẫn xuất, và việc sử dụng chúng làm thuốc diệt cỏ. WO 2010/046194 A1 (Syngenta Limited) bộc lộ các hợp chất 2-(phenyl được thế)-xyclohexan-1,3-dion và các dẫn xuất, chứa phần tử thế $Q-CR^6R^7$ - ở vị trí 5 của xyclohexan-1,3-dion (trong đó Q là dị vòng bão hòa hoặc dị vòng đơn không bão hòa), và có đặc tính diệt cỏ.

WO 2008/145336 A1 và A8 (Syngenta Limited) bộc lộ các hợp chất 1,3-dion hai vòng (được nối bởi cacbon, ví dụ, được nối bởi alkandiyl) được thế bằng phenyl được thế, như các hợp chất 3-(phenyl được thế)-bixyclo[3.2.1]octan-2,4-dion.

Đơn PCT số PCT/EP2012/074118, nộp ngày 30/11/2012 và công bố ngày 6/6/2013 với số công bố WO 2013/079672 A1 (Syngenta Limited và Syngenta Participations AG) bộc lộ một số hợp chất pyrrolidin dion dị vòng spiro được thế, có nhóm đầu alkynyl-phenyl-, có đặc tính diệt cỏ.

Đơn PCT số PCT/EP2012/074172, nộp ngày 30/11/2012 và công bố ngày 6/6/2013 với số công bố WO 2013/079708 A1 (Syngenta Limited và Syngenta Participations AG) bộc lộ các hợp chất xyclopentan-1,3-dion và các dẫn xuất (ví dụ, các dẫn xuất vòng đôi ngưng tụ và/hoặc vòng spiro) của chúng, mà được thế ở vị trí 2 của xyclopentan-1,3-dion bằng phenyl mà bản thân nó được thế ở vị trí 4 bởi (đặc biệt là) prop-1-ynyl hoặc cloetynyl, và các dẫn xuất của chất hỗ biến enol keton của các xyclopentandion này, mà có hoạt tính diệt cỏ và/hoặc đặc tính ức chế sự sinh trưởng

của cây, đặc biệt là trong việc kiểm soát cỏ dại một lá mầm và/hoặc khi được sử dụng ở giai đoạn sau nảy mầm.

WO 2010/081689 A2 bộc lộ các dion vòng và việc sử dụng chúng làm chất diệt côn trùng, diệt ve và/hoặc diệt nấm.

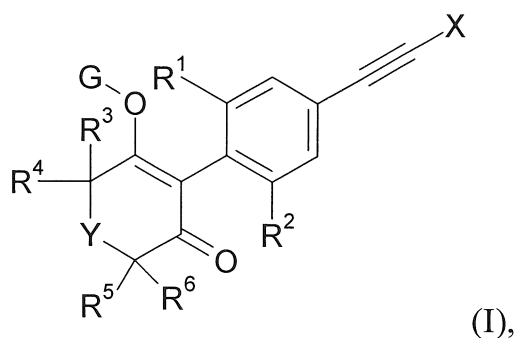
WO 2010/081687 A1 bộc lộ hợp chất 2-aryl-5-heteroxyclyl-xyclohexan-1,3-dion làm chất diệt côn trùng, diệt ve và/hoặc diệt nấm.

Hiện nay, các hợp chất vòng dion đã được tìm thấy, cụ thể là hợp chất pyran-3,5-dion, thiopyran-3,5-dion, xyclohexan-1,3-dion, xyclohexan-1,3-dion được nối bởi alkandiyl, xyclohexan-1,3,5-trion hoặc xycloheptan-1,3-dion, mà được thế, ở nguyên tử cacbon trên vòng của vòng dion mà nằm giữa hai cacbon trên vòng được thế bằng oxo của vòng dion, bằng phenyl mà bản thân nó được thế ở vị trí 4 bằng (đặc biệt là) prop-1-ynyl hoặc cloetynyl và ở vị trí 2 bằng (đặc biệt là) metyl hoặc clo, hoặc các dẫn xuất của chất hỗ biến enol keton của các vòng dion này, mà có hoạt tính diệt cỏ và/hoặc đặc tính ức chế sự sinh trưởng của cây, cụ thể là trong việc kiểm soát cỏ dại một lá mầm. Dữ liệu về thuốc diệt cỏ hiện có, như được thể hiện trong phần Các ví dụ sinh học dưới đây, đề xuất rằng các hợp chất vòng dion 4-(prop-1-ynyl)-2-(metyl hoặc clo)-phenyl hoặc 4-(cloetynyl)-2-(metyl hoặc clo)-phenyl là các thuốc diệt cỏ mạnh hơn chống lại cỏ một lá mầm (ví dụ, khi dùng ở giai đoạn sau nảy mầm) hơn các hợp chất vòng dion 4-etynyl-2-(metyl hoặc clo)-phenyl tương ứng. Hoạt tính diệt cỏ chống lại cỏ một lá mầm “mùa ẩm” (khí hậu ẩm) của hầu hết các hợp chất theo sáng chế có thể được lấy ví dụ và thử nghiệm ở đây (các hợp chất A-1 đến A-17, A-18 đến A-24, P-1 đến P-5, hoặc P-7) cho thấy là mạnh, cụ thể là sau khi dùng sau nảy mầm các hợp chất này ở tỉ lệ dùng là khoảng 250 g/ha. Ngoài ra, nhiều hợp chất được lấy ví dụ thể hiện độc tố thực vật khá thấp đối với lúa mì và/hoặc một số cây hai lá mầm nhất định, cụ thể là đậu nành và/hoặc cây củ cải đường (xem các ví dụ sinh học 1B và 3 dưới đây).

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất các hợp chất dion vòng có hoạt tính diệt cỏ, hoặc dẫn xuất của các hợp chất này, được thế bởi phenyl mà có phần tử thế chứa alkynyl, chế phẩm diệt cỏ chứa các hợp chất này và phương pháp kiểm soát cỏ dại.

Do đó, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất hợp chất có công thức (I):



trong đó:

X là metyl hoặc clo;

R¹ là metyl hoặc clo;

R² là hydro, metyl, etyl, *n*-propyl, xyclopropyl, vinyl, etynyl, flo, clo, brom, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₂floalkoxy, C₁-C₂alkoxy-C₁-C₃alkoxy-, hoặc C₁floalkoxy-C₁-C₃alkoxy-; và

R³, R⁴, R⁵ và R⁶, độc lập với nhau, là hydro, C₁-C₅alkyl (cụ thể là C₁-C₄alkyl, ví dụ, C₁-C₂alkyl), C₂-C₄alkenyl (cụ thể là C₂-C₃alkenyl-CH₂-, ví dụ, etenyl-CH₂-), C₂-C₄alkynyl (cụ thể là C₂-C₃alkynyl-CH₂-, ví dụ, etynyl-CH₂-), C₁-C₂floalkyl, C₁-C₃alkoxyC₁-C₃alkyl, C₁-C₃alkylthioC₁-C₃alkyl, C₁-C₃alkylsulfinylC₁-C₃alkyl, C₁-C₃alkylsulfonylC₁-C₃alkyl; C₃-C₄xycloalkyl (cụ thể là xyclopropyl); hoặc heteroxyclyl một vòng không được thể có 4, 5 hoặc 6 (ví dụ, 4 hoặc 5) cạnh có một nguyên tử khác loại trên vòng độc lập được chọn từ oxy, lưu huỳnh và nitơ, và được gắn ở nguyên tử cacbon trên vòng trong heteroxyclyl (cụ thể là tetrahydrofuranyl như tetrahydrofuran-3-yl, hoặc tetrahydropyranyl như tetrahydropyran-4-yl);

với điều kiện là không nhiều hơn một (cụ thể là không có) R³, R⁴, R⁵ và R⁶ là alkenyl, alkynyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, alkylsulfinylalkyl, alkylsulfonylalkyl, xycloalkyl hoặc heteroxyclyl;

hoặc R³ và R⁴ cùng là -(CH₂)_{n1}- hoặc -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}- và R⁵ và R⁶ như được định nghĩa ở đây (ví dụ, nêu trên), hoặc R⁵ và R⁶ cùng là -(CH₂)_{n1}- hoặc -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}- và R³ và R⁴ như được định nghĩa ở đây (ví dụ, nêu trên);

trong đó X^1 là O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₂alkyl), N(C₁-C₂alkoxy), C(H)(C₁-C₂alkyl), C(C₁-C₂alkyl)₂ hoặc C(H)(C₁-C₂alkoxy);

n_1 là 2, 3, 4 hoặc 5 (cụ thể là 4 hoặc 5); và

n_2 và n_3 độc lập là 1, 2 hoặc 3 với điều kiện là $n_2 + n_3$ là 2, 3 hoặc 4 (cụ thể là 3 hoặc 4);

hoặc R^4 và R^5 cùng là $-(CH_2)_{n_4}-$ hoặc $-(CH_2)_{n_5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n_6}-$ hoặc $-C(R^{7c})=C(R^{7d})-$;

trong đó R^{7a} là C₁-C₂alkyl hoặc C₁-C₂alkoxy; và R^{7b} là hydro hoặc C₁-C₂alkyl với điều kiện là R^{7b} là hydro khi R^{7a} là C₁-C₂alkoxy;

n_4 là 1, 2 hoặc 3; và

n_5 và n_6 độc lập là 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là $n_5 + n_6$ là 0, 1 hoặc 2;

và R^{7c} và R^{7d} độc lập là hydro hoặc C₁-C₂alkyl; và

Y là O, S, S(O), S(O)₂, N(C₁-C₂alkyl), N(C₁-C₂alkoxy), C(O), CR⁸R⁹ hoặc -CR¹⁰R¹¹CR¹²R¹³-; và

R^8 và R^9 là, độc lập với nhau:

hydro, C₁-C₆alkyl (cụ thể là C₁-C₄alkyl, ví dụ, C₁-C₂alkyl), C₂-C₄alkenyl (cụ thể là C₂-C₃alkenyl-CH₂-, ví dụ, etenyl-CH₂-), C₂-C₄alkynyl (cụ thể là C₂-C₃alkynyl-CH₂-, ví dụ, etynyl-CH₂-), C₁-C₂floalkyl, C₁-C₃alkoxyC₁-C₃alkyl, C₁-C₃alkylthioC₁-C₃alkyl, C₁-C₃alkylsulfinylC₁-C₃alkyl, hoặc C₁-C₃alkylsulfonylC₁-C₃alkyl;

C₃-C₆xycloalkyl hoặc C₃-C₆xycloalkyl được thế bằng một hoặc hai phần tử thế mà độc lập là C₁-C₃alkyl (cụ thể là metyl hoặc etyl) hoặc C₁-C₂floalkyl; và trong đó một gốc CH₂ trên vòng của C₄-C₆xycloalkyl được tùy ý (ví dụ, tốt hơn là) thay bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₃alkyl), N(C₁-C₂floalkyl), N[C(O)C₁-C₃alkyl], N[C(O)C₁-C₂floalkyl] hoặc N(C₁-C₂alkoxy);

C₃-C₆xycloalkyl được thế bằng một phần tử thế là C₁-C₃alkoxy (cụ thể là C₁-C₂alkoxy) và tùy ý còn được thế bằng một phần tử thế là C₁-C₂alkyl (cụ thể là metyl);

C₅-C₆xycloalkenyl hoặc C₅-C₆xycloalkenyl được thế bằng một hoặc hai phần tử thế C₁-C₃alkyl (cụ thể là metyl);

C_3 - C_6 xycloalkyl C_1 - C_2 alkyl- (cụ thể là C_3 - C_6 xycloalkylmetyl-) hoặc C_3 - C_6 xycloalkyl C_1 - C_2 alkyl- (cụ thể là C_3 - C_6 xycloalkylmetyl-) được thế bằng một hoặc hai phần tử thế trên vòng mà độc lập là C_1 - C_3 alkyl hoặc C_1 - C_2 floalkyl; và trong đó một gốc CH_2 trên vòng của C_4 - C_6 xycloalkyl C_1 - C_2 alkyl- (cụ thể là C_4 - C_6 xycloalkylmetyl-) được tùy ý (ví dụ, tốt hơn là) thay bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1$ - C_2 alkyl), $N(C_1$ - C_2 floalkyl), $N[C(O)C_1$ - C_3 alkyl], $N[C(O)C_1$ - C_2 floalkyl] hoặc $N(C_1$ - C_2 alkoxy);

C_3 - C_6 xycloalkyl C_1 - C_2 alkyl- (cụ thể là C_3 - C_6 xycloalkylmetyl-) được thế bằng một phần tử thế trên vòng là C_1 - C_3 alkoxy (cụ thể là C_1 - C_2 alkoxy) và tùy ý còn được thế bằng một phần tử thế trên vòng là C_1 - C_2 alkyl (cụ thể là metyl); hoặc

Het hoặc Het- CH_2 -, trong đó Het là heteroaryl, được gắn ở cacbon trên vòng, mà tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3 (cụ thể là 1 hoặc 2, ví dụ, 1) các phần tử thế ở cacbon trên vòng độc lập là C_1 - C_3 alkyl (ví dụ, C_1 - C_2 alkyl), C_1 - C_2 floalkyl, C_1 - C_3 alkyl- $C(O)$ -, C_1 - C_2 floalkyl- $C(O)$ -, hydroxy (bao gồm chất hỗ biến oxo bất kỳ), C_2 - C_3 alkenyl (ví dụ, etenyl hoặc prop-1-enyl), C_2 - C_3 alkynyl (ví dụ, etynyl hoặc prop-1-ynyl), C_1 - C_3 alkoxy (ví dụ, C_1 - C_2 alkoxy), C_1 - C_2 floalkoxy, halogen (ví dụ, flo hoặc clo), xyano hoặc nitro, với điều kiện là halogen không phải flo, alkoxy hoặc floalkoxy bất kỳ không được thế ở cacbon trên vòng bất kỳ liên kết trực tiếp với nitơ trên vòng của heteroaryl; và/hoặc, trong trường hợp của vòng heteroaryl 5 cạnh chứa nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng $C=N$, heteroaryl này tùy ý được thế trên nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng $C=N$ bởi một phần tử thế C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_2 floalkyl, C_1 - C_3 alkyl- $C(O)$ -, C_1 - C_2 floalkyl- $C(O)$ - hoặc C_1 - C_2 alkyl- $S(O)_2$ -;

với điều kiện là không nhiều hơn một nhóm R^8 và R^9 là xycloalkyl tùy ý được thế; xycloalkyl tùy ý được thế trong đó một gốc CH_2 trên vòng được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1$ - C_3 alkyl), $N(C_1$ - C_2 floalkyl), $N[C(O)C_1$ - C_3 alkyl], $N[C(O)C_1$ - C_2 floalkyl] hoặc $N(C_1$ - C_2 alkoxy); xycloalkenyl tùy ý được thế; xycloalkyl-alkyl- tùy ý được thế; xycloalkyl-alkyl- tùy ý được thế trong đó một gốc CH_2 được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1$ - C_3 alkyl), $N(C_1$ - C_2 floalkyl), $N[C(O)C_1$ - C_3 alkyl], $N[C(O)C_1$ - C_2 floalkyl] hoặc $N(C_1$ - C_2 alkoxy); hoặc Het hoặc Het- CH_2 -;

hoặc R^8 là hydro hoặc C_1 - C_2 alkyl (cụ thể là H hoặc Me), và R^9 là C_1 - C_2 alkoxy (cụ thể là metoxy);

hoặc R^8 và R^9 cùng là $-(CH_2)_{n7}-$ hoặc $-(CH_2)_{n8}-X^2-(CH_2)_{n9}-$;

trong đó X^2 là O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(C_1 - C_3 alkyl), N(C_1 - C_2 floalkyl), N[C(O) C_1 - C_3 alkyl], N[C(O) C_1 - C_2 floalkyl], N(C_1 - C_2 alkoxy), C(H)(C_1 - C_3 alkyl), C(C_1 - C_2 alkyl)₂ hoặc C(H)(C_1 - C_3 alkoxy);

$n7$ là 2, 3, 4, 5 hoặc 6 (cụ thể là 4 hoặc 5); và

$n8$ và $n9$ độc lập là 0, 1, 2 hoặc 3 với điều kiện là $n8 + n9$ là 2, 3, 4 hoặc 5 (cụ thể là 3 hoặc 4); và

R^{10} , R^{11} , R^{12} và R^{13} độc lập với nhau là hydro hoặc C_1 - C_4 alkyl (cụ thể là C_1 - C_2 alkyl) với điều kiện là không nhiều hơn một nhóm R^{10} , R^{11} , R^{12} và R^{13} là C_3 - C_4 alkyl; và

và trong đó:

G là hydro; kim loại được chấp nhận dùng trong nông nghiệp, hoặc nhóm sulfoni hoặc amoni được chấp nhận dùng trong nông nghiệp; hoặc

G là $-C(X^a)-R^a$, $-C(X^b)-X^c-R^b$, $-C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$, $-CH_2-X^f-R^h$; hoặc phenyl- CH_2- hoặc phenyl- $CH(C_1-C_2alkyl)-$ (ở mỗi nhóm phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_2 alkyl, C_1 floalkyl, C_1 - C_2 alkoxy, C_1 floalkoxy, flo, clo, brom, xyano hoặc nitro), hoặc heteroaryl- CH_2- hoặc heteroaryl- $CH(C_1-C_2alkyl)-$ (ở mỗi nhóm heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_2 alkyl, C_1 floalkyl, C_1 - C_2 alkoxy, C_1 floalkoxy, flo, clo, brom, xyano hoặc nitro), hoặc phenyl-C(O)- CH_2- (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_2 alkyl, C_1 floalkyl, C_1 - C_2 alkoxy, C_1 floalkoxy, flo, clo, brom, xyano hoặc nitro); hoặc C_1 - C_6 alkoxy-C(O)- CH_2- , C_1 - C_6 alkoxy-C(O)- $CH=CH-$, C_2 - C_7 alken-1-yl- CH_2- , C_2 - C_7 alken-1-yl- $CH(C_1-C_2alkyl)-$, C_2 - C_4 floalken-1-yl- CH_2- , C_2 - C_7 alkyn-1-yl- CH_2- , hoặc C_2 - C_7 alkyn-1-yl- $CH(C_1-C_2alkyl)-$;

trong đó X^a , X^b , X^c , X^d , X^e và X^f độc lập với nhau là oxy hoặc lưu huỳnh (cụ thể là oxy); và trong đó

R^a là H, C_1 - C_{21} alkyl, C_2 - C_{21} alkenyl, C_2 - C_{18} alkynyl, C_1 - C_{10} floalkyl, C_1 - C_{10} xyanoalkyl, C_1 - C_{10} nitroalkyl, C_1 - C_{10} aminoalkyl, C_1 - C_5 alkylamino(C_1 - C_5)alkyl, C_2 -

C₈dialkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₇xycloalkyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkenyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkynyloxy (C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylthio(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfinyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈alkylidenaminoxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacbonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxycacbonyl(C₁-C₅)alkyl, aminocacbonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylaminocacbonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylaminocacbonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacbonylamino(C₁-C₅)alkyl, *N*-(C₁-C₅)alkylcacbonyl-*N*-(C₁-C₅)alkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₆trialkylsilyl(C₁-C₅)alkyl, phenyl(C₁-C₅)alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), heteroaryl(C₁-C₅)alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), C₂-C₅floalkenyl, C₃-C₈xycloalkyl; phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; hoặc heteroaryl hoặc heteroaryl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃ alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro;

R^b là C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₈alkenyl, C₃-C₁₈alkynyl, C₂-C₁₀floalkyl, C₁-C₁₀xyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₂-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₇xycloalkyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkenyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkynyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylthio(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfinyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈alkylidenaminoxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacbonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxycacbonyl(C₁-C₅)alkyl, aminocacbonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylaminocacbonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylaminocacbonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacbonylamino(C₁-C₅)alkyl, *N*-(C₁-C₅)alkylcacbonyl-*N*-(C₁-C₅)alkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₆trialkylsilyl(C₁-C₅)alkyl, phenyl(C₁-C₅)alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), heteroaryl(C₁-C₅)alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy,

C₁-C₃alkyl-thio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), C₃-C₅floalkenyl, C₃-C₈xycloalkyl; phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; hoặc heteroaryl hoặc heteroaryl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃ alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; và

R^c và R^d độc lập với nhau là hydro, C₁-C₁₀alkyl, C₃-C₁₀alkenyl, C₃-C₁₀alkynyl, C₂-C₁₀floalkyl, C₁-C₁₀xyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₁-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₇xycloalkyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkenyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkynyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylthio(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfinyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈alkylidenaminoxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxycacybonyl(C₁-C₅)alkyl, aminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylaminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylaminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacybonylamino(C₁-C₅)alkyl, *N*-(C₁-C₅)alkylcacybonyl-*N*-(C₂-C₅)alkylaminoalkyl, C₃-C₆trialkylsilyl(C₁-C₅)alkyl, phenyl(C₁-C₅)alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), heteroaryl(C₁-C₅)alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), C₂-C₅floalkenyl, C₃-C₈xycloalkyl; phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; heteroaryl hoặc heteroaryl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; heteroaryl-amino hoặc heteroaryl-amino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; diheteroaryl-amino hoặc diheteroaryl-amino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; phenyl-amino hoặc phenyl-amino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc bằng nitro; diphenyl-amino hoặc diphenyl-amino được thế bằng 1, 2 hoặc 3,

một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; hoặc C₃-C₇xycloalkylamino, di(C₃-C₇xycloalkyl)amino hoặc C₃-C₇xycloalkoxy;

hoặc R^c và R^d, cùng với nitơ mà chúng liên kết, để tạo ra vòng có 4, 5, 6 hoặc 7 (ví dụ, 5 hoặc 6) cạnh không được thế, tùy ý chứa một nguyên tử khác loại được chọn từ O hoặc S; và

R^e là C₁-C₁₀alkyl, C₂-C₁₀alkenyl, C₂-C₁₀alkynyl, C₁-C₁₀floalkyl, C₁-C₁₀xyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₁-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₇xycloalkyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkenyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkynyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylthio(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfinyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈alkylidenaminoxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxycacybonyl(C₁-C₅)alkyl, aminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylaminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylaminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacybonylamino(C₁-C₅)alkyl, *N*-(C₁-C₅)alkylcacybonyl-*N*-(C₁-C₅)alkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₆trialkylsilyl(C₁-C₅)alkyl, phenyl(C₁-C₅)alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), heteroaryl(C₁-C₅)alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), C₂-C₅floalkenyl, C₃-C₈xycloalkyl; phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; heteroaryl hoặc heteroaryl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; heteroarylamino hoặc heteroarylamino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; diheteroarylamino hoặc diheteroarylamino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; phenylamino hoặc phenylamino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; diphenylamino hoặc diphenylamino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-

C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; hoặc C₃-C₇xycloalkylamino, di(C₃-C₇xycloalkyl)amino, C₃-C₇xycloalkoxy, C₁-C₁₀alkoxy, C₁-C₁₀floalkoxy, C₁-C₅alkylamino hoặc di(C₁-C₄alkyl)amino;

R^f và R^g độc lập với nhau là C₁-C₁₀alkyl, C₂-C₁₀alkenyl, C₂-C₁₀alkynyl, C₁-C₁₀alkoxy, C₁-C₁₀floalkyl, C₁-C₁₀xyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₁-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₇xycloalkyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkenyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkynyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylthio(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfinyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈alkylidenaminoxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxycacybonyl(C₁-C₅)alkyl, aminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylaminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylaminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacybonylamino(C₁-C₅)alkyl, *N*-(C₁-C₅)alkylcacybonyl-*N*-(C₂-C₅)alkylaminoalkyl, C₃-C₆trialkylsilyl(C₁-C₅)alkyl, phenyl(C₁-C₅)alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), heteroaryl(C₁-C₅)alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), C₂-C₅floalkenyl, C₃-C₈xycloalkyl; phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; heteroaryl hoặc heteroaryl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; heteroarylamino hoặc heteroarylamino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; diheteroarylamino hoặc diheteroarylamino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; phenylamino hoặc phenylamino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; diphenylamino hoặc diphenylamino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; hoặc C₃-C₇xycloalkylamino, di(C₃-C₇xycloalkyl)amino, C₃-C₇xycloalkoxy, C₁-C₁₀floalkoxy, C₁-C₅alkylamino hoặc

di(C₁-C₄alkyl)amino; hoặc benzyloxy hoặc phenoxy, trong đó các nhóm benzyl và phenyl lần lượt tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; và

R^h là C₁-C₁₀alkyl, C₃-C₁₀alkenyl, C₃-C₁₀alkynyl, C₁-C₁₀floalkyl, C₁-C₁₀xyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₂-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₇xycloalkyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkenyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkynyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylthio(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfinyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈alkylidenaminoxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxycacybonyl(C₁-C₅)alkyl, aminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylaminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylaminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacybonylamino(C₁-C₅)alkyl, *N*-(C₁-C₅)alkylcacybonyl-*N*-(C₁-C₅)alkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₆trialkylsilyl(C₁-C₅)alkyl, phenyl(C₁-C₅)alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano hoặc nitro), heteroaryl(C₁-C₅)alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano hoặc nitro), phenoxy(C₁-C₅)alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano hoặc nitro), heteroaryloxy(C₁-C₅)alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano hoặc nitro), C₃-C₅floalkenyl, C₃-C₈xycloalkyl; phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; heteroaryl hoặc heteroaryl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; C₁-C₆alkyl-C(O)-; hoặc phenyl-C(O)- trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1 hoặc 2, một cách độc lập, C₁-C₂alkyl, C₁floalkyl, C₁-C₂alkoxy, C₁floalkoxy, flo, clo, brom, xyano hoặc nitro;

trong đó "heteroaryl" nghĩa là hệ vòng thơm chứa ít nhất một nguyên tử khác loại trên vòng và gồm có một vòng hoặc hai vòng ngưng tụ;

và trong đó hợp chất có công thức (I) tùy ý có mặt (ví dụ, ở vị trí có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó.

Sáng chế cũng đề xuất chế phẩm diệt cỏ chứa hợp chất có công thức (I) và chất mang, chất pha loãng và/hoặc dung môi hoá nông dụng; phương pháp kiểm soát cỏ dại trong vụ mùa của cây trồng hữu ích sử dụng hợp chất có công thức (I) này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo định nghĩa phần tử thế của các hợp chất có công thức I, mỗi gốc alkyl riêng rẽ hoặc dưới dạng một phần của nhóm lớn hơn (như alkoxy, alkylthio, alkoxycarbonyl, alkylcarbonyl, alkylaminocarbonyl, hoặc dialkylaminocarbonyl, và các nhóm tương tự) có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Phổ biến là, alkyl là, ví dụ, metyl, etyl, *n*-propyl, isopropyl, *n*-butyl, *sec*-butyl, isobutyl, *tert*-butyl, *n*-pentyl, neopentyl, hoặc *n*-hexyl. Các nhóm alkyl có thể ví dụ, là các nhóm C₁-C₆alkyl (ngoại trừ khi được định nghĩa hẹp hơn), nhưng tốt hơn là các nhóm C₁-C₄alkyl hoặc C₁-C₃alkyl (ngoại trừ khi được định nghĩa hẹp hơn), và, tốt hơn là, là nhóm C₁-C₂alkyl như metyl.

Các gốc alkenyl và alkynyl có thể ở dạng mạch nhánh hoặc mạch thẳng, và các gốc alkenyl, khi thích hợp, có thể có cấu hình (*E*)- hoặc (*Z*)-. Alkenyl hoặc alkynyl phổ biến là C₂-C₃alkenyl hoặc C₂-C₃alkynyl như vinyl, allyl, etynyl, propargyl hoặc prop-1-ynyl. Các gốc alkenyl và alkynyl có thể chứa một hoặc nhiều liên kết đôi và/hoặc ba ở dạng kết hợp bất kỳ; nhưng tốt hơn là chỉ chứa một liên kết đôi (đối với alkenyl) hoặc chỉ chứa một liên kết ba (đối với alkynyl).

Halogen là flo, clo, brom hoặc iot. Các halogen ưu tiên là flo, clo hoặc brom.

Các nhóm floalkyl là các nhóm alkyl mà được thế bằng một hoặc nhiều (ví dụ, 1, 2, 3, 4 hoặc 5; cụ thể là 1, 2 hoặc 3; ví dụ, 1 hoặc 2) nguyên tử flo. Floalkyl phổ biến là C₁-C₃floalkyl hoặc C₁-C₂floalkyl (tốt hơn là C₁floalkyl), như CF₃, CHF₂, CH₂F, CH₃CHF-, CF₃CH₂-, CHF₂CH₂-, CH₂FCH₂-, CHF₂CF₂- hoặc (CH₃)₂CF-. Floalkoxy phổ biến là C₁-C₃floalkoxy hoặc C₁-C₂floalkoxy (tốt hơn là C₁floalkoxy), như CF₃O, CHF₂O, CH₂FO, CH₃CHFO-, CF₃CH₂O-, CHF₂CH₂O- hoặc CH₂FCH₂O-.

Trong ngữ cảnh của bản mô tả này, thuật ngữ "aryl" nghĩa là phenyl hoặc naphthyl. Nhóm aryl được ưu tiên là phenyl.

Thuật ngữ "heteroaryl" như được sử dụng ở đây nghĩa là hệ vòng thơm chứa ít nhất một nguyên tử khác loại trên vòng và gồm có một vòng hoặc hai vòng ngưng tụ. Tốt hơn là, các vòng đơn chứa 1, 2 hoặc 3 nguyên tử khác loại trên vòng và các hệ vòng đôi 1, 2, 3 hoặc 4 nguyên tử khác loại trên vòng mà tốt hơn là được chọn từ nitơ, oxy và lưu huỳnh. Phổ biến là, "heteroaryl" là furyl, thienyl, pyrolyl, pyrazolyl, imidazolyl, 1,2,3-triazolyl, 1,2,4-triazolyl, oxazolyl, isoxazolyl, thiazolyl, isothiazolyl, 1,2,4-oxadiazolyl, 1,3,4-oxadiazolyl, 1,2,5-oxadiazolyl, 1,2,3-thiadiazolyl, 1,2,4-thiadiazolyl, 1,3,4-thiadiazolyl, 1,2,5-thiadiazolyl, pyridyl, pyrimidinyl, pyridazinyl, pyrazinyl, 1,2,3-triazinyl, 1,2,4-triazinyl, 1,3,5-triazinyl, benzofuryl, benzisofuryl, benzothienyl, benzisothienyl, indolyl, isoindolyl, indazolyl, benzothiazolyl, benzisothiazolyl, benzoxazolyl, benzisoxazolyl, benzimidazolyl, 2,1,3-benzoxadiazol, quinolinyl, isoquinolinyl, cinnolinyl, phtalazinyl, quinazolinyl, quinoxalinyl, naphthyridinyl, benzotriazinyl, purinyl, pteridinyl hoặc indolizinyl; tùy ý có mặt, nếu có thể về mặt hóa học, dưới dạng muối nông hóa dụng của nó.

Thuật ngữ "heteroxyclyl" như được sử dụng ở đây, trừ khi có quy định khác cụ thể, nghĩa là vòng đơn hữu cơ có 4, 5, 6 hoặc 7 (cụ thể là 5, 6 hoặc 7) cạnh hoặc hệ vòng đôi hữu cơ có 8, 9, 10 hoặc 11 (cụ thể là 8, 9 hoặc 10) cạnh, mà bão hòa toàn phần, và mà có một hoặc hai (tốt hơn là một) nguyên tử khác loại trên vòng độc lập được chọn từ oxy, lưu huỳnh và nitơ. Nếu heteroxyclyl có hai nguyên tử khác loại trên vòng, tốt hơn là, hai nguyên tử khác loại trên vòng này được tách nhau bởi ít nhất hai nguyên tử cacbon trên vòng. Tốt hơn là, heteroxyclyl được gắn ở nguyên tử cacbon trên vòng trong heteroxyclyl. Cụ thể là, heteroxyclyl có thể là tetrahydrofuranyl, tetrahydropyranyl, tetrahydrothiophenyl, 1,4-dioxanyl, 1,4-dithianyl, morpholinyl, thiomorpholinyl, pyrrolidinyl, piperidinyl hoặc piperazinyl; cụ thể hơn tetrahydrofuranyl (ví dụ, tetrahydrofuran-2-yl hoặc particularly tetrahydrofuran-3-yl), tetrahydropyranyl (ví dụ, tetrahydropyran-2-yl, tetrahydropyran-3-yl hoặc particularly tetrahydropyran-4-yl), morpholinyl, pyrrolidinyl (ví dụ, pyrrolidin-2-yl hoặc particularly pyrrolidin-3-yl), piperidinyl (ví dụ, piperidin-2-yl, piperidin-3-yl hoặc đặc biệt là piperidin-4-yl) hoặc piperazinyl. Theo phương án cụ thể, heteroxyclyl, khi tùy ý được thể, tùy ý được thể bằng 1 hoặc 2 (ví dụ, 1) phần tử thể ở cacbon trên vòng độc lập là

C₁-C₃alkyl (ví dụ, C₁-C₂alkyl), C₁-C₂floalkyl hoặc oxo (=O), và/hoặc tùy ý được thế bằng một phần tử thế C₁-C₃alkyl (ví dụ, C₁-C₂alkyl), C₁-C₂floalkyl hoặc C₁-C₃alkoxy (ví dụ, C₁-C₂alkyl hoặc C₁-C₂floalkyl) trên nitơ trên vòng nếu có mặt, và/hoặc tùy ý được thế bằng một hoặc hai phần tử thế oxo (=O) trên lưu huỳnh trên vòng nếu có mặt.

Tốt hơn là, xycloalkyl là xyclopropyl, xyclobutyl, xyclopentyl hoặc xyclohexyl. (Xycloalkyl)alkyl tốt hơn là (xycloalkyl)metyl như (C₃-C₆xycloalkyl)metyl cụ thể là xyclopropylmetyl. Tốt hơn là, xycloalkenyl là xyclopentenyl hoặc xyclohexenyl.

Sáng chế còn đề cập đến các muối sử dụng được trong nông nghiệp mà các hợp chất có công thức I có thể tạo ra với các bazơ kim loại chuyển tiếp, kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ, amin, bazơ amoni bậc bốn hoặc bazơ sulfoni bậc ba.

Trong số kim loại chuyển tiếp, dạng muối của kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ, được đặc biệt lưu ý là hydroxit của đồng, sắt, lithi, natri, kali, magiê và canxi, và ưu tiên là hydroxit, bicacbonat và cacbonat của natri và kali. Do đó, theo một phương án cụ thể, G là kim loại được chấp nhận dùng trong nông nghiệp như đồng, sắt, lithi, natri, kali, magie hoặc canxi (cụ thể hơn kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ được chấp nhận dùng trong nông nghiệp).

Ví dụ về các amin thích hợp để tạo muối amoni bao gồm amoniac cũng như C₁-C₁₈alkylamin, C₁-C₄hydroxyalkylamin và C₂-C₄alkoxyalkyl-amin bậc một, bậc hai và bậc ba, ví dụ metylamin, etylamin, *n*-propylamin, isopropylamin, bốn đồng phân butylamin, *n*-amylamin, isoamylamin, hexylamin, heptylamin, octylamin, nonylamin, dextramin, pentadexylamin, hexadexylamin, heptadexylamin, octadexylamin, metyletylamin, metylisopropylamin, metylhexylamin, metylnonylamin, metylpentadexylamin, metyloctadexylamin, etylbutylamin, etylheptylamin, etyloctylamin, hexylheptylamin, hexyloctylamin, dimetylamin, dietylamin, di-*n*-propylamin, di-isopropylamin, di-*n*-butylamin, di-*n*-amylamin, di-isoamylamin, dihexylamin, diheptylamin, dioctylamin, etanolamin, *n*-propanolamin, isopropanolamin, *N,N*-dietanolamin, *N*-etylpropanolamin, *N*-butyletanolamin, allylamin, *n*-but-2-enylamin, *n*-pent-2-enylamin, 2,3-dimetylbut-2-enylamin, dibut-2-enylamin, *n*-hex-2-enylamin, propylendiamin, trimetylamin, trietylamin, tri-*n*-propylamin, tri-isopropylamin, tri-*n*-butylamin, tri-isobutylamin, tri-*sec*-butylamin, tri-*n*-amylamin, metoxyetylamin và etoxyetylamin; amin dị vòng, ví dụ pyridin, quinolin,

isoquinolin, morpholin, piperidin, pyrrolidin, indolin, quinuclidin và azepin; arylamin bậc một, ví dụ anilin, metoxyanilin, etoxyanilin, *o*-, *m*- và *p*-toluidin, phenylendiamin, benzidin, naphtylamin và *o*-, *m*- và *p*-cloanilin; nhưng đặc biệt là trietylamin, isopropylamin và di-isopropylamin. Do đó, theo một phương án cụ thể, G là nhóm amoni được chấp nhận dùng trong nông nghiệp, trong đó hợp chất có công thức (I) là muối amoni được tạo ra từ: amoniac, C₁-C₁₈alkylamin bậc một, bậc hai hoặc bậc ba, C₁-C₄hydroxyalkylamin, hoặc C₂-C₄alkoxyalkyl-amin.

Bazơ amoni bậc bốn ưu tiên thích hợp để tạo muối tương đương, ví dụ, với công thức $[N(R^{aa}R^{bb}R^{cc}R^{dd})]OH$, trong đó R^{aa}, R^{bb}, R^{cc} và R^{dd} độc lập với nhau là hydro hoặc C₁-C₄alkyl. Các bazơ tetraalkylamoni thích hợp hơn có các anion khác có thể thu được, ví dụ, bằng phản ứng trao đổi anion. Do đó, theo một phương án cụ thể, G là nhóm amoni được chấp nhận dùng trong nông nghiệp, trong đó hợp chất có công thức (I) là muối được tạo ra từ bazơ amoni bậc bốn có công thức $[N(R^{aa}R^{bb}R^{cc}R^{dd})]OH$, trong đó R^{aa}, R^{bb}, R^{cc} và R^{dd} độc lập với nhau là hydro hoặc C₁-C₄alkyl.

Bazơ sulfoni bậc ba được ưu tiên thích hợp để tạo muối tương đương, ví dụ, với công thức $[SR^{ee}R^{ff}R^{gg}]OH$, trong đó R^{ee}, R^{ff} và R^{gg} độc lập với nhau là C₁-C₄ alkyl. Trimetylsulfoni hydroxit được đặc biệt ưu tiên. Các bazơ sulfoni thích hợp có thể thu được từ phản ứng của thioete, cụ thể là dialkylsulfua, với alkylhalogenua, sau đó chuyển đổi thành bazơ thích hợp, ví dụ hydroxit, bằng phản ứng trao đổi anion. Do đó, theo một phương án cụ thể, G là nhóm sulfoni được chấp nhận dùng trong nông nghiệp, trong đó hợp chất có công thức (I) là muối được tạo ra từ bazơ sulfoni bậc ba có công thức $[SR^{ee}R^{ff}R^{gg}]OH$, trong đó R^{ee}, R^{ff} và R^{gg} độc lập với nhau là C₁-C₄ alkyl.

Nên hiểu rằng ở các hợp chất có công thức I, trong G là nhóm kim loại, amoni hoặc nhóm sulfoni như được đề cập ở trên, và được hiểu là tượng trưng cho cation, điện tích âm tương ứng phần lớn được phân bố qua nhóm O-C=C-C=O trong công thức (I).

Các hợp chất có công thức I theo sáng chế còn bao gồm các hydrat mà có thể được tạo ra trong quá trình tạo muối.

Nếu G là -C(X^a)-R^a, -C(X^b)-X^c-R^b, -C(X^d)-N(R^c)-R^d, -SO₂-R^e, -P(X^e)(R^f)-R^g, -CH₂-X^f-R^h; hoặc phenyl-CH₂- hoặc phenyl-CH(C₁-C₂alkyl)- (ở mỗi nhóm phenyl tùy ý được thế), hoặc heteroaryl-CH₂- hoặc heteroaryl-CH(C₁-C₂alkyl)- (ở mỗi nhóm

heteroaryl này tùy ý được thế), hoặc phenyl-C(O)-CH₂- (trong đó phenyl tùy ý được thế); hoặc C₁-C₆alkoxy-C(O)-CH₂-, C₁-C₆alkoxy-C(O)-CH=CH-, C₂-C₇alken-1-yl-CH₂-, C₂-C₇alken-1-yl-CH(C₁-C₂alkyl)-, C₂-C₄alken-1-yl-CH₂-, C₂-C₇alkyn-1-yl-CH₂-, hoặc C₂-C₇alkyn-1-yl-CH(C₁-C₂alkyl)-; thông thường các nhóm G này là các nhóm an (tức là các nhóm rời chuyển hoặc có thể loại bỏ), mà thường được chọn để cho phép việc loại bỏ chúng, phổ biến là bởi một hoặc sự kết hợp các quy trình sinh hóa, hóa học hoặc vật lý, để tạo ra hợp chất tương ứng có công thức (I) trong đó G là H, trước, trong hoặc sau (tốt hơn là sau hoặc sau, tốt hơn là sau) khi dùng hợp chất có công thức (I) cho khu vực cần xử lý (ví dụ, đồng ruộng) hoặc cho cây. Ví dụ về các quy trình này bao gồm phân cắt enzym hoặc quá trình phân cắt trong/trên cây khác (ví dụ, phân cắt este và/hoặc các gốc cacbonat), thủy phân hóa học, và/hoặc quang phân. Một số hợp chất mang các nhóm G này đôi khi mang lại các thuận lợi hoặc các đặc tính kỹ thuật khác nhau, như khả năng thẩm tăng và/hoặc thích hợp hơn và/hoặc khác nhau của biểu bì của thực vật được xử lý, khả năng chống chịu tăng và/hoặc khác nhau của một số cây trồng, tính tương hợp hoặc ổn định tăng và/hoặc khác nhau ở các hỗn hợp được điều chế chứa các thuốc diệt cỏ khác, các chất giảm tác hại của thuốc diệt cỏ, chất điều hòa sinh trưởng thực vật, thuốc diệt nấm hoặc thuốc diệt côn trùng, hoặc đặc tính lọc qua trong đất giảm và/hoặc khác nhau.

Các trị số ưu tiên, thích hợp và/hoặc cụ thể của các phần tử thế ở các đặc điểm hoặc các đặc điểm khác của hợp chất có công thức (I), cụ thể là, X, R¹, R², R^{2A}, R^{2B}, R^{2C}, R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f, R^g, R^h, X^a, X^b, X^c, X^d, X^e, X^f, Q, Het, X¹, n1, n2 và/hoặc n3, như được đưa ra dưới đây (và/hoặc nói chung trong bản mô tả này), và có thể được nhận riêng rẽ hoặc cùng với một hoặc nhiều đặc điểm ưu tiên, thích hợp và/hoặc cụ thể dưới dạng (các) tổ hợp bất kỳ của chúng. Trong đoạn này, “được ưu tiên” được dự tính bao gồm được ưu tiên hơn, thậm chí hoặc còn hoặc vẫn được ưu tiên hơn, được ưu tiên đặc biệt hoặc cao, được ưu tiên nhất và tất cả các thuật ngữ tương tự.

Theo phương án cụ thể, G là hydro; kim loại được chấp nhận dùng trong nông nghiệp (ví dụ, kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ được chấp nhận dùng trong nông nghiệp, ví dụ, lithi, natri, kali, magie hoặc canxi), hoặc nhóm sulfoni hoặc amoni được

chấp nhận dùng trong nông nghiệp; hoặc G là $-C(X^a)-R^a$, $-C(X^b)-X^c-R^b$ hoặc $-SO_2-R^e$, trong đó X^a , R^a , X^b , X^c , R^b và R^e như được định nghĩa ở đây.

Theo một phương án ưu tiên, G là hydro; kim loại được chấp nhận dùng trong nông nghiệp (ví dụ, kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ được chấp nhận dùng trong nông nghiệp, ví dụ, lithi, natri, kali, magie hoặc canxi), hoặc nhóm sulfoni hoặc amoni được chấp nhận dùng trong nông nghiệp; hoặc G là $-C(X^a)-R^a$ hoặc $-C(X^b)-X^c-R^b$, trong đó X^a , R^a , X^b , X^c và R^b như được định nghĩa ở đây.

Theo phương án cụ thể, G là nhóm $-C(X^a)-R^a$ hoặc $-C(X^b)-X^c-R^b$, trong đó X^a , R^a , X^b , X^c và R^b như được định nghĩa ở đây.

Tốt hơn là, X^a , X^b , X^c , X^d , X^e và/hoặc X^f là oxy. Theo cách khác, tốt hơn là, X^c là lưu huỳnh.

Tốt hơn là, X^a , X^b , X^c , X^d , X^e và X^f là oxy.

Tốt hơn là, R^a là C_1 - C_{10} alkyl (ví dụ, C_1 - C_6 alkyl), C_2 - C_6 alkenyl (ví dụ, C_2 - C_4 alkenyl), C_2 - C_6 alkynyl (ví dụ, C_2 - C_4 alkynyl), C_3 - C_6 xycloalkyl hoặc C_1 - C_4 alkoxy C_1 - C_4 alkyl. Theo cách khác, tốt hơn là, R^a là C_3 - C_7 xycloalkyl(C_1 - C_5)alkyl, hoặc phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 floalkyl, C_1 - C_3 alkoxy, C_1 - C_3 floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro.

Tốt hơn là, R^b là C_1 - C_{10} alkyl (ví dụ, C_1 - C_6 alkyl), C_2 - C_5 alkenyl- CH_2 - (ví dụ, C_2 - C_3 alkenyl- CH_2 -), C_2 - C_4 alkenyl- $CH(Me)$ - (ví dụ, C_2 - C_3 alkenyl- $CH(Me)$ -), C_2 - C_5 alkynyl- CH_2 - (ví dụ, C_2 - C_3 alkynyl- CH_2 -), C_2 - C_4 alkynyl- $CH(Me)$ - (ví dụ, C_2 - C_3 alkynyl- $CH(Me)$ -), C_3 - C_6 xycloalkyl hoặc C_1 - C_4 alkoxy C_1 - C_4 alkyl. Theo cách khác, tốt hơn là, R^b là C_3 - C_7 xycloalkyl(C_1 - C_5)alkyl, hoặc phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 floalkyl, C_1 - C_3 alkoxy, C_1 - C_3 floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro.

Tốt hơn là, R^e là C_1 - C_{10} alkyl (ví dụ, C_1 - C_6 alkyl hoặc C_1 - C_4 alkyl) hoặc C_1 - C_{10} floalkyl (ví dụ, C_1 - C_3 floalkyl). Cụ thể là, R^e là C_1 - C_{10} alkyl (ví dụ, C_1 - C_6 alkyl hoặc C_1 - C_4 alkyl).

Khi G là $-C(X^a)-R^a$ hoặc $-C(X^b)-X^c-R^b$, thì tốt hơn là X^a , X^b và X^c là oxy, R^a là C_1 - C_{10} alkyl (ví dụ, C_1 - C_6 alkyl), C_2 - C_6 alkenyl (ví dụ, C_2 - C_4 alkenyl), C_2 - C_6 alkynyl (ví dụ, C_2 - C_4 alkynyl), C_3 - C_6 xycloalkyl hoặc C_1 - C_4 alkoxy C_1 - C_4 alkyl; và R^b là C_1 - C_{10} alkyl

(ví dụ, C₁-C₆alkyl), C₂-C₅alkenyl-CH₂- (ví dụ, C₂-C₃alkenyl-CH₂-), C₂-C₄alkenyl-CH(Me)- (ví dụ, C₂-C₃alkenyl-CH(Me)-), C₂-C₅alkynyl-CH₂- (ví dụ, C₂-C₃alkynyl-CH₂-), C₂-C₄alkynyl-CH(Me)- (ví dụ, C₂-C₃alkynyl-CH(Me)-), C₃-C₆cycloalkyl hoặc C₁-C₄alkoxyC₁-C₄alkyl.

Theo phương án ưu tiên, G là hydro, hoặc kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ được chấp nhận dùng trong nông nghiệp, hoặc nhóm sulfoni hoặc amoni được chấp nhận dùng trong nông nghiệp. Tốt hơn là, G là hydro, hoặc kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ được chấp nhận dùng trong nông nghiệp.

Theo phương án ưu tiên, G là hydro, -C(X^a)-R^a hoặc -C(X^b)-X^c-R^b.

Tốt nhất là G là hydro.

Theo một phương án cụ thể, X là clo.

Tuy nhiên, theo sáng chế, tốt nhất là, X là methyl.

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, R¹ là clo.

Tuy nhiên, theo sáng chế, tốt nhất là, R¹ là methyl.

Do đó, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, tốt nhất là, X là methyl, và R¹ là methyl.

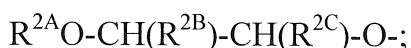
Theo phương án khác, ưu tiên cao của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), X là methyl, và R¹ là clo.

Theo một phương án ưu tiên khác nữa của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), X là clo, và R¹ là methyl.

Theo một phương án cụ thể khác của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), X là clo, và R¹ là clo.

Theo sáng chế, R² là hydro, methyl, etyl, *n*-propyl, cyclopropyl, vinyl, etynyl, flo, clo, brom, C₁-C₃alkoxy (ví dụ, metoxy, etoxy, *n*-propoxy hoặc isopropoxy), C₁-C₂fluoroalkoxy (ví dụ, C₁fluoroalkoxy như diflometoxy hoặc triflometoxy; hoặc ví dụ, CF₃CH₂O-), C₁-C₂alkoxy-C₁-C₃alkoxy-, hoặc C₁fluoroalkoxy-C₁-C₃alkoxy-.

Tốt hơn là, nếu R² là C₁-C₂alkoxy-C₁-C₃alkoxy- hoặc C₁fluoroalkoxy-C₁-C₃alkoxy-, thì R² là



trong đó R^{2A} là C_1 - C_2 alkyl (cụ thể là metyl) hoặc C_1 floalkyl; và

R^{2B} và R^{2C} độc lập là hydro hoặc metyl, với điều kiện là một hoặc cả hai R^{2B} và R^{2C} là hydro.

Tốt hơn là, R^{2A} là metyl hoặc C_1 floalkyl, tốt hơn là metyl.

Tốt hơn là, cả R^{2B} và R^{2C} đều là hydro.

Tốt hơn là, nếu R^2 là C_1 - C_2 alkoxy- C_1 - C_3 alkoxy- hoặc C_1 floalkoxy- C_1 - C_3 alkoxy- (cụ thể là khi R^2 là $R^{2A}O-CH(R^{2B})-CH(R^{2C})-O-$), thì R^2 là $MeO-CH_2-CH_2-O-$.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, R^2 là hydro, metyl, etyl, *n*-propyl, xyclopropyl, vinyl, etynyl, flo, clo, brom, metoxy, etoxy hoặc flometoxy (tức là C_1 floalkoxy). Theo cách khác, tốt hơn là, R^2 là $MeO-CH_2-CH_2-O-$.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, R^2 là metyl, etyl, *n*-propyl, xyclopropyl, vinyl, etynyl, flo, clo, brom, metoxy, etoxy hoặc flometoxy (tức là C_1 floalkoxy). Theo cách khác, tốt hơn là, R^2 là $MeO-CH_2-CH_2-O-$.

Theo cách khác hoặc ngoài ra, tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, R^2 là hydro, metyl, etyl, etynyl, clo, metoxy hoặc flometoxy (tức là C_1 floalkoxy, ví dụ, monoflometoxy, diflometoxy hoặc triflometoxy). Theo cách khác, tốt hơn là, R^2 là etoxy hoặc $MeO-CH_2-CH_2-O-$.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, R^2 không phải là hydro.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, R^2 là metyl, etyl, etynyl, clo, metoxy hoặc flometoxy (tức là C_1 floalkoxy, ví dụ, monoflometoxy, diflometoxy hoặc triflometoxy). Theo cách khác, tốt hơn là, R^2 là etoxy hoặc $MeO-CH_2-CH_2-O-$, tốt hơn là etoxy.

Thậm chí tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, R^2 là metyl, etynyl, clo hoặc metoxy. Theo cách khác, thậm chí tốt hơn là, R^2 là etoxy.

Còn tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, R^2 là metyl, clo hoặc metoxy. Theo cách khác, còn tốt hơn là, R^2 là etoxy.

Tốt hơn nữa là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, R^2 là metyl hoặc metoxy.

Tốt nhất là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, R^2 là metyl.

Do đó, tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế:

R^1 là metyl, và

R^2 là metyl, etyl, etynyl, clo, metoxy hoặc flometoxy; còn tốt hơn là metyl, clo hoặc metoxy; tốt hơn nữa là metyl hoặc metoxy; tốt nhất là metyl.

Theo phương án ưu tiên hơn khác, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế:

R^1 là clo, và

R^2 là etyl, etynyl, clo, metoxy hoặc flometoxy; còn tốt hơn là clo hoặc metoxy; tốt nhất là metoxy.

Theo phương án ưu tiên hơn khác nữa, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế:

R^1 là clo, và

R^2 là etoxy hoặc $\text{MeO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, còn tốt hơn là etoxy.

Theo phương án ưu tiên nhất của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R^1 là metyl, R^2 là metyl, và X là metyl hoặc clo (tốt nhất là metyl).

Theo phương án ưu tiên cao khác của sáng chế, (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R^1 là metyl, R^2 là clo, và X là metyl hoặc clo (tốt hơn là metyl).

Theo phương án ưu tiên khác của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R^1 là metyl, R^2 là etynyl, và X là metyl hoặc clo (tốt hơn là metyl).

Theo phương án ưu tiên khác của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R^1 là methyl, R^2 là metoxy, và X là methyl hoặc clo (tốt hơn là methyl).

Theo một phương án cụ thể khác của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R^1 là methyl, R^2 là hydro, và X là methyl hoặc clo (tốt hơn là methyl).

Theo phương án ưu tiên rất cao khác của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R^1 là clo, R^2 là metoxy, và X là methyl hoặc clo (tốt hơn là methyl).

Theo phương án ưu tiên cao khác của sáng chế, (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R^1 là clo, R^2 là clo, và X là methyl hoặc clo (tốt hơn là methyl).

Theo một phương án cụ thể khác của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R^1 là clo, R^2 là hydro, và X là methyl hoặc clo (tốt hơn là methyl).

Theo phương án ưu tiên cao khác của sáng chế, (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R^1 là clo, R^2 là etoxy, và X là methyl hoặc clo (tốt hơn là methyl).

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, when R^4 và R^5 cùng là, thì R^4 và R^5 cùng là $-(CH_2)_{n4}-$ hoặc $-(CH_2)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n6}-$.

Tốt hơn là, R^{7a} là C_1 - C_2 alkyl; và R^{7b} là hydro hoặc C_1 - C_2 alkyl.

Tốt hơn là, $n4$ là 2 hoặc 3.

Tốt hơn là, $n5$ và $n6$ độc lập là 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là $n5 + n6$ là 1 hoặc 2.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, nếu R^4 và R^5 cùng là (mà được ưu tiên), thì R^4 và R^5 cùng là $-(CH_2)_{n4}-$ hoặc $-(CH_2)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n6}-$;

trong đó R^{7a} là C_1 - C_2 alkyl; R^{7b} là hydro hoặc C_1 - C_2 alkyl;

$n4$ là 1, 2 hoặc 3 (tốt hơn là 2 hoặc 3); và

n_5 và n_6 độc lập là 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là $n_5 + n_6$ là 0, 1 hoặc 2 (tốt hơn là 1 hoặc 2).

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, R^3 , R^4 , R^5 và/hoặc R^6 , độc lập với nhau, là hydro, C_1 - C_4 alkyl (ví dụ, C_1 - C_2 alkyl), C_2 - C_4 alkynyl (cụ thể là C_2 - C_3 alkynyl- CH_2 -, ví dụ, etynyl- CH_2 -), C_1 - C_3 alkoxy- C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 alkylthio- C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 alkylsulfinyl- C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 alkylsulfonyl- C_1 - C_3 alkyl; C_3 - C_4 xycloalkyl (cụ thể là xyclopropyl); hoặc heteroxyclyl đơn vòng có 4, 5 hoặc 6 (ví dụ, 4 hoặc 5) cạnh không được thể có một nguyên tử khác loại trên vòng độc lập được chọn từ oxy, lưu huỳnh và nitơ, và được gắn ở nguyên tử cacbon trên vòng trong heteroxyclyl (cụ thể là tetrahydrofuranyl như tetrahydrofuran-3-yl, hoặc tetrahydropyranyl như tetrahydropyran-4-yl);

với điều kiện là không nhiều hơn một (cụ thể là không có) R^3 , R^4 , R^5 và R^6 là alkenyl, alkynyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, alkylsulfinylalkyl, alkylsulfonylalkyl, xycloalkyl hoặc heteroxyclyl;

hoặc R^3 và R^4 cùng là $-(CH_2)_{n1}$ - hoặc $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}$ - và R^5 và R^6 như được định nghĩa ở đây (ví dụ, nêu trên), hoặc R^5 và R^6 cùng là $-(CH_2)_{n1}$ - hoặc $-(CH_2)_{n2}-X^1-(CH_2)_{n3}$ - và R^3 và R^4 như được định nghĩa ở đây (ví dụ, nêu trên);

trong đó X^1 là O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(C_1 - C_2 alkyl), N(C_1 - C_2 alkoxy), C(H)(C_1 - C_2 alkyl), C(C_1 - C_2 alkyl)₂ hoặc C(H)(C_1 - C_2 alkoxy);

n_1 là 4 hoặc 5; và

n_2 và n_3 độc lập là 1, 2 hoặc 3 với điều kiện là $n_2 + n_3$ là 3 hoặc 4;

và/hoặc R^4 và R^5 cùng là $-(CH_2)_{n4}$ - hoặc $-(CH_2)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n6}$;

trong đó R^{7a} là C_1 - C_2 alkyl; R^{7b} là hydro hoặc C_1 - C_2 alkyl;

n_4 là 1, 2 hoặc 3 (cụ thể là 2 hoặc 3); và

n_5 và n_6 độc lập là 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là $n_5 + n_6$ là 0, 1 hoặc 2 (cụ thể là 1 hoặc 2).

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, R^3 , R^4 , R^5 và/hoặc R^6 , độc lập với nhau, là hydro, C_1 - C_4 alkyl (ví dụ, C_1 - C_2 alkyl), C_2 - C_4 alkynyl (cụ thể là C_2 - C_3 alkynyl- CH_2 -, ví dụ, etynyl- CH_2 -), C_1 - C_3 alkoxy- C_1 - C_3 alkyl

(cụ thể là C_1 - C_2 alkoxy C_1 - C_2 alkyl), C_1 - C_3 alkylthio C_1 - C_3 alkyl (cụ thể là C_1 - C_2 alkylthio C_1 - C_2 alkyl), C_1 - C_3 alkylsulfinyl C_1 - C_3 alkyl (cụ thể là C_1 - C_2 alkylsulfinyl C_1 - C_2 alkyl), C_1 - C_3 alkylsulfonyl C_1 - C_3 alkyl (cụ thể là C_1 - C_2 alkylsulfonyl C_1 - C_2 alkyl); C_3 - C_4 cycloalkyl (cụ thể là xyclopropyl); hoặc heterocyclyl đơn vòng có 4, 5 hoặc 6 (ví dụ, 4 hoặc 5) cạnh không được thể có một nguyên tử khác loại trên vòng độc lập được chọn từ oxy, lưu huỳnh và nitơ, và được gắn ở nguyên tử cacbon trên vòng trong heterocyclyl (cụ thể là tetrahydrofuranyl như tetrahydrofuran-3-yl, hoặc tetrahydropyranyl như tetrahydropyran-4-yl);

với điều kiện là không nhiều hơn một (cụ thể là không có) R^3 , R^4 , R^5 và R^6 là alkenyl, alkynyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, alkylsulfinylalkyl, alkylsulfonylalkyl, cycloalkyl hoặc heterocyclyl;

và/hoặc R^4 và R^5 cùng là $-(CH_2)_{n4}-$ hoặc $-(CH_2)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n6}-$;

trong đó R^{7a} là C_1 - C_2 alkyl; R^{7b} là hydro hoặc C_1 - C_2 alkyl;

$n4$ là 2 hoặc 3; và

$n5$ và $n6$ độc lập là 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là $n5 + n6$ là 1 hoặc 2.

Còn tốt hơn là, R^3 , R^4 , R^5 và/hoặc R^6 , độc lập với nhau, là hydro, C_1 - C_3 alkyl (cụ thể là C_1 - C_2 alkyl như metyl) hoặc C_1 - C_3 alkoxy C_1 - C_3 alkyl (cụ thể là C_1 - C_2 alkoxy C_1 - C_2 alkyl); với điều kiện là không nhiều hơn một (cụ thể là không có) R^3 , R^4 , R^5 và R^6 là alkoxyalkyl;

và/hoặc R^4 và R^5 cùng là $-(CH_2)_{n4}-$ hoặc $-(CH_2)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n6}-$;

trong đó R^{7a} là C_1 - C_2 alkyl; R^{7b} là hydro hoặc C_1 - C_2 alkyl;

$n4$ là 2 hoặc 3; và

$n5$ và $n6$ độc lập là 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là $n5 + n6$ là 1 hoặc 2.

Thậm chí tốt hơn là, R^3 , R^4 , R^5 và/hoặc R^6 , độc lập với nhau, là hydro hoặc C_1 - C_2 alkyl (tốt hơn là hydro hoặc metyl); và/hoặc R^4 và R^5 cùng là $-(CH_2)_{n4}-$ trong đó $n4$ là 2 hoặc 3.

Tốt nhất là (đặc biệt là khi Y là CR^8R^9 hoặc $-CR^{10}R^{11}CR^{12}R^{13}-$), R^3 , R^4 , R^5 và R^6 là hydro; hoặc R^4 và R^5 cùng là $-(CH_2)_{n4}-$ trong đó $n4$ là 2 hoặc 3, và R^3 và R^6 là hydro.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, ít nhất một (tốt hơn là 2, 3 hoặc 4, còn tốt hơn là 3 hoặc 4, tốt nhất là cả bốn) R^3 , R^4 , R^5 và R^6 , độc lập với nhau, là hydro hoặc C_1 - C_4 alkyl (ví dụ, H hoặc C_1 - C_3 alkyl, hoặc H hoặc C_1 - C_2 alkyl);

hoặc R^4 và R^5 cùng nhau như được mô tả ở đây.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, Y là O, S, S(O), S(O)₂, C(O), CR^8R^9 hoặc $-CR^{10}R^{11}CR^{12}R^{13}-$.

Tốt hơn là, Y là O, C(O), CR^8R^9 hoặc $-CR^{10}R^{11}CR^{12}R^{13}-$.

Thậm chí tốt hơn là, Y là O hoặc CR^8R^9 , cụ thể là O hoặc CH₂.

Tốt nhất là, Y là CR^8R^9 , cụ thể là CH₂.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, ở R^8 và R^9 , một hoặc cả hai R^8 và R^9 là hydro; hoặc R^8 và R^9 cùng là $-(CH_2)_{n7}-$ hoặc tốt hơn là $-(CH_2)_{n8}-X^2-(CH_2)_{n9}-$. Theo phương án này, tốt hơn là Y là CR^8R^9 và/hoặc tốt hơn là X^2 là O.

Theo một phương án cụ thể, R^8 và R^9 cùng nhau và là $-(CH_2)_{n7}-$ hoặc tốt hơn là $-(CH_2)_{n8}-X^2-(CH_2)_{n9}-$. Theo phương án này, tốt hơn là Y là CR^8R^9 và/hoặc tốt hơn là X^2 là O.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, X^2 là O, S, S(O), S(O)₂, C(H)(C_1 - C_3 alkyl), C(C_1 - C_2 alkyl)₂ hoặc C(H)(C_1 - C_3 alkoxy). Tốt nhất là, X^2 là O.

Tốt hơn là, $n7$ là 2, 3, 4 hoặc 5, tốt hơn là 4 hoặc 5.

Tốt hơn là, $n8$ và $n9$ độc lập là 1, 2 hoặc 3 với điều kiện là $n8 + n9$ là 2, 3 hoặc 4.

Tốt hơn là, $n8 + n9$ là 3 hoặc 4. Tốt nhất là, $n8$ là 2 và $n9$ là 2 (trong trường hợp đó, tốt hơn là, X^2 là O).

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, R^8 và R^9 độc lập với nhau là:

hydro, C_1 - C_4 alkyl (cụ thể là C_1 - C_2 alkyl), C_2 - C_3 alkenyl-CH₂- (cụ thể là etenyl-CH₂-), C_2 - C_3 alkynyl-CH₂- (cụ thể là etynyl-CH₂-), C_1 - C_2 floalkyl (cụ thể là C_1 floalkyl),

C_1 - C_3 alkoxy C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 alkylthio C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 alkylsulfinyl C_1 - C_3 alkyl, hoặc C_1 - C_3 alkylsulfonyl C_1 - C_3 alkyl;

C_3 - C_6 xycloalkyl hoặc C_3 - C_6 xycloalkyl được thế bằng một hoặc hai phần tử thế mà độc lập là C_1 - C_3 alkyl (cụ thể là metyl hoặc etyl) hoặc C_1 - C_2 floalkyl; và trong đó một gốc CH_2 trên vòng của C_4 - C_6 xycloalkyl tùy ý (ví dụ, tốt hơn là) được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1$ - C_3 alkyl), $N(C_1$ - C_2 floalkyl), $N[C(O)C_1$ - C_3 alkyl], $N[C(O)C_1$ - C_2 floalkyl] hoặc $N(C_1$ - C_2 alkoxy);

C_3 - C_6 xycloalkyl được thế bằng một phần tử thế là C_1 - C_3 alkoxy (cụ thể là C_1 - C_2 alkoxy) và tùy ý còn được thế bằng một phần tử thế là C_1 - C_2 alkyl (cụ thể là metyl);

C_3 - C_6 xycloalkyl C_1 - C_2 alkyl- (cụ thể là C_3 - C_6 xycloalkylmetyl-) hoặc C_3 - C_6 xycloalkyl C_1 - C_2 alkyl- (cụ thể là C_3 - C_6 xycloalkylmetyl-) được thế bằng một hoặc hai phần tử thế trên vòng mà độc lập là C_1 - C_3 alkyl hoặc C_1 - C_2 floalkyl; và trong đó một gốc CH_2 trên vòng của C_4 - C_6 xycloalkyl C_1 - C_2 alkyl- (cụ thể là C_4 - C_6 xycloalkylmetyl-) tùy ý (ví dụ, tốt hơn là) được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1$ - C_2 alkyl), $N(C_1$ - C_2 floalkyl), $N[C(O)C_1$ - C_3 alkyl], $N[C(O)C_1$ - C_2 floalkyl] hoặc $N(C_1$ - C_2 alkoxy);

C_3 - C_6 xycloalkyl C_1 - C_2 alkyl- (cụ thể là C_3 - C_6 xycloalkylmetyl-) được thế bằng một phần tử thế trên vòng là C_1 - C_3 alkoxy (cụ thể là C_1 - C_2 alkoxy) và tùy ý còn được thế bằng một phần tử thế trên vòng là C_1 - C_2 alkyl (cụ thể là metyl); hoặc

Het hoặc Het- CH_2 -, trong đó Het là heteroaryl, được gắn ở cacbon trên vòng, mà tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3 (cụ thể là 1 hoặc 2, ví dụ, 1) các phần tử thế ở cacbon trên vòng độc lập là C_1 - C_3 alkyl (ví dụ, C_1 - C_2 alkyl), C_1 - C_2 floalkyl, C_1 - C_3 alkyl- $C(O)$ -, C_1 - C_2 floalkyl- $C(O)$ -, hydroxy (bao gồm chất hỗ biến oxo bất kỳ), C_2 - C_3 alkenyl (ví dụ, etenyl hoặc prop-1-enyl), C_2 - C_3 alkynyl (ví dụ, etynyl hoặc prop-1-ynyl), C_1 - C_3 alkoxy (ví dụ, C_1 - C_2 alkoxy), C_1 - C_2 floalkoxy, halogen (ví dụ, flo hoặc clo), xyano hoặc nitro, với điều kiện là halogen không phải flo, alkoxy hoặc floalkoxy bất kỳ không được thế ở cacbon trên vòng bất kỳ liên kết trực tiếp với nitơ trên vòng của heteroaryl; và/hoặc, trong trường hợp của vòng heteroaryl 5 cạnh chứa nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng $C=N$, heteroaryl này tùy ý được thế trên nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng $C=N$ bởi một phần tử thế C_1 -

$C_3\text{alkyl}$, $C_1\text{-}C_2\text{floalkyl}$, $C_1\text{-}C_3\text{alkyl-C(O)-}$, $C_1\text{-}C_2\text{floalkyl-C(O)-}$ hoặc $C_1\text{-}C_2\text{alkyl-S(O)}_2\text{-}$;

với điều kiện là không nhiều hơn một nhóm R^8 và R^9 là xycloalkyl tùy ý được thế; xycloalkyl tùy ý được thế trong đó một gốc CH_2 trên vòng được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc S(O) , S(O)_2 , NH , $\text{N(C}_1\text{-}C_3\text{alkyl)}$, $\text{N(C}_1\text{-}C_2\text{floalkyl)}$, $\text{N[C(O)C}_1\text{-}C_3\text{alkyl]}$, $\text{N[C(O)C}_1\text{-}C_2\text{floalkyl]}$ hoặc $\text{N(C}_1\text{-}C_2\text{alkoxy)}$; xycloalkenyl tùy ý được thế; xycloalkyl-alkyl- tùy ý được thế; xycloalkyl-alkyl- tùy ý được thế trong đó một gốc CH_2 được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc S(O) , S(O)_2 , NH , $\text{N(C}_1\text{-}C_3\text{alkyl)}$, $\text{N(C}_1\text{-}C_2\text{floalkyl)}$, $\text{N[C(O)C}_1\text{-}C_3\text{alkyl]}$, $\text{N[C(O)C}_1\text{-}C_2\text{floalkyl]}$ hoặc $\text{N(C}_1\text{-}C_2\text{alkoxy)}$; hoặc Het hoặc Het- $\text{CH}_2\text{-}$;

hoặc R^8 là hydro hoặc $C_1\text{-}C_2\text{alkyl}$ (cụ thể là H hoặc Me), và R^9 là $C_1\text{-}C_2\text{alkoxy}$ (cụ thể là metoxy);

hoặc R^8 và R^9 cùng là $\text{-(CH}_2\text{)}_{n7}\text{-}$ hoặc $\text{-(CH}_2\text{)}_{n8}\text{-X}^2\text{-(CH}_2\text{)}_{n9}\text{-}$.

Theo phương án ưu tiên nêu trên, tốt hơn là Y là CR^8R^9 và/hoặc tốt hơn là X^2 là O.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế:

R^8 là hydro hoặc $C_1\text{-}C_2\text{alkyl}$ (tốt hơn là H hoặc Me, tốt hơn là hydro); và

R^9 là:

$C_1\text{-}C_2\text{alkoxy}$ (cụ thể là metoxy);

$C_2\text{-}C_3\text{alkynyl-CH}_2\text{-}$ (cụ thể là etynyl- $\text{CH}_2\text{-}$);

$C_1\text{-}C_3\text{alkoxyC}_1\text{-}C_3\text{alkyl}$;

$C_1\text{-}C_3\text{alkylthioC}_1\text{-}C_3\text{alkyl}$ (tốt hơn là $C_1\text{-}C_2\text{alkylthio-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ hoặc tốt hơn là $C_1\text{-}C_2\text{alkylthio-CH(Me)CH}_2\text{-}$);

$C_1\text{-}C_3\text{alkylsulfinylC}_1\text{-}C_3\text{alkyl}$;

$C_1\text{-}C_3\text{alkylsulfonylC}_1\text{-}C_3\text{alkyl}$;

$C_3\text{-}C_6\text{xycloalkyl}$ hoặc $C_3\text{-}C_6\text{xycloalkyl}$ được thế bằng một hoặc hai phần tử thế mà độc lập là $C_1\text{-}C_3\text{alkyl}$ (cụ thể là metyl hoặc etyl) hoặc $C_1\text{-}C_2\text{floalkyl}$; và trong đó một gốc CH_2 trên vòng của $C_4\text{-}C_6\text{xycloalkyl}$ tùy ý (ví dụ, tốt hơn là) được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc S(O) , S(O)_2 , NH , $\text{N(C}_1\text{-}C_3\text{alkyl)}$,

$N(C_1-C_2\text{floalkyl})$, $N[C(O)C_1-C_3\text{alkyl}]$, $N[C(O)C_1-C_2\text{floalkyl}]$ hoặc $N(C_1-C_2\text{alkoxy})$ (hoặc tốt hơn là được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_3\text{alkyl})$ hoặc $N(C_1-C_2\text{alkoxy})$; hoặc còn tốt hơn là được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh);

$C_3-C_6\text{xycloalkyl}$ được thế bằng một phần tử thế là $C_1-C_3\text{alkoxy}$ (cụ thể là $C_1-C_2\text{alkoxy}$) và tùy ý còn được thế bằng một phần tử thế là $C_1-C_2\text{alkyl}$ (cụ thể là metyl);

$C_3-C_6\text{xycloalkylmetyl-}$ hoặc $C_3-C_6\text{xycloalkylmetyl-}$ được thế bằng một hoặc hai phần tử thế trên vòng mà độc lập là $C_1-C_3\text{alkyl}$ (cụ thể là $C_1-C_2\text{alkyl}$) hoặc $C_1-C_2\text{floalkyl}$; và trong đó một gốc CH_2 trên vòng của $C_4-C_6\text{xycloalkylmetyl-}$ tùy ý (ví dụ, tốt hơn là) được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc $S(O)$, $S(O)_2$, NH , $N(C_1-C_2\text{alkyl})$, $N(C_1-C_2\text{floalkyl})$, $N[C(O)C_1-C_3\text{alkyl}]$, $N[C(O)C_1-C_2\text{floalkyl}]$ hoặc $N(C_1-C_2\text{alkoxy})$ (hoặc tốt hơn là được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc $N[C(O)C_1-C_3\text{alkyl}]$ hoặc $N[C(O)C_1-C_2\text{floalkyl}]$);

$C_3-C_6\text{xycloalkylmetyl-}$ được thế bằng một phần tử thế trên vòng là $C_1-C_3\text{alkoxy}$ (cụ thể là $C_1-C_2\text{alkoxy}$) và tùy ý còn được thế bằng một phần tử thế trên vòng là $C_1-C_2\text{alkyl}$ (cụ thể là metyl); hoặc

Het hoặc $Het-CH_2-$, trong đó Het là heteroaryl, được gắn ở cacbon trên vòng, mà tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3 (cụ thể là 1 hoặc 2, ví dụ, 1) các phần tử thế ở cacbon trên vòng độc lập là $C_1-C_3\text{alkyl}$ (cụ thể là $C_1-C_2\text{alkyl}$), $C_1-C_2\text{floalkyl}$ (cụ thể là $C_1\text{floalkyl}$), $C_1-C_3\text{alkyl}-C(O)-$, $C_1-C_2\text{floalkyl}-C(O)-$, hydroxy (bao gồm chất hỗ biến oxo bất kỳ), $C_2-C_3\text{alkenyl}$ (cụ thể là etenyl hoặc prop-1-enyl), $C_2-C_3\text{alkynyl}$ (cụ thể là etynyl hoặc prop-1-ynyl), $C_1-C_3\text{alkoxy}$ (cụ thể là $C_1-C_2\text{alkoxy}$), $C_1-C_2\text{floalkoxy}$ (cụ thể là $C_1\text{floalkoxy}$), halogen (cụ thể là flo hoặc clo), xyano hoặc nitro, với điều kiện là halogen không phải flo, alkoxy hoặc floalkoxy bất kỳ không được thế ở cacbon trên vòng bất kỳ liên kết trực tiếp với nitơ trên vòng của heteroaryl; và/hoặc, trong trường hợp của vòng heteroaryl 5 cạnh chứa nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng $C=N$, heteroaryl này tùy ý được thế trên nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng $C=N$ bởi một phần tử thế $C_1-C_3\text{alkyl}$, $C_1-C_2\text{floalkyl}$, $C_1-C_3\text{alkyl}-C(O)-$, $C_1-C_2\text{floalkyl}-C(O)-$ hoặc $C_1-C_2\text{alkyl}-S(O)_2-$;

hoặc R^8 và R^9 cùng là $-(CH_2)_{n7}-$ hoặc $-(CH_2)_{n8}-X^2-(CH_2)_{n9}-$.

Theo phương án được ưu tiên hơn nêu trên, tốt hơn là Y là CR^8R^9 và/hoặc tốt hơn là X^2 là O.

Thậm chí tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế:

R^8 là hydro hoặc C_1 - C_2 alkyl (tốt hơn là H hoặc Me, tốt hơn là hydro); và

R^9 là:

C_1 - C_3 alkylthio C_1 - C_3 alkyl (tốt hơn là C_1 - C_2 alkylthio- CH_2CH_2 - hoặc tốt hơn là C_1 - C_2 alkylthio- $CH(Me)CH_2$ -);

C_3 - C_6 xycloalkyl hoặc C_3 - C_6 xycloalkyl được thế bằng một hoặc hai phần tử thế mà độc lập là C_1 - C_3 alkyl (cụ thể là methyl hoặc ethyl) hoặc C_1 - C_2 floalkyl; và trong đó một gốc CH_2 trên vòng của C_4 - C_6 xycloalkyl được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc S(O), S(O)₂, NH, N(C_1 - C_3 alkyl), N(C_1 - C_2 floalkyl), N[C(O) C_1 - C_3 alkyl], N[C(O) C_1 - C_2 floalkyl] hoặc N(C_1 - C_2 alkoxy) (hoặc tốt hơn là được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc S(O), S(O)₂, NH, N(C_1 - C_3 alkyl) hoặc N(C_1 - C_2 alkoxy); hoặc tốt hơn là được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh);

C_3 - C_6 xycloalkylmethyl- hoặc C_3 - C_6 xycloalkylmethyl- được thế bằng một hoặc hai phần tử thế trên vòng mà độc lập là C_1 - C_3 alkyl (cụ thể là C_1 - C_2 alkyl) hoặc C_1 - C_2 floalkyl; và trong đó một gốc CH_2 trên vòng của C_4 - C_6 xycloalkylmethyl- được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc S(O), S(O)₂, NH, N(C_1 - C_2 alkyl), N(C_1 - C_2 floalkyl), N[C(O) C_1 - C_3 alkyl], N[C(O) C_1 - C_2 floalkyl] hoặc N(C_1 - C_2 alkoxy) (hoặc tốt hơn là được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc N[C(O) C_1 - C_3 alkyl] hoặc N[C(O) C_1 - C_2 floalkyl]); hoặc

Het hoặc Het- CH_2 -, trong đó Het là heteroaryl, được gắn ở cacbon trên vòng, mà tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3 (cụ thể là 1 hoặc 2, ví dụ, 1) các phần tử thế ở cacbon trên vòng độc lập là C_1 - C_3 alkyl (cụ thể là C_1 - C_2 alkyl), C_1 - C_2 floalkyl (cụ thể là C_1 floalkyl), C_1 - C_3 alkyl-C(O)-, C_1 - C_2 floalkyl-C(O)-, hydroxy (bao gồm chất hỗ biến oxo bất kỳ), C_2 - C_3 alkenyl (cụ thể là etenyl hoặc prop-1-enyl), C_2 - C_3 alkynyl (cụ thể là etynyl hoặc prop-1-ynyl), C_1 - C_3 alkoxy (cụ thể là C_1 - C_2 alkoxy), C_1 - C_2 floalkoxy (cụ thể là C_1 floalkoxy), halogen (cụ thể là flo hoặc clo), xyano hoặc nitro, với điều kiện là

halogen không phải flo, alkoxy hoặc floalkoxy bất kỳ không được thế ở cacbon trên vòng bất kỳ liên kết trực tiếp với nitơ trên vòng của heteroaryl; và/hoặc, trong trường hợp của vòng heteroaryl 5 cạnh chứa nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng C=N, heteroaryl này tùy ý được thế trên nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng C=N bởi một phần tử thế C₁-C₃alkyl, C₁-C₂floalkyl, C₁-C₃alkyl-C(O)-, C₁-C₂floalkyl-C(O)- hoặc C₁-C₂alkyl-S(O)₂-;

hoặc R⁸ và R⁹ cùng là -(CH₂)_{n7}- hoặc -(CH₂)_{n8}-X²-(CH₂)_{n9}-.

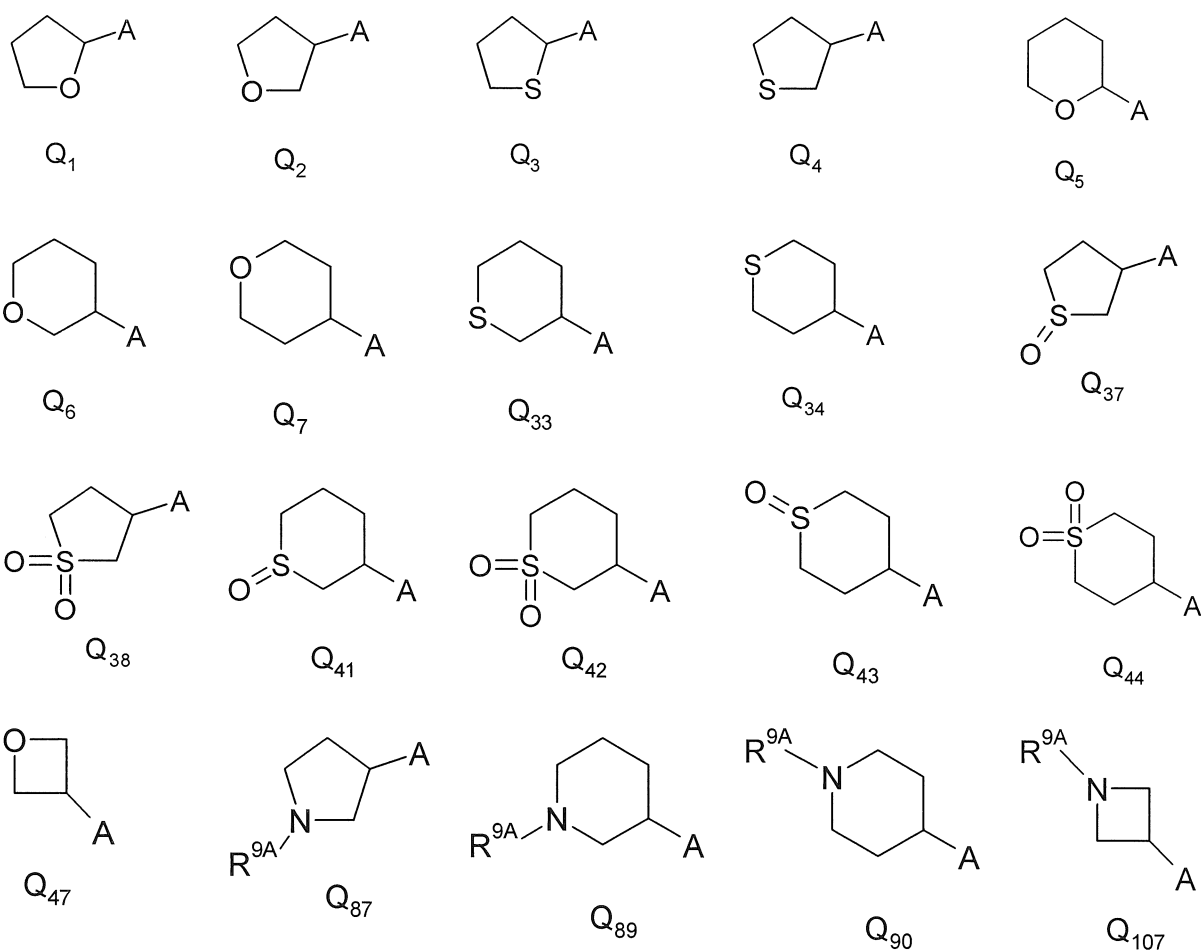
Theo phương án thậm chí còn ưu tiên hơn nữa nêu trên, tốt hơn là Y là CR⁸R⁹ và/hoặc tốt hơn là X² là O.

Theo một phương án ưu tiên (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R⁸ và R⁹ là, độc lập với nhau, hydro hoặc C₁-C₃alkyl (tốt hơn là hydro hoặc C₁-C₂alkyl, như hydro hoặc metyl). Theo phương án này, tốt hơn là, Y là CR⁸R⁹.

Theo phương án ưu tiên khác (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R⁸ là hydro, và R⁹ là C₁-C₃alkylthioC₁-C₃alkyl. Theo phương án này, R⁹ tốt hơn là C₁-C₂alkylthio-CH₂CH₂- hoặc tốt hơn là C₁-C₂alkylthio-CH(Me)CH₂-. Theo phương án này, tốt hơn là, Y là CR⁸R⁹.

Theo phương án ưu tiên khác (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R⁸ là hydro và R⁹ là C₄-C₆cycloalkylmetyl- hoặc C₄-C₆cycloalkylmetyl- được thế bằng một hoặc hai phần tử thế trên vòng mà độc lập là C₁-C₃alkyl (cụ thể là C₁-C₂alkyl) hoặc C₁-C₂floalkyl, và trong đó một gốc CH₂ trên vòng được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₂alkyl), N(C₁-C₂floalkyl), N[C(O)C₁-C₃alkyl], N[C(O)C₁-C₂floalkyl] hoặc N(C₁-C₂alkoxy) (hoặc tốt hơn là được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc N[C(O)C₁-C₃alkyl] hoặc N[C(O)C₁-C₂floalkyl]). Theo phương án này, tốt hơn là, Y là CR⁸R⁹.

Theo phương án ưu tiên này, thì tốt hơn là R⁸ là hydro và R⁹ là heterocyclyl-metyl-, trong đó heterocyclyl là Q, trong đó Q là một trong số các công thức con sau Q₁, Q₂, Q₃, Q₄, Q₅, Q₆, Q₇, Q₃₃, Q₃₄, Q₃₇, Q₃₈, Q₄₁, Q₄₂, Q₄₃, Q₄₄, Q₄₇, Q₈₇, Q₈₉, Q₉₀ hoặc Q₁₀₇ :



trong đó:

A là vị trí gắn vào gốc -metyl-; và

R^{9A} là hydro, C_1 - C_2 alkyl (ví dụ, metyl), C_1 - C_2 floalkyl (ví dụ, C_1 floalkyl), - $C(O)C_1$ - C_3 alkyl (ví dụ, - $C(O)$ metyl), - $C(O)C_1$ - C_2 floalkyl (ví dụ, - $C(O)C_1$ floalkyl) hoặc C_1 - C_2 alkoxy.

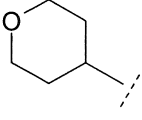
Tốt hơn là, Q là một trong số các công thức con Q_1 , Q_2 , Q_4 , Q_6 , Q_7 , Q_{33} , Q_{34} , Q_{41} , Q_{42} , Q_{43} , Q_{44} , Q_{87} , Q_{89} hoặc Q_{90} . Thậm chí tốt hơn là, Q là một trong số các công thức con Q_2 , Q_6 , Q_7 , Q_{33} , Q_{34} , Q_{41} , Q_{42} , Q_{43} , Q_{44} , Q_{87} , Q_{89} hoặc Q_{90} .

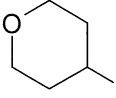
Tốt hơn nữa là, Q là một trong số các công thức con Q_2 , Q_7 , Q_{87} hoặc Q_{90} . Còn tốt hơn nữa là, Q là một trong số các công thức con Q_2 , Q_7 hoặc Q_{90} .

Tốt nhất là, Q là công thức con Q_7 .

Tốt hơn là, R^{9A} là $-C(O)C_1-C_3alkyl$ (ví dụ, $-C(O)methyl$) hoặc $-C(O)C_1-C_2floalkyl$ (ví dụ, $-C(O)C_1floalkyl$).

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R^8 là hydro, và R^9 là tetrahydro-2H-

pyran-4-yl () hoặc (tetrahydro-2H-pyran-4-yl)-methyl-. Theo phương án này, tốt hơn là, Y là CR^8R^9 . Khi R^9 là (tetrahydro-2H-pyran-4-yl)-methyl-, thì R^9 là Q_7 -

methyl- trong đó Q_7 là  A trong đó A là vị trí gắn vào gốc -methyl-.

Theo phương án ưu tiên khác (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), R^8 là hydro và R^9 là Het hoặc Het- CH_2 - như được định nghĩa ở đây. Theo phương án này, tốt hơn là, R^8 là hydro và R^9 là Het như được định nghĩa ở đây. Theo phương án này, tốt hơn là, Y là CR^8R^9 .

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, Het là heteroaryl (cụ thể là heteroaryl vòng đơn), được gắn ở cacbon trên vòng, mà tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3 (cụ thể là 1 hoặc 2, ví dụ, 1) các phần tử thế ở cacbon trên vòng độc lập là C_1-C_2alkyl , $C_1floalkyl$, $C_1-C_2alkyl-C(O)-$, $C_1floalkyl-C(O)-$, hydroxy (bao gồm chất hỗ biến oxo bất kỳ), etynyl, prop-1-ynyl, $C_1-C_2alkoxy$, $C_1floalkoxy$, flo, clo, brom, xyano hoặc nitro, với điều kiện là any clo, brom, alkoxy hoặc floalkoxy không được thế ở cacbon trên vòng bất kỳ liên kết trực tiếp với nitơ trên vòng của heteroaryl;

và/hoặc, trong trường hợp của vòng heteroaryl 5 cạnh chứa nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng $C=N$, heteroaryl này tùy ý được thế trên nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng $C=N$ bởi một phần tử thế C_1-C_3alkyl , $C_1-C_2floalkyl$, $C_1-C_3alkyl-C(O)-$, $C_1-C_2floalkyl-C(O)-$ hoặc $C_1-C_2alkyl-S(O)_2-$.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, Het là heteroaryl (cụ thể là heteroaryl vòng đơn), được gắn ở cacbon trên vòng, mà tùy ý được thế bằng 1 hoặc 2 (cụ thể là 1) các phần tử thế ở cacbon trên vòng độc lập là C_1 -

C₂alkyl (cụ thể là metyl), C₁floalkyl (cụ thể là CF₃), C₁-C₂alkyl-C(O)- (cụ thể là Me-C(O)-), C₁floalkyl-C(O)-, etynyl, prop-1-ynyl, flo hoặc xyano;

và/hoặc, trong trường hợp của vòng heteroaryl 5 cạnh chứa nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng C=N, heteroaryl này tùy ý được thế trên nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng C=N bởi một phần tử thế C₁-C₂alkyl (ví dụ, metyl), C₁floalkyl, metyl-C(O)- hoặc C₁floalkyl-C(O)-.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, Het là heteroaryl (cụ thể là heteroaryl vòng đơn), được gắn ở cacbon trên vòng, mà tùy ý được thế bằng 1 hoặc 2 (cụ thể là 1) các phần tử thế ở cacbon trên vòng độc lập là C₁-C₂alkyl (cụ thể là metyl), C₁floalkyl (cụ thể là CF₃), flo hoặc xyano;

và/hoặc, trong trường hợp của vòng heteroaryl 5 cạnh chứa nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng C=N, heteroaryl này tùy ý được thế trên nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng C=N bởi một phần tử thế metyl.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, Het là heteroaryl vòng đơn tùy ý được thế, được gắn ở cacbon trên vòng. Như heteroaryl vòng đơn có thể là heteroaryl vòng đơn 5 hoặc 6 cạnh.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, Het là heteroaryl vòng đơn tùy ý được thế, được gắn ở cacbon trên vòng, mà là:

pyridinyl (tốt hơn là pyridin-3-yl hoặc tốt nhất là pyridin-2-yl), pyrazolyl (tốt hơn là pyrazol-5-yl hoặc pyrazol-4-yl, hoặc tốt nhất là pyrazol-3-yl), imidazolyl (tốt hơn là imidazol-2-yl), pyrazinyl, pyrimidinyl (tốt hơn là pyrimidin-4-yl), pyridazinyl (tốt hơn là pyridazin-3-yl), triazolyl (ví dụ, 1,2,3-triazolyl), tetrazol-5-yl, oxazolyl, thiazolyl, isoxazolyl, isothiazolyl hoặc oxadiazolyl; tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó (như muối cộng axit nông hóa dụng của nó).

Thậm chí tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, Het là heteroaryl vòng đơn tùy ý được thế, được gắn ở cacbon trên vòng, mà là:

pyridinyl (tốt hơn là pyridin-3-yl hoặc tốt nhất là pyridin-2-yl), pyrazolyl (tốt hơn là pyrazol-5-yl hoặc pyrazol-4-yl, hoặc tốt nhất là pyrazol-3-yl), imidazolyl (tốt hơn là

imidazol-2-yl), pyrazinyl, pyrimidinyl (tốt hơn là pyrimidin-4-yl), pyridazinyl (tốt hơn là pyridazin-3-yl), triazolyl (ví dụ, 1,2,3-triazolyl), hoặc tetrazol-5-yl; tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó (như muối cộng axit nông hóa dụng của nó).

Còn tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, Het là heteroaryl vòng đơn tùy ý được thế, được gắn ở cacbon trên vòng, mà là:

pyridinyl (tốt hơn là pyridin-3-yl hoặc tốt nhất là pyridin-2-yl), pyrazolyl (tốt hơn là pyrazol-5-yl hoặc pyrazol-4-yl, hoặc tốt nhất là pyrazol-3-yl), imidazolyl (tốt hơn là imidazol-2-yl), pyrazinyl, pyrimidinyl (tốt hơn là pyrimidin-4-yl), hoặc pyridazinyl (tốt hơn là pyridazin-3-yl); tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó (như muối cộng axit nông hóa dụng của nó).

Tốt hơn nữa là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, Het là heteroaryl vòng đơn tùy ý được thế, được gắn ở cacbon trên vòng, mà là:

pyridin-3-yl, pyridin-2-yl, hoặc pyrazolyl (tốt hơn là pyrazol-5-yl hoặc pyrazol-4-yl, hoặc tốt nhất là pyrazol-3-yl); tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó (như muối cộng axit nông hóa dụng của nó).

Tốt nhất là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, Het là heteroaryl vòng đơn tùy ý được thế, được gắn ở cacbon trên vòng, mà là: pyridin-2-yl hoặc pyrazol-3-yl; tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó (như muối cộng axit nông hóa dụng của nó).

Theo phương án đặc biệt ưu tiên (ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế) mà, ở Het, nguyên tử cacbon trên vòng bất kỳ, mà được liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon trên vòng mà là điểm gắn (ví dụ, hoặc tức là điểm gắn vào nguyên tử cacbon trung tâm trong gốc $Y = CR^8R^9$ (đối với Het), hoặc mà là điểm gắn vào gốc $-CH_2-$ (đối với Het- CH_2-), không được thế. Do đó, ví dụ, tốt hơn là, nếu Het là pyridin-2-yl tùy ý được thế (tùy ý có mặt dưới dạng muối nông hóa dụng của nó), thì nguyên tử cacbon trên vòng ở vị trí 3 của vòng này (được tính đối với nguyên tử nito trên vòng của pyridin) không được thế.

Tốt hơn là, ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế, R^{10} , R^{11} , R^{12} và/hoặc R^{13} là, độc lập với nhau, hydro hoặc C_1 - C_2 alkyl (cụ thể là hydro hoặc metyl).

Tốt hơn là, hai, ba hoặc tất cả R^{10} , R^{11} , R^{12} và R^{13} là hydro.

Tốt nhất là, R^{10} , R^{11} , R^{12} và R^{13} là hydro.

Theo phương án đặc biệt ưu tiên của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế):

Y là O hoặc CR^8R^9 (tốt hơn là CR^8R^9); và

R^4 và R^5 cùng là và là $-(CH_2)_{n4}-$ hoặc $-(CH_2)_{n5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n6}-$;

trong đó R^{7a} là C_1 - C_2 alkyl; R^{7b} là hydro hoặc C_1 - C_2 alkyl;

$n4$ là 2 hoặc 3; và

$n5$ và $n6$ độc lập là 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là $n5 + n6$ là 1 hoặc 2.

Theo phương án đặc biệt ưu tiên này, tốt hơn là, Y là O hoặc CR^8R^9 (tốt hơn là CR^8R^9) trong đó R^8 và R^9 là, độc lập với nhau, hydro hoặc C_1 - C_3 alkyl (cụ thể là, C_1 - C_3 alkyl này có thể là C_1 - C_2 alkyl như metyl).

Theo phương án đặc biệt ưu tiên này, thậm chí tốt hơn là Y là O hoặc CH_2 ; hoặc, tốt nhất là, Y là CH_2 .

Theo phương án đặc biệt ưu tiên này, tốt hơn là, R^3 và R^6 , độc lập với nhau, là hydro, C_1 - C_3 alkyl (cụ thể là C_1 - C_2 alkyl như metyl) hoặc C_1 - C_3 alkoxy C_1 - C_3 alkyl (cụ thể là C_1 - C_2 alkoxy C_1 - C_2 alkyl); với điều kiện là không nhiều hơn một (cụ thể là không có) R^3 và R^6 là alkoxyalkyl.

Theo phương án đặc biệt ưu tiên này, thậm chí tốt hơn là, R^3 và R^6 , độc lập với nhau, là hydro hoặc C_1 - C_2 alkyl (tốt hơn là hydro hoặc metyl); và R^4 và R^5 cùng là $-(CH_2)_{n4}-$ trong đó $n4$ là 2 hoặc 3.

Theo phương án đặc biệt ưu tiên của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), hợp chất có công thức (I) là hợp chất được mô tả trong bảng bất kỳ trong số các Bảng 1 đến 25, như được mô tả hoặc minh họa ở đây, tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó. Theo phương án đặc biệt ưu tiên khác của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp

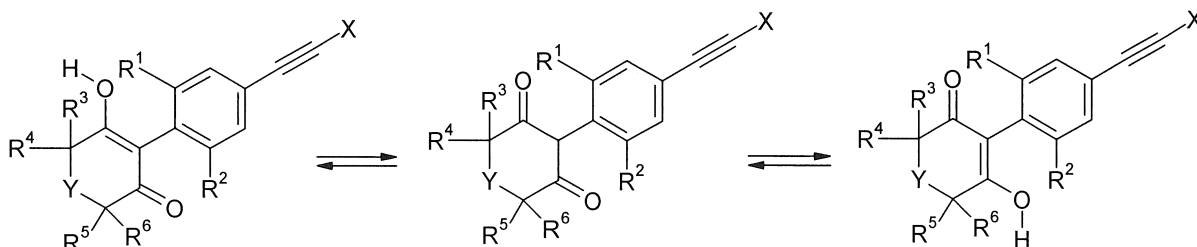
dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), hợp chất có công thức (I) là hợp chất được mô tả trong Bảng 26 hoặc 27, được mô tả và/hoặc minh họa ở đây, tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó. Tốt hơn là (ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), hợp chất có công thức (I) là hợp chất được mô tả trong bảng bất kỳ trong số các Bảng 1, 3, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 hoặc 25 (hoặc theo cách khác trong Bảng 26 hoặc 27), được mô tả và/hoặc minh họa ở đây, tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó. Thậm chí tốt hơn là (ví dụ, theo tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), hợp chất có công thức (I) là hợp chất được mô tả trong bảng bất kỳ trong số các Bảng 1, 3, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16 hoặc 25 (hoặc theo cách khác trong Bảng 26 hoặc 27), được mô tả và/hoặc minh họa ở đây, tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó.

Theo một phương án đặc biệt ưu tiên của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), hợp chất có công thức (I) là hợp chất A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-13, A-14 hoặc A-15, được mô tả và/hoặc minh họa ở đây, tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó. Theo một phương án đặc biệt ưu tiên hơn khác của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), hợp chất có công thức (I) là hợp chất A-16, A-17 hoặc A-18, được mô tả và/hoặc minh họa ở đây, tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó. Theo một phương án đặc biệt ưu tiên hơn khác nữa của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), hợp chất có công thức (I) là hợp chất A-20 (= hợp chất 11.10), A-22 (= hợp chất 1.10), A-25 (= hợp chất 14.23), A-27 (= hợp chất 12,02), A-28 (= hợp chất 12.10), A-30 (= hợp chất 12.15), A-31 (= hợp chất 9,02), A-32 (= hợp chất 9.10), A-33 (= hợp chất 1,02), A-34 (= hợp chất 1.15), A-35 (= hợp chất 5,02), A-36 (= hợp chất 5.10), A-37 (= hợp chất 5.15), A-38 (= hợp chất 11,02), A-39 (= hợp chất 11.15), A-40 (= hợp chất 25.10) hoặc A-41 (= hợp chất 14,06), được mô tả và/hoặc minh họa ở đây, tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó. Theo một phương án đặc biệt ưu tiên hơn khác nữa của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), hợp chất có công thức

(I) là hợp chất A-19, A-21, A-23, A-24, A-26, A-29, P-3, P-4, P-5 hoặc P-7, được mô tả và/hoặc minh họa ở đây, tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó.

Theo một phương án đặc biệt ưu tiên hơn khác nữa của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), hợp chất có công thức (I) là hợp chất A-2, A-3, A-4, A-5, A-8, A-9, A-10, A-12, A-13, A-14, A-15, A-16, A-17 hoặc A-18, được mô tả và/hoặc minh họa ở đây, tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó; hoặc theo cách khác là Hợp chất A-6, được mô tả và/hoặc minh họa ở đây, tùy ý có mặt dưới dạng muối nông hóa dụng của nó. Theo một phương án đặc biệt ưu tiên hơn khác nữa của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), hợp chất có công thức (I) là hợp chất A-20, A-22, A-27, A-28, A-33, A-34, A-35, A-36, A-38, A-39, A-40 hoặc A-41, được mô tả và/hoặc minh họa ở đây, tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó. Theo một phương án đặc biệt ưu tiên hơn khác nữa của sáng chế (mà ví dụ, có thể áp dụng cho tất cả các khía cạnh và/hoặc phương án của sáng chế), hợp chất có công thức (I) là hợp chất A-19, A-21, A-23, A-24, A-26, P-3, P-5 hoặc P-7, được mô tả và/hoặc minh họa ở đây, tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó.

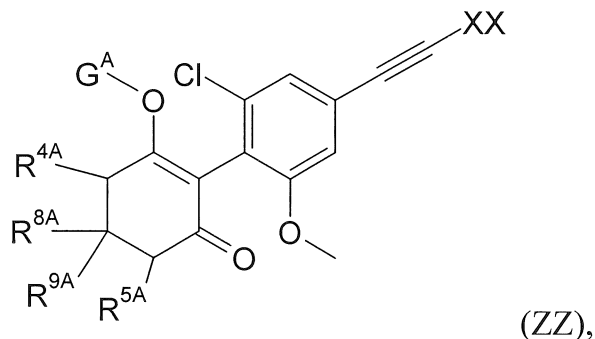
Tùy thuộc vào bản chất của phần tử thế, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 và R^8 , các hợp chất có công thức (I) có thể tồn tại dưới các dạng đồng phân khác nhau. Khi G là hydro, ví dụ, hợp chất có công thức (I) có thể tồn tại dưới các dạng đồng phân khác nhau:



Cũng như vậy, khi các phần tử thế chứa các liên kết đôi, sẽ tồn tại các đồng phân cis- và trans. Sáng chế bao gồm tất cả các chất đồng phân và chất đồng phân và hỗn hợp

của chúng ở tất cả các tỉ lệ. Các chất đồng phân này, cũng vậy, là thuộc phạm vi của các hợp chất có công thức (I) yêu cầu bảo hộ.

Ngoài ra, sáng chế bộc lộ hợp chất có công thức (ZZ):



trong đó:

XX là hydro hoặc etyl; và

R^{8A} là hydro, và R^{9A} là hydro, methyl, C₁-C₂alkylthio-CH₂CH₂-, C₁-C₂alkylthio-CH(Me)CH₂-, tetrahydro-2*H*-pyran-4-yl, (tetrahydro-2*H*-pyran-4-yl)-methyl-, hoặc pyridin-2-yl;

hoặc R^{8A} và R^{9A} là methyl;

hoặc R^{8A} và R^{9A} cùng là -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-; và

R^{4A} và R^{5A} là hydro; hoặc R^{4A} và R^{5A} cùng là -CH₂-CH₂-;

với điều kiện là nếu R^{4A} và R^{5A} cùng là -CH₂-CH₂- thì R^{8A} và R^{9A} là hydro; và

G^A là hydro, kim loại được chấp nhận dùng trong nông nghiệp, hoặc nhóm sulfoni hoặc amoni được chấp nhận dùng trong nông nghiệp; hoặc G là -C(O)-R^{a1} hoặc -C(O)-O-R^{b1};

trong đó R^{a1} là C₁-C₆alkyl, C₂-C₄alkenyl, C₂-C₄alkynyl, C₃-C₆cycloalkyl, C₃-C₆cycloalkyl-methyl-, C₁-C₄alkoxyC₁-C₄alkyl, hoặc phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, methyl, C₁floalkyl, metoxy, C₁floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro;

và R^{b1} là C₁-C₆alkyl, C₂-C₃alkenyl-CH₂-, C₂-C₃alkenyl-CH(Me)-, C₂-C₃alkynyl-CH₂-, C₂-C₃alkynyl-CH(Me)-, C₃-C₆cycloalkyl, C₃-C₆cycloalkyl-methyl-, C₁-

C₄alkoxyC₁-C₄alkyl, hoặc phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, metyl, C₁floalkyl, metoxy, C₁floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro;

và trong đó hợp chất có công thức (ZZ) tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó.

Tốt hơn là, R^{8A} là hydro, và R^{9A} là hydro, C₁-C₂alkylthio-CH(Me)CH₂-, (tetrahydro-2*H*-pyran-4-yl)-metyl-, hoặc pyridin-2-yl;

hoặc R^{8A} và R^{9A} là metyl;

hoặc R^{8A} và R^{9A} cùng là -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-.

Tốt hơn là, R^{8A} là hydro, và R^{9A} là hydro, C₁-C₂alkylthio-CH(Me)CH₂-, hoặc pyridin-2-yl;

hoặc R^{8A} và R^{9A} là metyl;

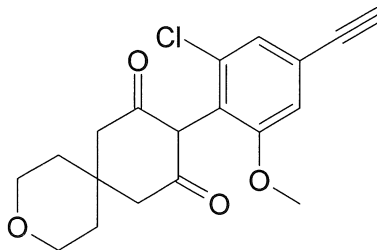
hoặc R^{8A} và R^{9A} cùng là -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-.

Tốt nhất là, R^{8A} và R^{9A} là hydro; hoặc R^{8A} và R^{9A} cùng là -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-.

Tốt hơn là, R^{a1} là C₁-C₆alkyl. Tốt hơn là, R^{b1} là C₁-C₆alkyl.

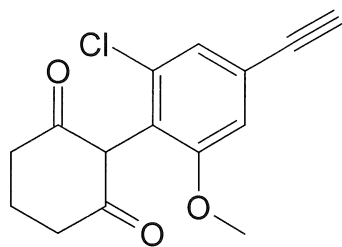
Tốt hơn là, G^A là hydro, kim loại được chấp nhận dùng trong nông nghiệp, hoặc nhóm sulfoni hoặc amoni được chấp nhận dùng trong nông nghiệp. Tốt nhất là, G^A là hydro.

Theo một phương án cụ thể, XX là hydro. Theo một phương án cụ thể khác, XX là etyl.

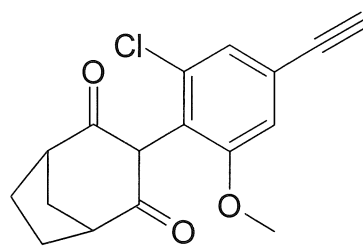


Tốt hơn là, hợp chất có công thức (ZZ) là

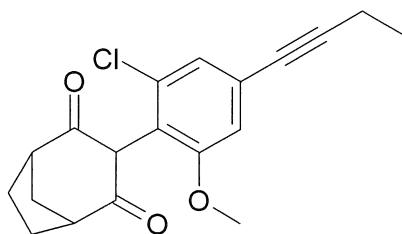
(B-1),



(B-2),



(B-3), or



(B-4),

tùy ý có mặt dưới dạng muối nông hóa dụng của nó.

Theo khía cạnh khác của sáng chế, sáng chế đề xuất phương pháp kiểm soát cỏ dại ở cây trồng có ích, bao gồm việc dùng hợp chất có công thức (ZZ), như được định nghĩa ở đây, hoặc chế phẩm diệt cỏ chứa hợp chất này, cho cây trồng hoặc cho khu vực trồng chúng. Tốt hơn là, cỏ dại là cỏ một lá mầm. Tốt hơn là, cỏ dại một lá mầm bao gồm cỏ dại một lá mầm “mùa ẩm” (khí hậu ẩm), thậm chí tốt hơn là cỏ dại thuộc giống *Brachiaria*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Ottlochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Rottboellia*, *Setaria* và/hoặc *Sorghum*. Tốt hơn là, cây trồng có lợi bao gồm lúa mì, lúa mạch, lúa mạch đen, tiểu hắc mạch, mía, đậu tương, lạc, cây đậu, bông, cây cải dầu, hoa hướng dương, cây lanh, củ cải đường, củ cải đỏ, khoai tây và/hoặc các loại rau hai lá mầm. Phổ biến là, tỉ lệ sử dụng (phổ biến là cho cỏ và/hoặc cho cây trồng có lợi và/hoặc cho khu vực trồng chúng) hợp chất có công thức (ZZ) (mà tùy ý có thể là muối nông hóa dụng của chúng) có thể nằm trong khoảng từ 1 đến 2000g, cụ thể là nằm trong khoảng từ 5 đến 1000g/ha hoặc nằm trong khoảng từ 10 đến 1000 g/ha hoặc nằm trong khoảng từ 10 đến 500g/ha, hợp chất có công thức (ZZ) (được đo dưới dạng hợp chất không phải dạng muối, tức là không bao gồm khối lượng của (các) ion kết hợp của muối). Hợp chất có công thức (ZZ) có thể được dùng (phổ biến là cho cỏ và/hoặc cho cây trồng có lợi và/hoặc cho khu vực trồng chúng) trước và/hoặc sau nảy mầm, nhưng tốt hơn là được dùng sau nảy mầm.

Quy trình điều chế các hợp chất, ví dụ, các hợp chất có công thức (I)

Quy trình điều chế các hợp chất, ví dụ, hợp chất có công thức (I) (mà tùy ý có thể là muối nông được dụng của chúng), được mô tả, và tạo ra các khía cạnh khác của sáng chế.

Hợp chất có công thức I, trong đó G là:

$-C(X^a)-R^a$, $-C(X^b)-X^c-R^b$, $-C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$, $-CH_2-X^f-R^h$; hoặc phenyl- CH_2- hoặc phenyl- $CH(C_1-C_2alkyl)-$ (ở mỗi nhóm phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1-C_2alkyl , $C_1floalkyl$, $C_1-C_2alkoxy$, $C_1floalkoxy$, flo, clo, brom, xyano hoặc nitro), hoặc heteroaryl- CH_2- hoặc heteroaryl- $CH(C_1-C_2alkyl)-$ (ở mỗi nhóm heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1-C_2alkyl , $C_1floalkyl$, $C_1-C_2alkoxy$, $C_1floalkoxy$, flo, clo, brom, xyano hoặc nitro), hoặc phenyl- $C(O)-CH_2-$ (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1-C_2alkyl , $C_1floalkyl$, $C_1-C_2alkoxy$, $C_1floalkoxy$, flo, clo, brom, xyano hoặc nitro); hoặc $C_1-C_6alkoxy-C(O)-CH_2-$, $C_1-C_6alkoxy-C(O)-CH=CH-$, $C_2-C_7alken-1-yl-CH_2-$, $C_2-C_7alken-1-yl-CH(C_1-C_2alkyl)-$, $C_2-C_4floalken-1-yl-CH_2-$, $C_2-C_7alkyn-1-yl-CH_2-$, hoặc $C_2-C_7alkyn-1-yl-CH(C_1-C_2alkyl)-$;

có thể được điều chế bằng cách xử lý hợp chất có công thức (A), là hợp chất có công thức I trong đó G là H,

(a) với chất phản ứng G1-Z, trong đó G1-Z là tác nhân alkyl hóa (trong đó G1 là nhóm hữu cơ theo G trong hợp chất có công thức (I) và mà được liên kết bởi nguyên tử cacbon không phải cacbonyl, không phải thiocarbonyl) như halua hữu cơ (trong đó Z = halogen như clo, brom hoặc iot); trong đó halua hữu cơ này (ví dụ, clorua) có thể phổ biến là alkyl halua được thế (ví dụ, clorua) như clometyl alkyl ete $Cl-CH_2-X^f-R^h$ trong đó X^f là oxy, clometyl alkyl sulfua $Cl-CH_2-X^f-R^h$ trong đó X^f là lưu huỳnh, benzyl halua tùy ý được thế thích hợp (ví dụ, clorua) như $Cl-CH_2$ -[phenyl tùy ý được thế], [phenyl tùy ý được thế]- $C(O)-CH_2$ -[halogen ví dụ, Cl], $C_1-C_6alkoxy-C(O)-CH_2$ -[halogen ví dụ, Cl], $C_1-C_6alkoxy-C(O)-CH=CH$ -[halogen ví dụ, Cl], alkenyl hoặc alkynyl halua thích hợp (ví dụ, clorua) như $C_2-C_7alken-1-yl-CH_2$ -[halogen ví dụ, Cl] hoặc $C_2-C_7alkyn-1-yl-CH_2$ -[halogen ví dụ, Cl], hoặc một halua hữu cơ khác thích hợp để điều chế nhóm G (hoặc G1) được liên kết bởi (cacbon không phải cacbonyl, không phải thiocarbonyl); hoặc

(b) [ví dụ, để điều chế các nhóm G liên kết bởi cacbonyl-cacbon hoặc thiocarbonyl-cacbon] với tác nhân axyl hóa như axit cacboxylic, $\text{HO-C(X}^a\text{)R}^a$, trong đó X^a là oxy, clorua axit, $\text{Cl-C(X}^a\text{)R}^a$, trong đó X^a là oxy, hoặc anhydrit axit, $[\text{R}^a\text{C(X}^a\text{)}]_2\text{O}$, trong đó X^a là oxy, hoặc isoxyanat, $\text{R}^c\text{N=C=O}$, hoặc carbamoyl clorua, $\text{Cl-C(X}^d\text{)-N(R}^c\text{)-R}^d$ (trong đó X^d là oxy và với điều kiện là cả R^c hoặc R^d không phải là hydro), hoặc thiocarbamoyl clorua $\text{Cl-(X}^d\text{)-N(R}^c\text{)-R}^d$ (trong đó X^d là lưu huỳnh và với điều kiện là cả R^c hoặc R^d không phải là hydro), hoặc cloroformat, $\text{Cl-C(X}^b\text{)-X}^c\text{-R}^b$ (trong đó X^b và X^c là oxy), hoặc clorothioformat $\text{Cl-C(X}^b\text{)-X}^c\text{-R}^b$ (trong đó X^b là oxy và X^c là lưu huỳnh), hoặc clorodithioformat $\text{Cl-C(X}^b\text{)-X}^c\text{-R}^b$ (trong đó X^b và X^c là lưu huỳnh), hoặc isothioxyanat, $\text{R}^c\text{N=C=S}$; hoặc

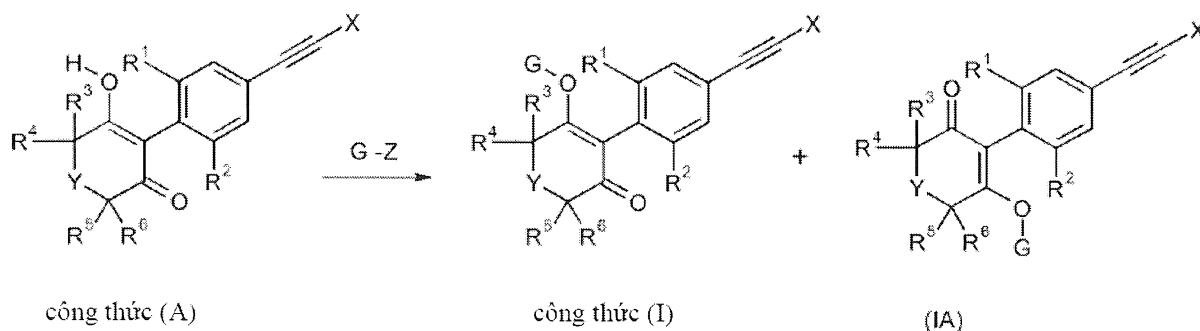
(c) bằng cách xử lý lần lượt bằng cacbon disulfua và tác nhân alkyl hóa; hoặc

(d) bằng tác nhân phosphoryl hóa như phosphoryl clorua, $\text{Cl-P(X}^e\text{)(R}^f\text{)-R}^g$; hoặc

(e) bằng tác nhân sulfonyl hóa như sulfonyl clorua $\text{Cl-SO}_2\text{-R}^e$, tốt hơn là với sự có mặt của ít nhất một đương lượng bazơ.

Nếu các phần tử thế R^4 và R^5 không giống các phần tử thế R^6 và R^7 , các phản ứng này có thể tạo ra, ngoài hợp chất có công thức I, hợp chất thứ hai có công thức (IA).

Sáng chế bao gồm cả hợp chất có công thức (I) và hợp chất có công thức (IA), cùng với các hỗn hợp của các hợp chất này ở tỉ lệ bất kỳ.



Quá trình O-alkyl hóa các 1,3-dion vòng là đã biết; các phương pháp thích hợp được mô tả, ví dụ, bởi T. Wheeler, US4436666. Các quy trình khác đã được thông báo bởi M. Pizzorno and S. Albonico, Chem. Ind. (London), (1972), 425-426; H. Born *et*

al., J. Chem. Soc., (1953), 1779-1782; M. G. Constantino *et al.*, Synth. Commun., (1992), 22 (19), 2859-2864; Y. Tian *et al.*, Synth. Commun., (1997), 27 (9), 1577-1582; S. Chandra Roy *et al.*, Chem. Letters, (2006), 35 (1), 16-17; P. K. Zubaidha *et al.*, Tetrahedron Lett., (2004), 45, 7187-7188.

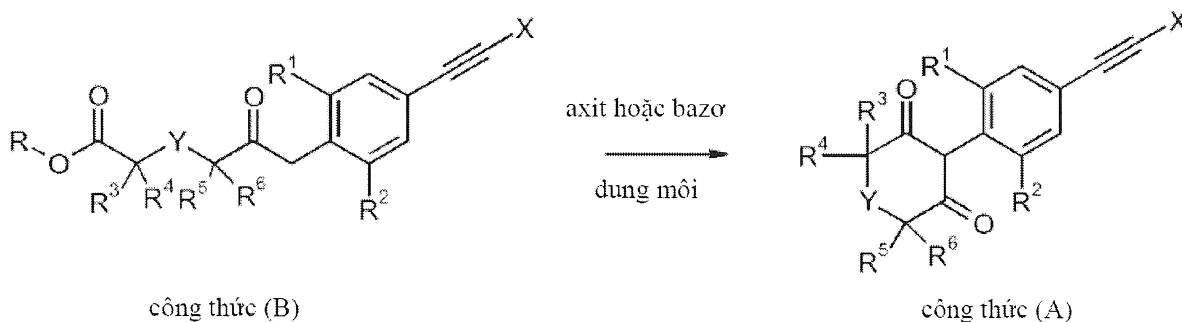
Quá trình O-alkyl hóa các 1,3-dion vòng này có thể được thực hiện ví dụ, bằng các quy trình tương tự với các quy trình được mô tả, ví dụ, bởi R. Haines, US4175135, và bởi T. Wheeler, US4422870, US4659372 và US4436666. Phổ biến là các dion có công thức (A) có thể được xử lý bằng tác nhân axyl hóa tốt hơn là với sự có mặt của ít nhất một đương lượng bazơ thích hợp, và tùy ý với sự có mặt của dung môi thích hợp. Bazơ này có thể là bazơ vô cơ, như cacbonat hoặc hydroxit kim loại kiềm, hoặc hydrua kim loại, hoặc bazơ hữu cơ như amin bậc ba hoặc alkoxit kim loại. Ví dụ về các bazơ vô cơ thích hợp bao gồm natri cacbonat, natri hoặc kali hydroxit, natri hydrua, và các bazơ hữu cơ thích hợp bao gồm trialkylamin, như trimetylamin và trietylamin, pyridin hoặc bazơ amin khác như 1,4-diazobicyclo[2.2.2]-octan và 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en. Các bazơ ưu tiên bao gồm trietylamin và pyridin. Các dung môi thích hợp cho phản ứng này được lựa chọn để tương hợp với các chất phản ứng và bao gồm các ete như tetrahydrofuran và 1,2-dimethoxyetan và dung môi được halogen hóa như diclometan và clorofom. Một số bazơ, như pyridin và trietylamin, có thể được dùng thành công làm cả bazơ và dung môi. Đối với các trường hợp mà tác nhân axyl hóa là axit cacboxylic, quá trình axyl hóa tốt hơn là được thực hiện với sự có mặt của tác nhân nổi đã biết như 2-clo-1-metylpyridin iodua, *N,N'*-dicyclohexylcacbodiimit, 1-(3-dimetylaminopropyl)-3-etylcacbodiimit và *N,N'*-cacbodiimidazol, và tùy ý với sự có mặt của bazơ như trietylamin hoặc pyridin trong dung môi thích hợp như tetrahydrofuran, diclometan hoặc axetonitril. Các quy trình thích hợp được mô tả, ví dụ, bởi W. Zhang and G. Pugh, Tetrahedron Lett., (1999), 40 (43), 7595-7598; T. Isobe and T. Ishikawa, J. Org. Chem., (1999), 64 (19), 6984-6988 và K. Nicolaou, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, C. Mathison, J. Am. Chem. Soc., (2005), 127(24), 8872-8888.

Quá trình phosphoryl hóa các 1,3-dion vòng có thể được thực hiện ví dụ, nhờ sử dụng phosphoryl halua hoặc thiophosphoryl halua và bazơ ví dụ, bởi các quy trình tương tự với các quy trình được mô tả bởi L. Hodakowski, US4409153.

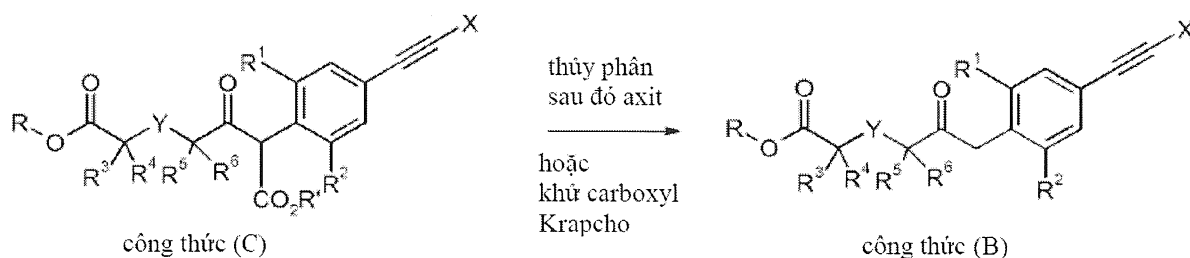
Quá trình sulfonyl hóa hợp chất có công thức (A) có thể được hoàn thành ví dụ, bằng cách sử dụng alkyl hoặc aryl sulfonyl halua, tốt hơn là với sự có mặt của ít nhất một đương lượng bazơ, ví dụ bởi quy trình của C. Kowalski and K. Fields, J. Org. Chem., (1981), 46, 197-201.

Các hợp chất có công thức (A), trong đó Y là S(O) hoặc S(O)₂ có thể được điều chế từ các hợp chất có công thức (A) trong đó Y là S bằng quá trình oxy hóa, ví dụ, theo quy trình tương tự với quy trình của E. Fehnel and A. Paul, J. Am. Chem. Soc., (1955), 77, 4241-4244.

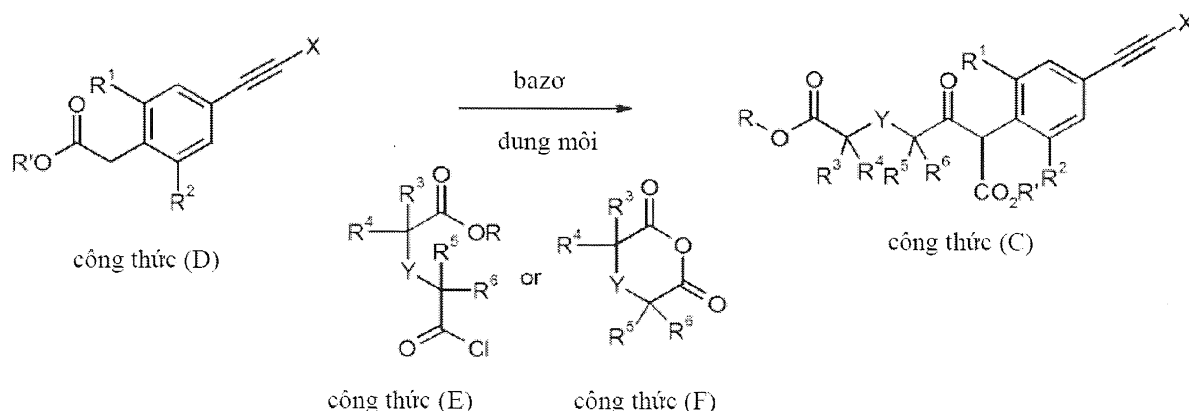
Hợp chất có công thức (A), trong đó Y là O, S, C(O) hoặc CR⁸R⁹ có thể được điều chế qua quá trình vòng hóa hợp chất có công thức (B), tốt hơn là với sự có mặt của axit hoặc bazơ, và tùy ý với sự có mặt của dung môi thích hợp, ví dụ, bởi các phương pháp tương tự được mô tả bởi T. Wheeler, US4209532. Các hợp chất có công thức (B) có thể được thiết kế đặc biệt làm các chất trung gian trong quá trình tổng hợp các hợp chất có công thức I. Các hợp chất có công thức (B) trong đó R là hydro hoặc C₁-C₄alkyl, (đặc biệt là methyl, ethyl và *tert*-butyl) có thể được tạo vòng trong các điều kiện axit, tốt hơn là với sự có mặt của axit mạnh như axit sulfuric, axit polyphosphoric hoặc chất phản ứng Eaton, tùy ý với sự có mặt của dung môi thích hợp như axit axetic, toluen hoặc diclometan. Hợp chất có công thức (B) trong đó R là alkyl (tốt hơn là methyl hoặc ethyl) cũng có thể được tạo vòng trong các điều kiện bazơ với sự có mặt của ít nhất một đương lượng bazơ mạnh trong dung môi như tetrahydrofuran, toluen, dimethylsulfoxit hoặc *N,N*-dimetylformamit. Các bazơ thích hợp bao gồm kali *tert*-butoxit, lithi diisopropylamit, natri bis(trimetylsilyl)amit hoặc natri hydrua. Hợp chất có công thức (B), trong đó R là alkyl, có thể được tạo ra từ hợp chất có công thức (B), trong đó R là H, bằng quá trình este hóa trong các điều kiện đã biết (ví dụ bằng cách xử lý bằng rượu, R-OH, với sự có mặt của chất xúc tác axit).



Hợp chất có công thức (B), trong đó R là H có thể được điều chế bằng cách thủy phân hợp chất có công thức (C) trong đó R là H hoặc alkyl và R' là alkyl (tốt hơn là methyl hoặc ethyl), tiếp theo bằng quá trình axit hóa hỗn hợp phản ứng để thực hiện quá trình khử cacboxyl hóa, ví dụ, bằng các quy trình tương tự như các quy trình được mô tả bởi, ví dụ, T. Wheeler, US4209532. Theo cách khác, hợp chất có công thức (B), trong đó R là alkyl hoặc H có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (C), trong đó R' là alkyl (tốt hơn là methyl), thông qua quá trình khử cacboxyl hóa Krapcho, ví dụ, trong các điều kiện đã biết nhờ sử dụng các chất phản ứng đã biết (xem ví dụ G. Quallich, P. Morrissey, Synthesis, (1993), (1), 51-53).



Hợp chất có công thức (C) trong đó R là alkyl có thể được điều chế bằng cách xử lý hợp chất có công thức (D) bằng clorua axit cacboxylic thích hợp có công thức (E) trong đó R là alkyl trong các điều kiện bazơ. Các bazơ thích hợp bao gồm kali *tert*-butoxit, natri bis(trimethyl-silyl)amit và lithi diisopropylamit và phản ứng này tốt hơn là được tiến hành trong dung môi thích hợp (như tetrahydrofuran hoặc toluen) ở nhiệt độ giữa -78 °C và 30 °C. Trong các điều kiện tương tự, hợp chất có công thức (C), trong đó R là H, có thể được điều chế từ anhydrua thích hợp có công thức (F).

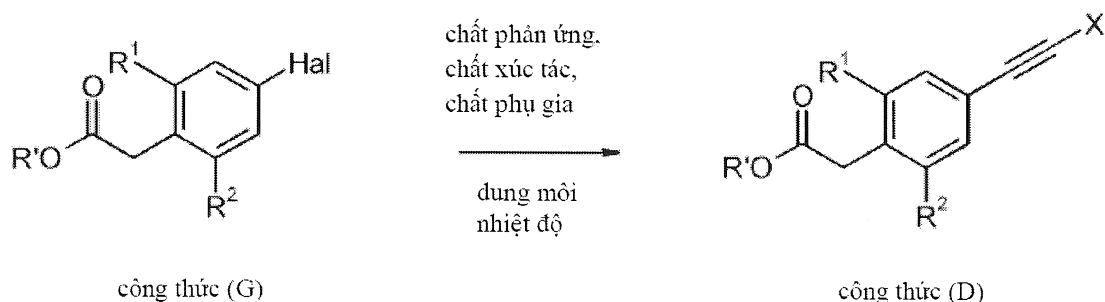


Các hợp chất có công thức (E) và công thức (F) đã được biết (xem, ví dụ T. Terasawa and T. Okada, *J. Org. Chem.*, (1977), 42 (7), 1163-1169; G. Bennett, W. Houlihan, R. Mason; R. Engstrom, *J. Med. Chem.*, (1976), 19 (5), 709-14; L. J. J. Hronowski, Lucjan W. A. Szarek, *Canadian Journal of Chemistry* (1988), 66(1), 61-70; S. F. Birch, V. E. Gripp, D. T. McAllan, W. S. Nathan, *Journal of the Chemical Society* (1952), 1363-8; S. Kitamura, T. D. Aicher, Gonzales, Steve; Y. Le Huerou, S. A. Pratt, Y. Nakada, WO 2008011130; O. Jentzer, M. Guglieri, WO 2009092795), hoặc có thể được tạo ra bằng các phương pháp tương tự từ các vật liệu ban đầu có sẵn trên thị trường.

Các hợp chất có công thức (D), trong đó X là metyl và R' là C₁-C₄alkyl, có thể được điều chế bằng cách cho các hợp chất có công thức (G) phản ứng với propyn với sự có mặt của chất xúc tác thích hợp, tùy ý chất phụ gia thích hợp, tùy ý trong dung môi thích hợp ở nhiệt độ thích hợp.

Các chất xúc tác thích hợp bao gồm các muối kim loại chuyển tiếp hoặc các phức của các muối kim loại chuyển tiếp (ví dụ paladi axetat, bis(triphenylphosphin) paladi(II) diclorua, tetrakis(triphenylphosphin)paladi(0), bis(triphenylphosphin) niken(II) diclorua và tris(axetylaxetonato) sắt(III)), với lượng phổ biến là 0,001 đến 25% so với hợp chất có công thức (G). Các chất phụ gia thích hợp bao gồm các muối đồng (ví dụ đồng (I) iodua với lượng phổ biến là 0,001 đến 50% so với hợp chất có công thức (G)), và các muối tetraalkyl amoni. Các bazơ thích hợp bao gồm dietylamin, trietylamin, piperidin và pyrrolidin, và các dung môi thích hợp bao gồm 1,4-dioxan, *N,N*-dimetylaxetamid hoặc *N,N*-dimetylformamid. Tốt hơn là phản ứng này được tiến hành nhờ sử dụng 0,05 đến 10% bis(triphenylphosphin) paladi(II) diclorua (so với hợp chất có công thức (G)), 0,05 đến 10% triphenylphosphin (so với hợp chất có công thức (G)), 0,05 đến 25% đồng(I) iodua (so với hợp chất có công thức (G)), 5 đến 200% tetrabutyl amoni iodua (so với hợp chất có công thức (G)), trietylamin và *N,N*-dimetylformamid ở nhiệt độ giữa 25°C đến 150°C. Phản ứng như vậy là ví dụ của phản ứng ghép nối Sonogashira và các phản ứng tương tự được biết trong tài liệu (xem ví dụ F. Labrie, S. Gauthier, J. Cloutier, J. Mailhot, S. Potvin, S. Dion, J-Y. Sanceau, WO 2008124922; M. S. Viciu, S. P. Nolan, *Modern Arylation Methods* (2009), 183-220; R. Chinchilla, C. Najera, *Chemical Reviews* (2007), 107(3), 874-922; I. P. Beletskaya, G. V. Latyshev, A. V. Tsvetkov, N. V. Lukashev, *Tetrahedron Letters* (2003), 44(27),

5011-5013 và J. Mao, G. Xie, M. Wu, J. Guo, S. Ji, *Advanced Synthesis & Catalysis* (2008), 350(16), 2477-2482). Theo cách khác, hợp chất có công thức (D) có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (G) bởi phản ứng với chất phản ứng chuyển nhóm propynyl như 1-propynyllithi, 1-propynylmagie bromua, 1-propynylmagie clorua, 1-propynylmagie iodia, 1-propynylzinc clorua, 1-propynylzinc bromua, 1-propynylzinc iodia, tributylpropynylstanan, axit 1-propyn-1-boronic (hoặc ester của nó), axit 2-butynoic hoặc 1-(trimetylsilyl)propyn, bởi hệ xúc tác kim loại chuyển tiếp trong các điều kiện thích hợp (xem ví dụ P. Wessig, G. Mueller, C. Pick, A. Matthes, *Synthesis* (2007), (3), 464-477; J. H. Chaplin, G. S. Gill, D. W. Grobelny, B. L. Flynn, G. Kremmidiotis, WO07087684; A. Akao, T. Tsuritani, S. Kii, K. Sato, N. Nonoyama, T. Mase, N. Yasuda, *Synlett* (2007), (1), 31-36. A. Coelho Coton, E. Sotelo Perez, F. Guitian Rivera, A. Gil Gonzalez, WO 2011048247; C. H. Oh, S. H. Jung, *Tetrahedron Letters* (2000), 41(44), 8513-8516; D. Zhao, C. Gao, X. Su, Y. He, J. You, Y. Xue, *Chemical Communications* (2010), 46(47), 9049-9051; C. Yang, S. P. Nolan, *Organometallics* (2002), 21(6), 1020-1022). Trong một tập hợp điều kiện ưu tiên khác, hợp chất có công thức (G) được cho phản ứng với 1-propynylmagie bromua với sự có mặt của 0,05 đến 10% bis(triphenylphosphin) paladi(II) diclorua (so với hợp chất có công thức (G)), trong tetrahydrofuran ở nhiệt độ giữa 25°C và 100°C, như được mô tả bởi J. H. Chaplin, G. S. Gill, D. W. Grobelny, B. L. Flynn, G. Kremmidiotis, WO 07087684. Các hợp chất có công thức (G) được biết, hoặc có thể được điều chế bằng các phương pháp đã biết nhờ sử dụng các chất phản ứng đã biết.



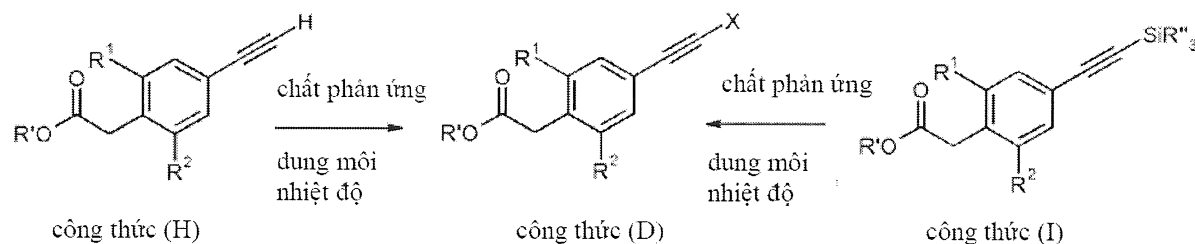
Các hợp chất có công thức (D), trong đó X là clo và R' là C₁-C₄alkyl, có thể được điều chế từ các hợp chất có công thức (H) hoặc các hợp chất có công thức (I). Theo một phương pháp, hợp chất có công thức (H) được khử proton trước bằng chất nền như butyllithi, natri hydrua, lithidiisopropylamit hoặc etylmagie bromua, sau đó

phản ứng với nguồn clo như N-*clo* succinimit, clo hoặc cacbon tetraclohua. Nguồn clo cụ thể được chọn để tạo ra clo-axetylen yêu cầu. Các phản ứng và điều kiện tương tự được thông báo trong tài liệu (xem ví dụ M. Tajbakhsh, S. Habibzadeh, Letters in Organic Chemistry (2007), 4(7), 512-514; D. Sud, T. J. Wigglesworth, N. R. Branda, Angewandte Chemie, International Edition (2007), 46(42), 8017-8019; M. A. P. Martins, D. J. Emmerich, C. M. P. Pereira, W. Cunico, M. Rossato, N. Zanatta, H. G. Bonacorso, Tetrahedron Letters (2004), 45(25), 4935-4938; A. Poloukhine, V. Rassadin, A. Kuzmin, V. V. Popik, Journal of Organic Chemistry (2010), 75(17), 5953-5962; C. R. Hickenboth, J. D. Rule, J. S. Moore, Tetrahedron (2008), 64(36), 8435-8448; F. H. M. Graichen, A. C. Warden, S. Kyi, M. S. O'Shea, Australian Journal of Chemistry (2010), 63(4), 719-722; và M. L. Narayana, M. L. N. Rao, M. Periasamy, Synthetic Communications (1995), 25(15), 2295-9).

Theo một phương pháp khác, hợp chất có công thức (D), trong đó X là clo và R' là C₁-C₄alkyl, có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (H) bằng cách xử lý bằng hỗn hợp chất phản ứng mà được biết là đẩy mạnh quá trình clo hóa, như kali cacbonat, tetrabutylamoni bromua và cacbon tetraclohua (xem ví dụ T. Matsuda, S. Kadowaki, Y. Yamaguchi, M. Murakami, Chemical Communications (2008), (24), 2744-2746), pyridin và clo (xem ví dụ R. B. Gutsulyak, V. N. Britsuk, L. A. Kostrikina, Y. Serguchev, Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal (1993), 59(10), 1062-7), bạc nitrat và N-*clo*succinimit, N-*clo* succinimit và hexametylphosphoramit (xem ví dụ G. Pangon, J. L. Philippe, P. Cadiot, Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques (1973), 277(18), 879-81), và/hoặc axit perchloric và axit axetic (xem ví dụ J. P. Montheard, M. Camps, M. Chatzopoulos, M. O. A. Yahia, R. Guilluy, D. Deruaz, Journal of Chemical Research, Synopses (1983), (9), 224-5). Các điều kiện được chọn để tạo ra clo-axetylen yêu cầu. Nếu X là clo, các điều kiện ưu tiên bao gồm cho hợp chất có công thức (H) phản ứng với 1 đến 5 đương lượng N-*clo* succinimit và 0,05-50% bạc axetat (so với hợp chất có công thức (H)) trong axeton ở nhiệt độ từ 25°C đến 100°C.

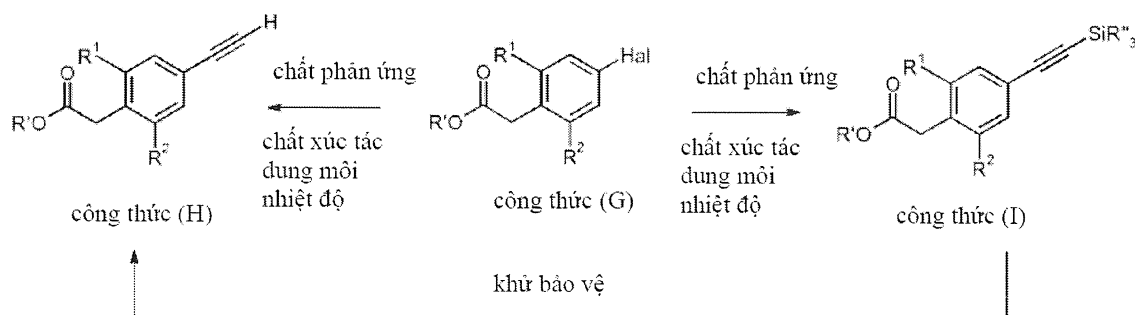
Các hợp chất có công thức (I), trong đó R' là C₁-C₄alkyl và R'' là C₁-C₄alkyl, cũng có thể được chuyển hóa trực tiếp thành các hợp chất có công thức (D), ví dụ, bằng cách xử lý bằng clorua isoxyanuric hoặc N-*clo* succinimit và bạc nitrat (xem ví

dự M. H. Vilhelmsen, A. S. Andersson, M B. Nielsen, Synthesis (2009), (9), 1469-1472).

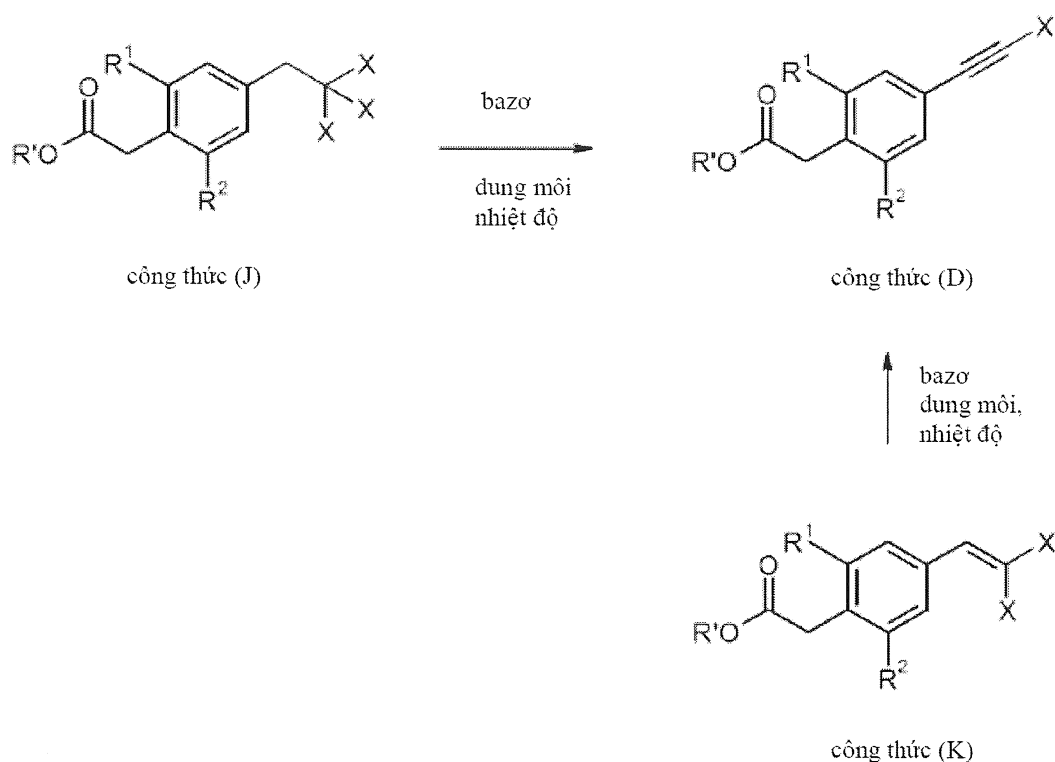


Hợp chất có công thức (I), trong đó R' là C₁-C₄alkyl và R'' là C₁-C₄alkyl, có thể được điều chế bằng cách cho hợp chất có công thức G phản ứng với trialkylsilylaxetylen, trong các điều kiện tương tự, được mô tả trước đây để chuyển hóa hợp chất có công thức (G) thành hợp chất có công thức (I) (trong đó X là metyl).

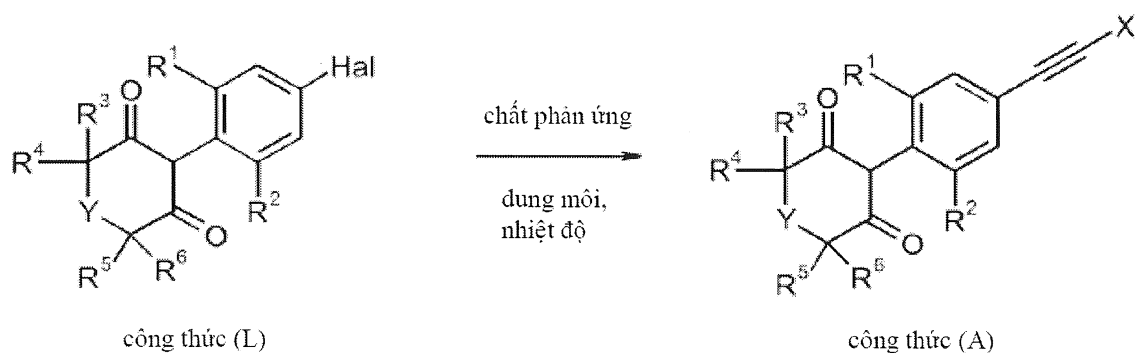
Hợp chất có công thức (H) có thể được điều chế bằng cách khử bảo vệ hợp chất có công thức (I), ví dụ, trong các điều kiện đã biết, hoặc bằng cách cho hợp chất có công thức (G) phản ứng với chất phản ứng chuyển nhóm etynyl như tributylstanylaxetylen, phức lithi axetylit etylendiamin, etynylzinc bromua hoặc etynylmagie clorua với sự có mặt của hệ xúc tác thích hợp, ví dụ, trong các điều kiện tương tự với các điều kiện được mô tả trước đây (xem ví dụ C. Fischer, J. Methot, H. Zhou, A. J. Schell, B. Munoz, A. A. Rivkin, S. P. Ahearn, S. Chichetti, R. N. Maccoss, S. D. Kattar, M. Christopher, C. Li, A. Rosenau, W. C. Brown, WO 2010071741; M. Behler, A. Eluntlaut, C. Ferman, A. Chapuf, CN 101195641; G. Wang, G. Zhu, E. Negishi, Journal of Organometallic Chemistry (2007), 692(21), 4731-4736 và E. Negishi, M. Kotoru, C. Xu, Journal of Organic Chemistry (1997), 62(25), 8957-8960).



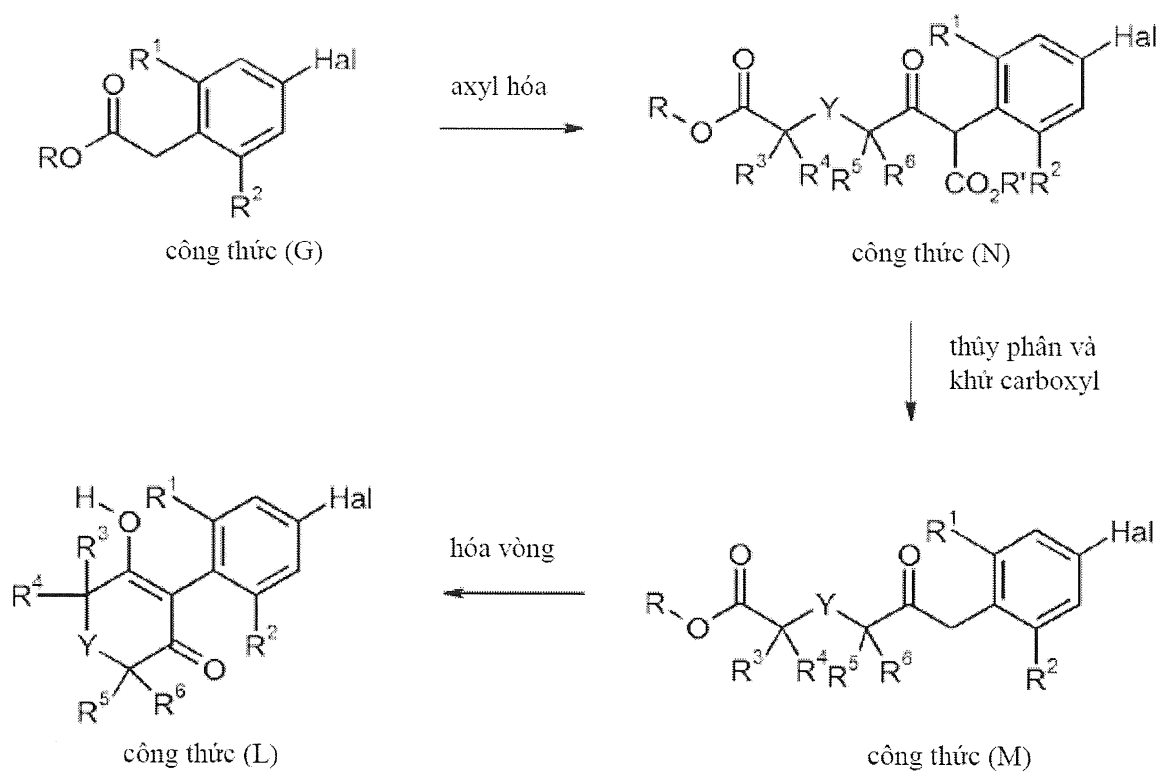
Theo phương pháp khác, hợp chất có công thức (D) (trong đó X là clo) có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (J) hoặc hợp chất có công thức (K), bằng cách xử lý bằng bazơ thích hợp, trong dung môi thích hợp, ở nhiệt độ thích hợp. Hợp chất có công thức (J) có thể được chuyển hóa thành hợp chất có công thức (D) trong các điều kiện tương tự với các điều kiện được mô tả trong tài liệu, ví dụ xử lý nhờ sử dụng kali *tert*-butoxit trong *tert*-butanol ở nhiệt độ từ 25°C đến 150°C, hoặc lithi 2,2,6,6-*tetrametyl*piperidin trong tetrahydrofuran ở nhiệt độ từ -25°C đến 50°C (xem ví dụ E. Bartmann, R. Hittich, H. Plach, U. Finkenzeller, US5188759 và Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry, 1978, vol. 16, 1051-1054). Hợp chất có công thức (K) cũng có thể được chuyển hóa thành hợp chất có công thức (D) trong các điều kiện tương tự với các điều kiện được mô tả trong tài liệu, ví dụ bằng cách xử lý bằng xesi cacbonat trong *N,N*-dimetylformamit ở nhiệt độ từ 25°C đến 150°C, natri *tert*-butoxit trong toluen ở nhiệt độ từ 25°C đến 150°C, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-en trong dimetylsulfoxit ở nhiệt độ từ 0°C đến 50°C, hoặc kali *tert*-butoxit trong tetrahydrofuran ở nhiệt độ giữa -78°C và 25°C (xem ví dụ B. C. G. Soederberg, S. P. Gorugantula, C. R. Howerton, J. L. Petersen, S. W. Dantale, Tetrahedron (2009), 65(36), 7357-7363; S-C. Lo, R. E. Harding, E. Brightman, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, Journal of Materials Chemistry (2009). 19(20), 3213-3227; S. Wang, T. Kohn, Z. Fu, X. Y. Jiao, S. Lai, M. Schmitt, Tetrahedron Letters (2008), 49(51), 7284-7286 và M. L. G. Borst, R. E. Buló, D. J. Gibney, Y. Alem, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, Journal of the American Chemical Society (2005), 127(48), 16985-16999). Các hợp chất có công thức (J) và (K) (trong đó X là clo) có thể được điều chế từ các hợp chất đã biết nhờ sử dụng các phương pháp và chất phản ứng đã biết.



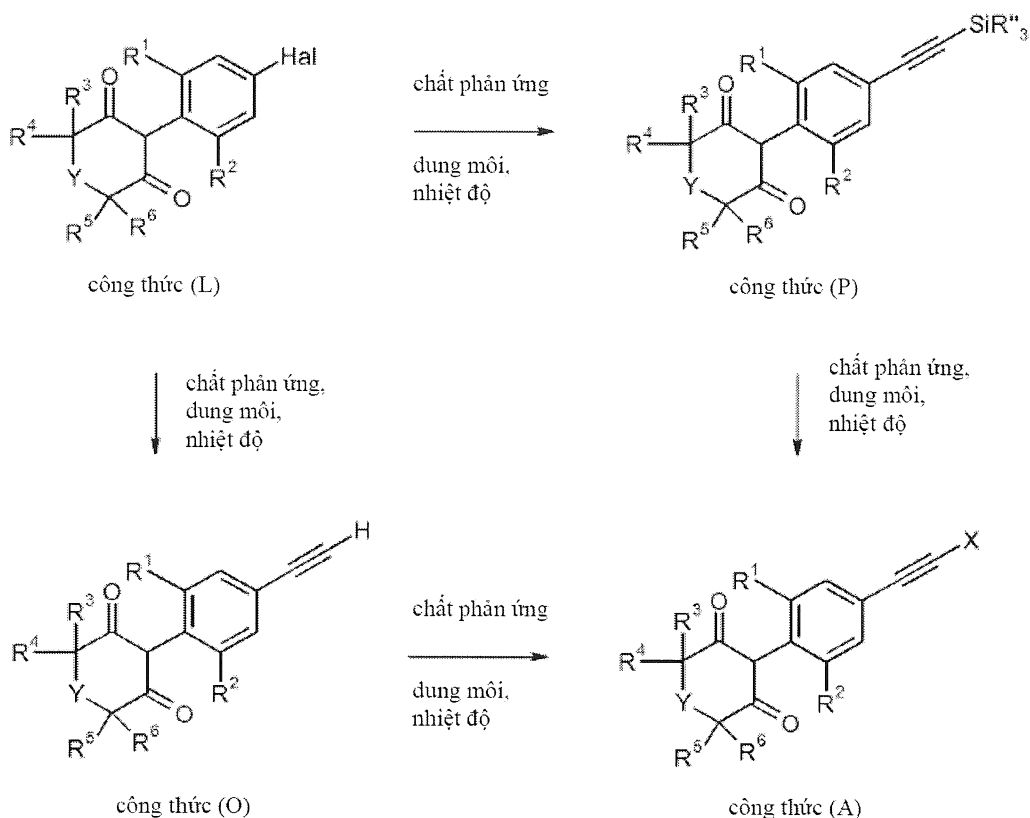
Theo phương pháp khác hợp chất có công thức (A), trong đó X là metyl, có thể được điều chế trực tiếp từ hợp chất có công thức (L), trong các điều kiện tương tự, được mô tả trước đây để chuyển hóa hợp chất có công thức (G) thành hợp chất có công thức (D).



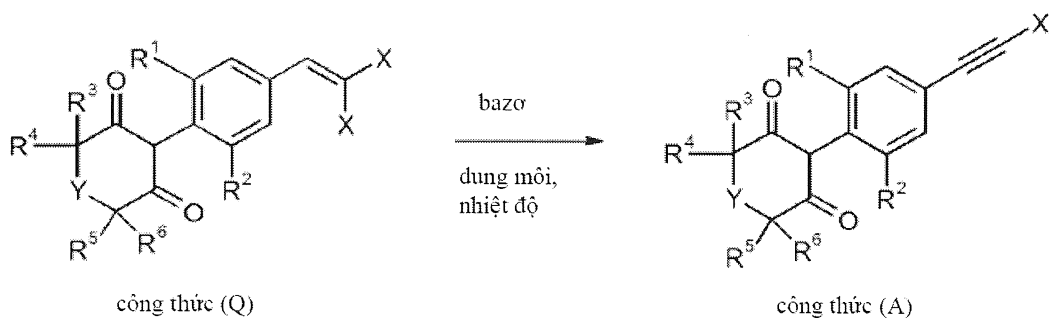
Hợp chất có công thức (L) có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (G) nhờ sử dụng các quy trình tương tự với các quy trình được nêu trước đây.



Hợp chất có công thức (A), trong đó X là clo, có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (L), qua hợp chất có công thức (O) hoặc hợp chất có công thức (P) (trong đó R'' là C₁-C₄alkyl), ví dụ, trong các điều kiện tương tự, với các điều kiện được mô tả trước đây.

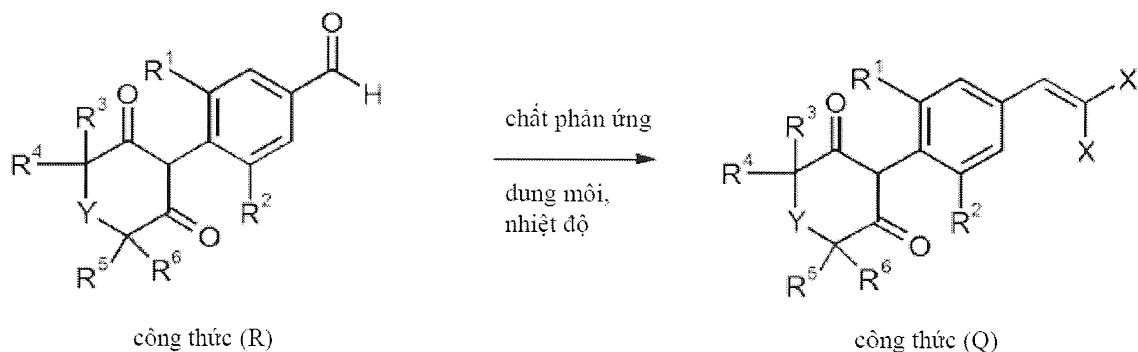


Hợp chất có công thức (A), trong đó X là clo, cũng có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (Q), ví dụ, trong các điều kiện tương tự với các điều kiện được mô tả để chuyển hóa hợp chất có công thức (K) thành hợp chất có công thức (D).

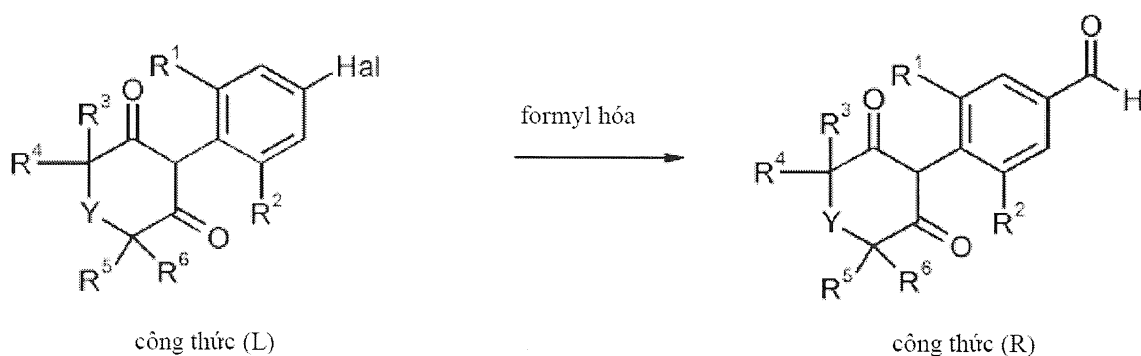


Hợp chất có công thức (Q), trong đó X là clo có thể được điều chế từ aldehyt có công thức (R) bằng cách xử lý bằng triphenylphosphin với sự có mặt của cacbon tetraclorea trong dung môi thích hợp ở nhiệt độ thích hợp. Cacbon tetraclorea được chọn để tạo ra dicloalken yêu cầu, và các phản ứng tương tự được biết trong tài liệu (xem ví dụ A. Poloukhine, V. V. Popik, Journal of the American Chemical Society (2007), 129(40), 12062-12063; L. N. Michaelides, B. Darses, D. J. Dixon, Organic

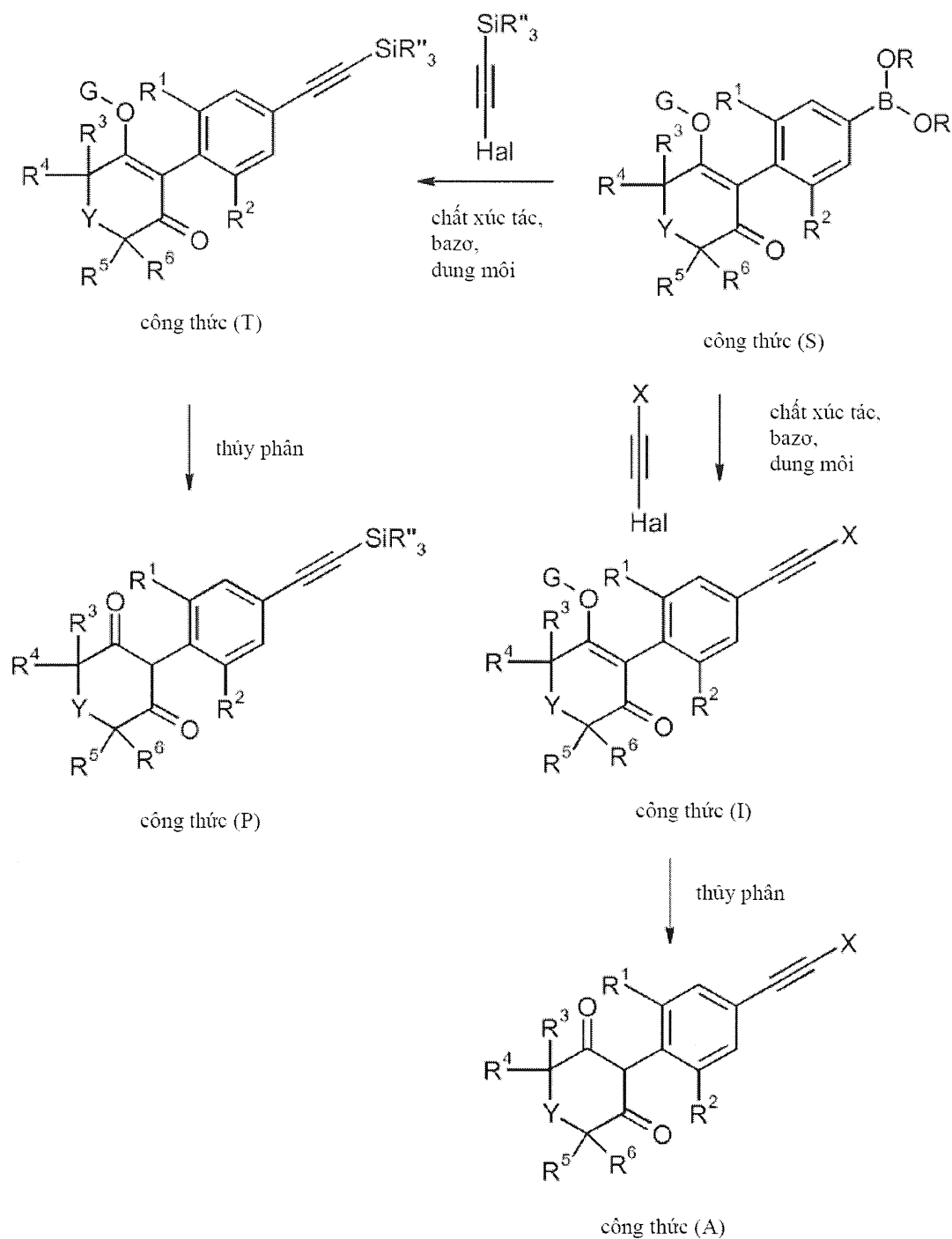
Letters (2011), 13(4), 664-667 và F. Gavina, S. V. Luis, P. Ferrer, A. M. Costero, J. A. Marco, Journal of Chemical Research, Synopses (1986), (9), 330-1).



Hợp chất có công thức (R) có thể được điều chế bằng cách formyl hóa hợp chất có công thức (L) (trong đó Hal là clo, brom hoặc iot, tốt hơn là brom hoặc iot). Các điều kiện thích hợp để tiến hành formyl hóa aryl halogenua là đã biết, và bao gồm, ví dụ như, xử lý aryl halogenua bằng một chất cơ kim thích hợp (như isopropyl magie clorua, *n*-butyllithi, *sec*-butyllithi hoặc *tert*-butyllithi), hoặc bằng cách xử lý với kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ thích hợp (như lithi hoặc magie) trong dung môi thích hợp (như dietyl ete, dimetoxietan hoặc tetrahydrofuran). Các chất aryl kim loại thu được sau đó được phản ứng với chất formyl hóa thích hợp như *N,N*-dimetylformamit hoặc *N*-formylmorpholin. Theo cách khác, hợp chất có công thức (R) có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (L) (trong đó Hal cũng có thể là giả halogen như triflat) bằng cách xử lý bằng tác nhân cacbonyl hóa (như cacbon monoxit) với sự có mặt của hệ xúc tác thích hợp, bazơ, và tác nhân khử (xem ví dụ L. Ashfield and C. Barnard, Org. Process Res. Dev., 11 (1), 39 -43, 2007).

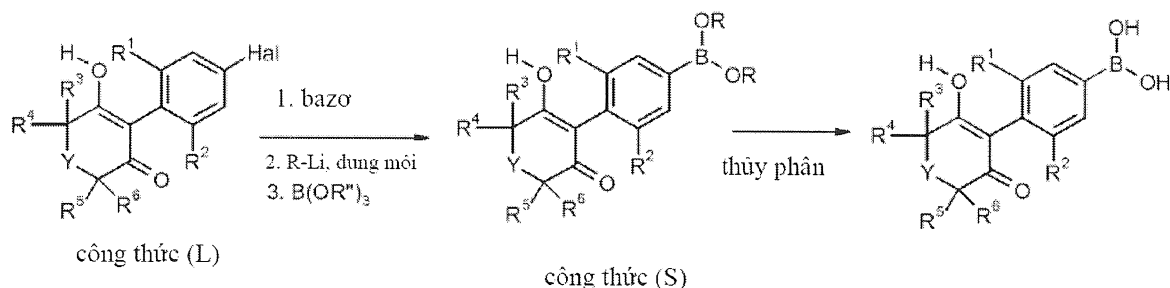


Theo phương pháp khác, hợp chất có công thức I, trong đó X là methyl và G tốt hơn là methyl hoặc ethyl, có thể được điều chế từ axit boronic hoặc este boronic có công thức (S) (như được thể hiện dưới đây) bằng cách xử lý bằng 1-bromo-1-propyn hoặc 1-iodo-1-propyn, tốt hơn là với sự có mặt của hệ xúc tác thích hợp, bazơ thích hợp và/hoặc dung môi thích hợp và/hoặc ở nhiệt độ thích hợp. Các phản ứng tương tự được biết trong tài liệu, và các điều kiện ưu tiên bao gồm việc cho hợp chất có công thức (S) phản ứng với 1-iodo-propyn với sự có mặt của 0,005 đến 25% paladi(II) clorua (so với hợp chất có công thức (S)) và 1-10 đương lượng kali cacbonat, tốt hơn là trong hỗn hợp của toluen, nước và metanol ở nhiệt độ giữa 50°C-150°C, như được mô tả bởi Y. Shi, X. Li, J. Liu, W. Jiang, L. Sun, Tetrahedron Letters (2010), 51(28), 3626-3628. Hợp chất có công thức (T), trong đó G tốt hơn là methyl hoặc ethyl và R'' là C₁-C₄alkyl, có thể được điều chế trong các điều kiện tương tự, nhờ sử dụng 1-bromo-2-(trimetylsilyl)axetylen hoặc 1-iodo-2-(trimetylsilyl)axetylen làm chất liên hợp. Các hợp chất có công thức (A) và (P) có thể được điều chế lần lượt từ các hợp chất có công thức I và (T), bằng cách thủy phân enol etc.

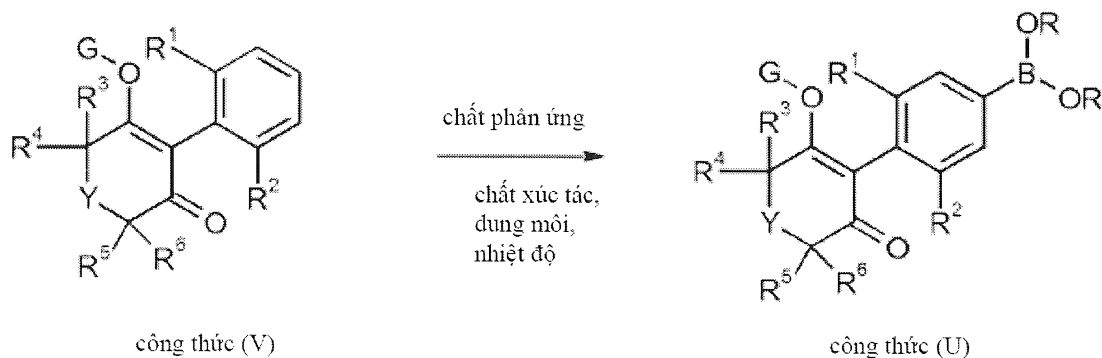


Theo một phương pháp, hợp chất có công thức (S) có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (L) (trong đó Hal tốt hơn là iot hoặc brom), tốt hơn là bằng cách xử lý bằng bazơ thích hợp (như natri hydrua, kali hydrua hoặc isopropylmagie clorua), trong dung môi thích hợp (như tetrahydrofuran hoặc dietyl ete), sau đó là phương pháp hoán đổi kim loại-halogen (tốt hơn là bằng cách xử lý bằng chất phản ứng alkylithi như n-butyllithi, *sec*-butyllithi hoặc *tert*-butyllithi, hoặc chất phản ứng organomagie

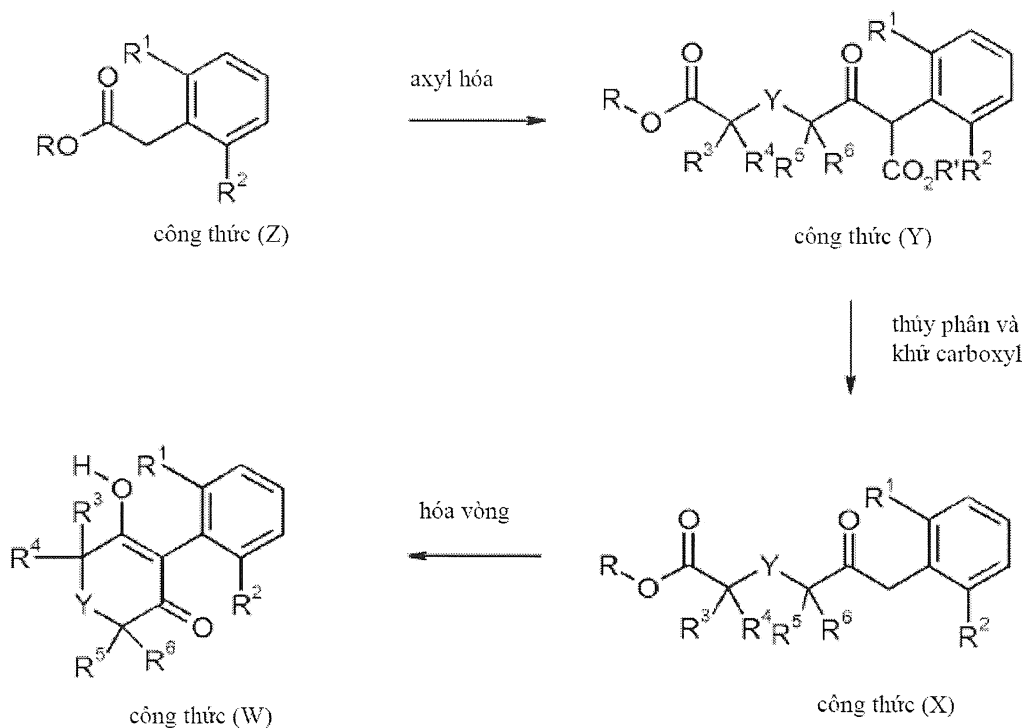
như isopropyl magie clorua) và xử lý tiếp theo bằng trialkylborat, $B(OR'')_3$, (tốt hơn là trimetylborat) để tạo ra este boronat tương ứng có công thức (S).



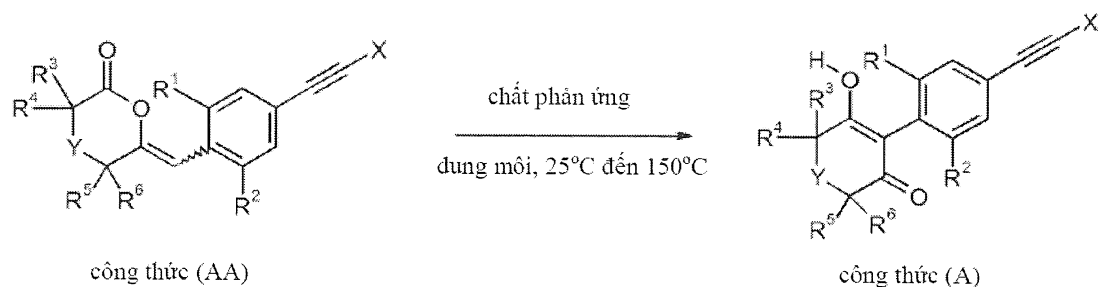
Theo phương pháp khác, hợp chất có công thức (U) có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (V), trong đó G tốt hơn là metyl hoặc etyl, bằng cách boryl hóa C-H bằng tác nhân boryl hóa thích hợp, hệ xúc tác thích hợp, trong dung môi thích hợp ở nhiệt độ thích hợp. Các chất xúc tác thích hợp bao gồm 1,5-xyclooctadien)(metoxy)iridi(I) dime kết hợp với 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl, tác nhân boryl hóa thích hợp bao gồm bis(pinacolato)diboron hoặc pinacol boran, và các dung môi thích hợp bao gồm hexan, octan, tetrahydrofuran và metyl *tert*-butyl ete. Các ví dụ tương tự được biết trong tài liệu (xem ví dụ J. F. Hartwig, Chemical Society Reviews (2011), 40(4), 1992-2002 và T. Ishiyama, N. Miyaura, Pure and Applied Chemistry (2006), 78(7), 1369-1375). Các điều kiện ưu tiên bao gồm xử lý hợp chất có công thức (V) bằng 0,05 đến 10% 1,5-xyclooctadien)(metoxy)iridi(I) dime (so với hợp chất có công thức (V)), 0,05 đến 10% 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl (so với hợp chất có công thức (V)), và 1-2 đương lượng bis(pinacolato)diboron (so với hợp chất có công thức (V)) in metyl *tert*-butyl ete ở nhiệt độ giữa 50°C -150°C, tùy ý trong điều kiện chiếu xạ vi sóng, như được mô tả bởi P. Harrisson, J. Morris, T. B. Marder, P. G. Steel, Organic Letters (2009), 11(16), 3586-3589.



Các hợp chất có công thức (W) có thể được điều chế từ các hợp chất có công thức (X) nhờ sử dụng quy trình tương tự được mô tả ở trên, bắt đầu từ các hợp chất có công thức (Z), là các phương pháp đã biết.



Theo phương pháp khác hợp chất có công thức (A), trong đó X là metyl, có thể được điều chế nhờ quá trình tái sắp xếp hợp chất có công thức (AA), với sự có mặt của chất phản ứng mà đẩy mạnh quá trình tái sắp xếp, như alkoxit kim loại (tốt hơn là với lượng bằng hoặc lớn hơn 100% so với hợp chất có công thức (AA)) hoặc xyanua anion (ví dụ 0,001-25% kali xyanua hoặc 0,001-25% natri xyanua so với hợp chất có công thức (AA)), hoặc xyanohydrin (tốt hơn là 0,001-25% axeton xyanohydrin so với hợp chất có công thức (AA)). Phản ứng này tốt hơn là được thực hiện trong dung môi thích hợp ở nhiệt độ thích hợp (phổ biến là 25-150°C). Tốt hơn là hợp chất có công thức (AA) được xử lý bằng 1-3 đương lượng natri metoxit trong *N,N*-dimetylformamit ở nhiệt độ từ 50°C đến 100°C.

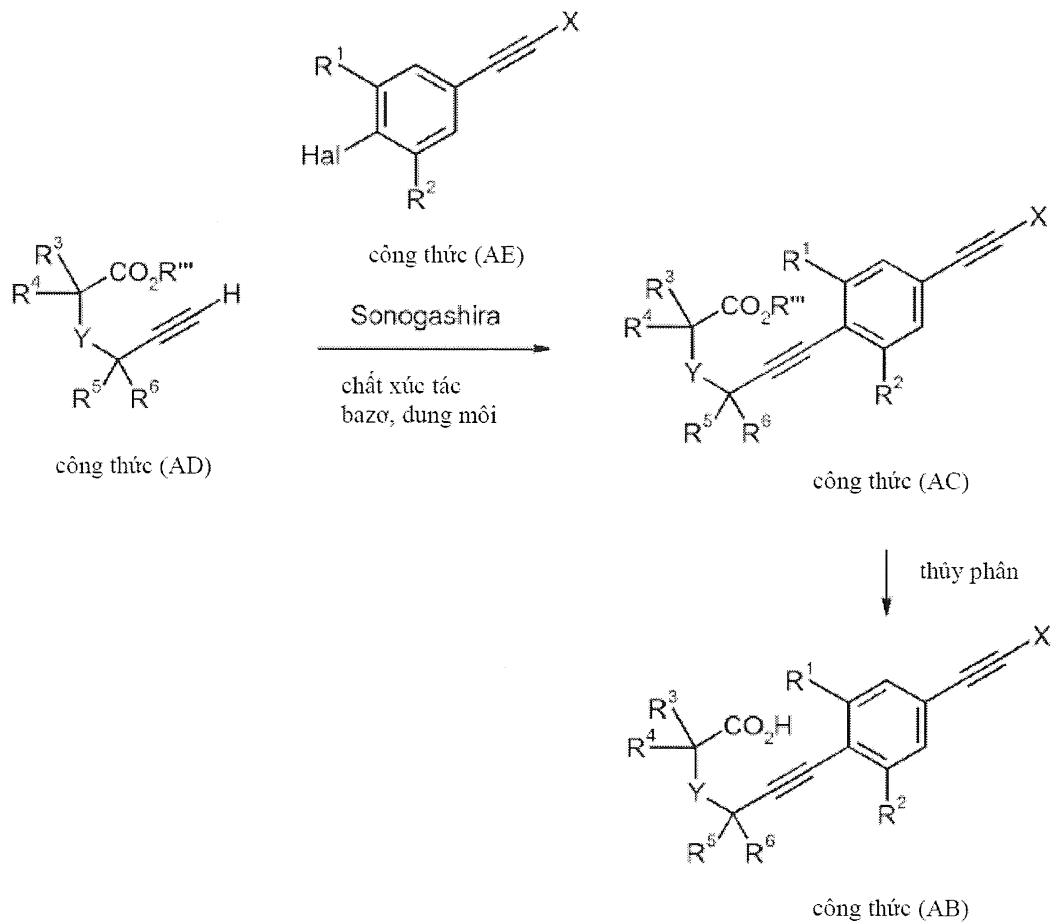


Theo một phương pháp, hợp chất có công thức (AA), trong đó X là methyl, có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (AB) bằng cách xử lý bằng hệ xúc tác mà đẩy mạnh quá trình lactoza (như paladi(II) diclorua, vàng(I) clorua hoặc bạc cacbonat), tốt hơn là 0,001-50% bạc cacbonat so với hợp chất có công thức (AB), với sự có mặt của dung môi thích hợp (ví dụ axetonitril) ở nhiệt độ thích hợp (phổ biến là 25°C đến 150°C), và tùy ý trong điều kiện chiếu xạ vi sóng. Quá trình lactoza hóa tương tự được biết trong tài liệu (xem ví dụ WO 2008/071405, P. Huang and W. Zhou, *Tetrahedron Asymmetry* (1991), 2 (9), 875-878; và H. Harkat, J-M. Weibel, P. Pale, *Tetrahedron Letters* (2006), 47(35), 6273-6276).

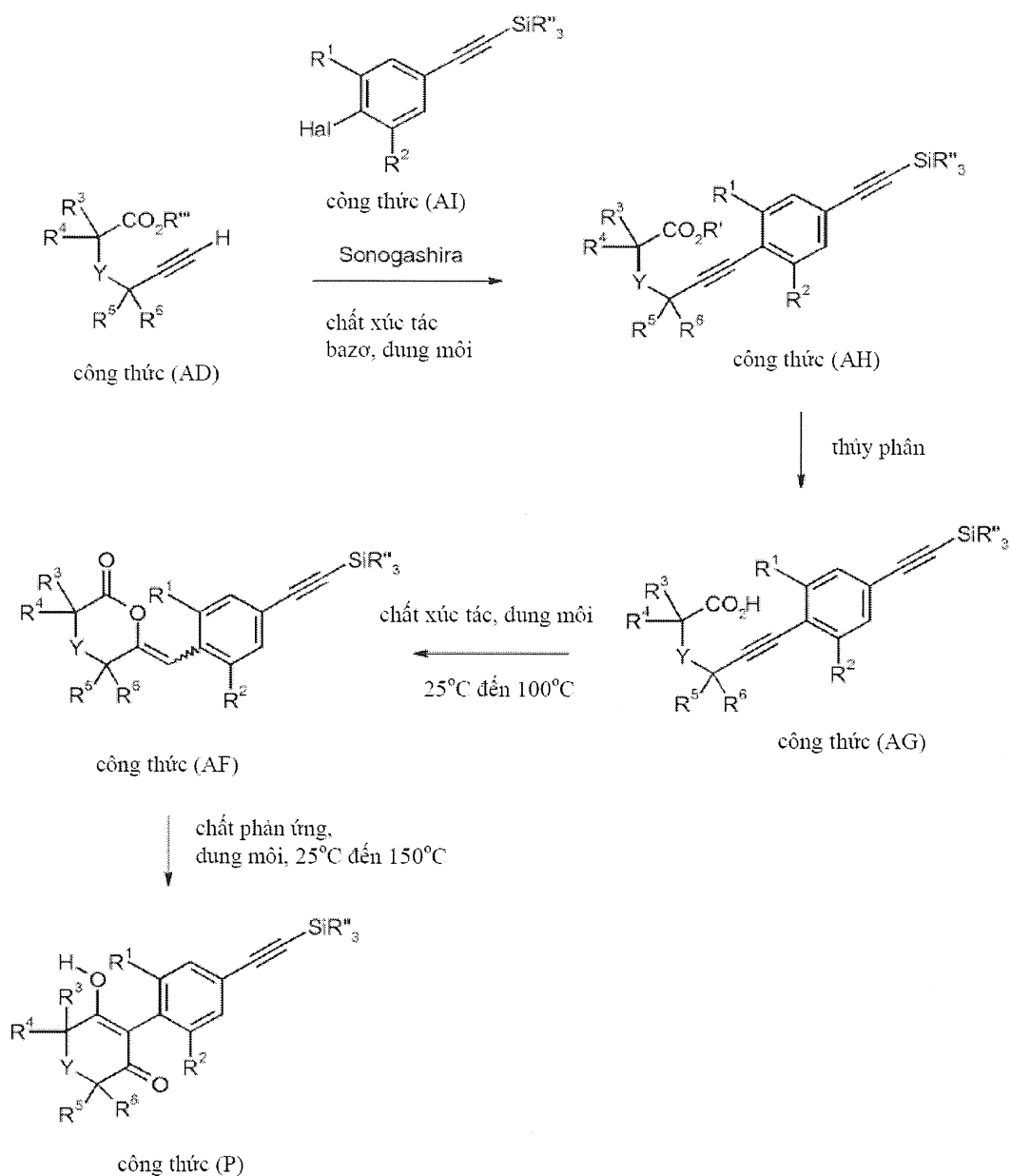


Các hợp chất có công thức (AB) có thể được điều chế từ các hợp chất có công thức (AD) và các hợp chất có công thức (AE) (trong đó R''' tốt hơn là C₁-C₄alkyl), qua các hợp chất có công thức (AC), bằng các phương pháp tương tự như các phương pháp được mô tả trong WO 2008/071405. Các alkyn có công thức (AD) được biết hoặc có thể được điều chế bằng các phương pháp đã biết (xem ví dụ WO 2008/071405 và tài liệu tham khảo trong đó, và J. P. Burke, M. Sabat, D. A. Iovan, W. H. Myers, J. J. Chruma, *Organic Letters* (2010), 12(14), 3192-3195). Các hợp chất có công thức (AE)

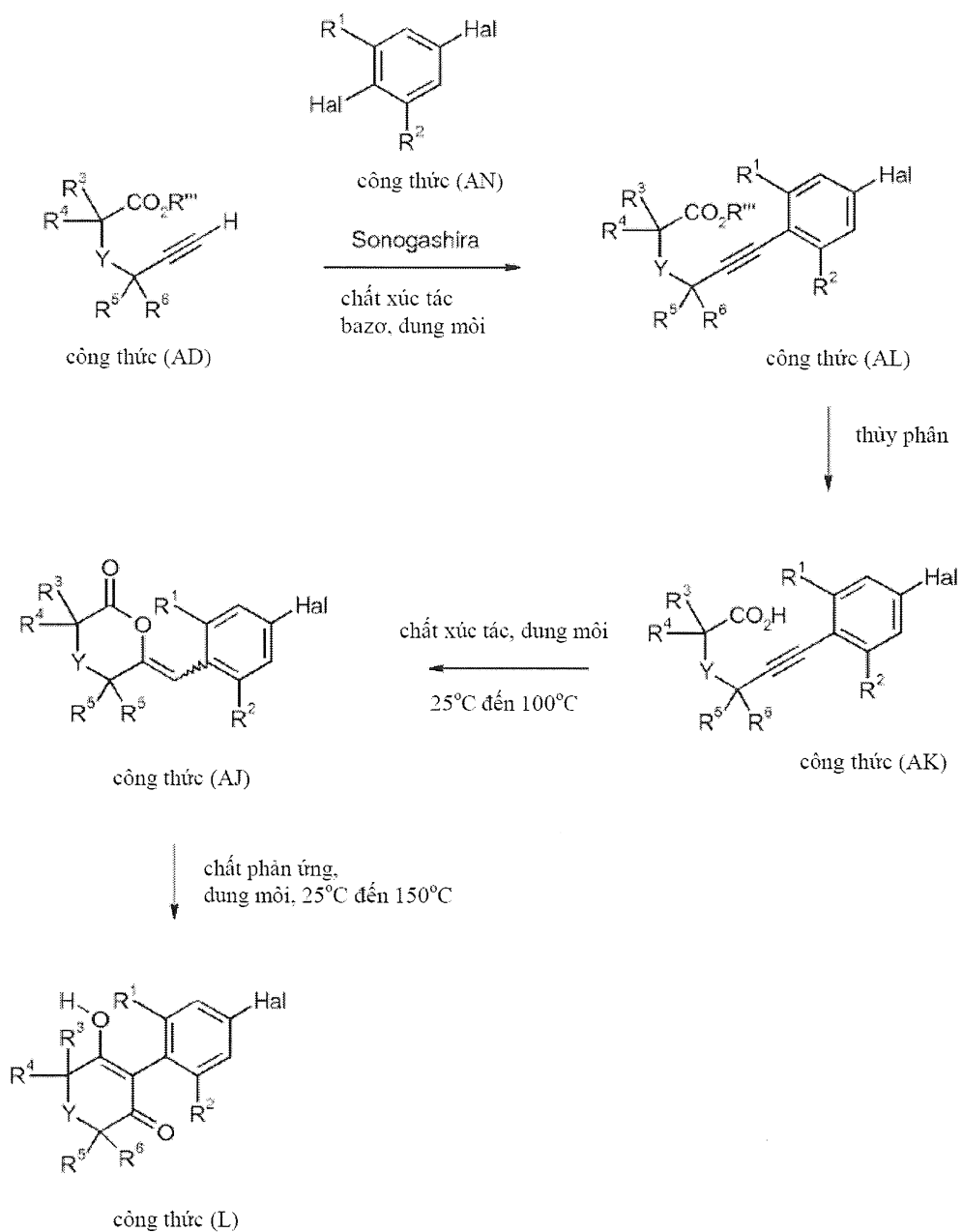
là các hợp chất đã biết hoặc có thể được điều chế từ các chất phản ứng đã biết nhờ sử dụng các phương pháp đã biết.



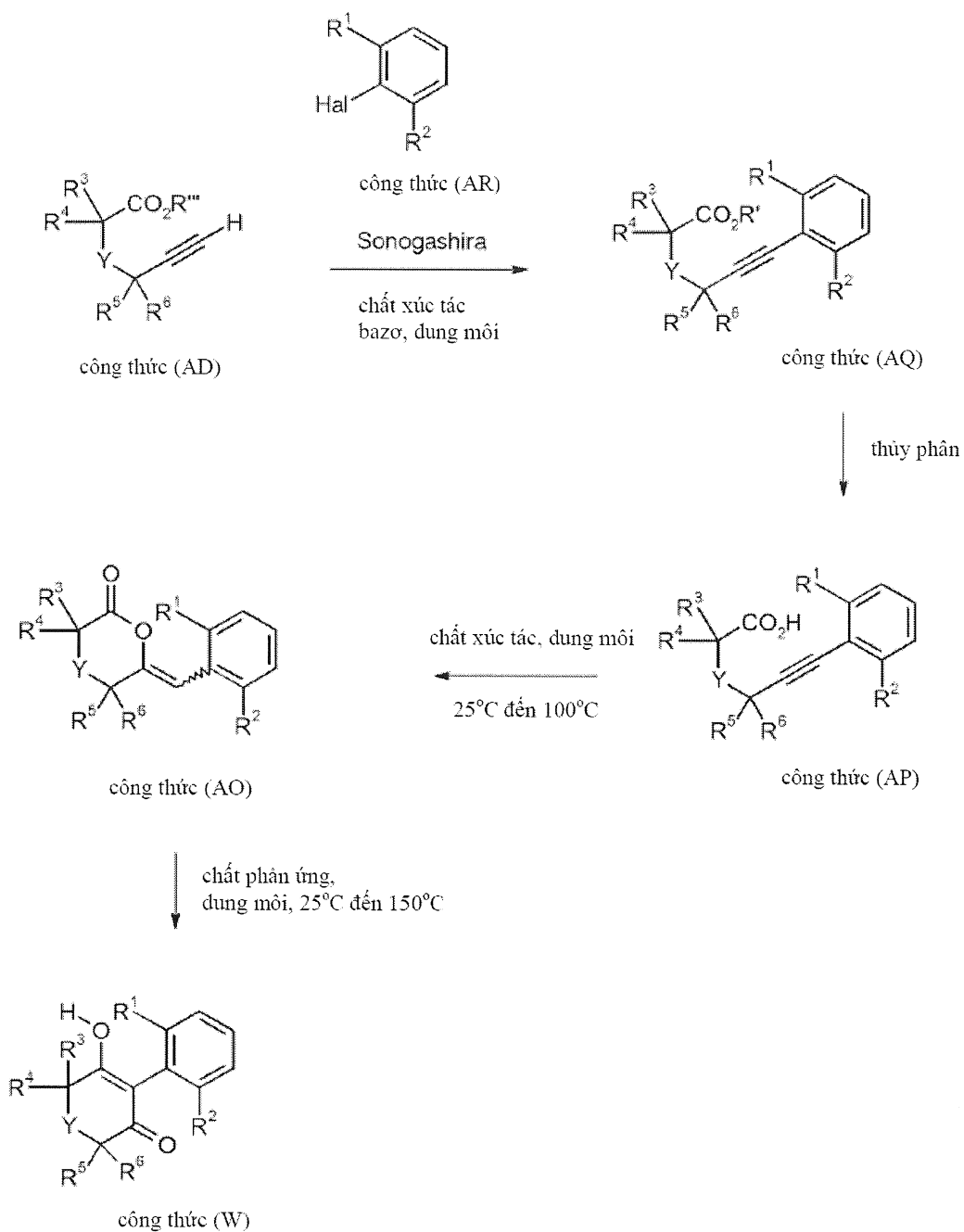
Hợp chất có công thức (P), trong đó R'' là $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, cũng có thể được điều chế nhờ sử dụng hóa học tương tự với hóa học được mô tả trước đây, bắt đầu bằng hợp chất có công thức (AD) và hợp chất có công thức (AI) mà đều được biết trong tài liệu hoặc có thể được điều chế nhờ sử dụng các phương pháp đã biết và các chất phản ứng đã biết.



Tương tự, hợp chất có công thức (L) có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (AJ) nhờ sử dụng hóa học tương tự với hóa học được mô tả trước đây.

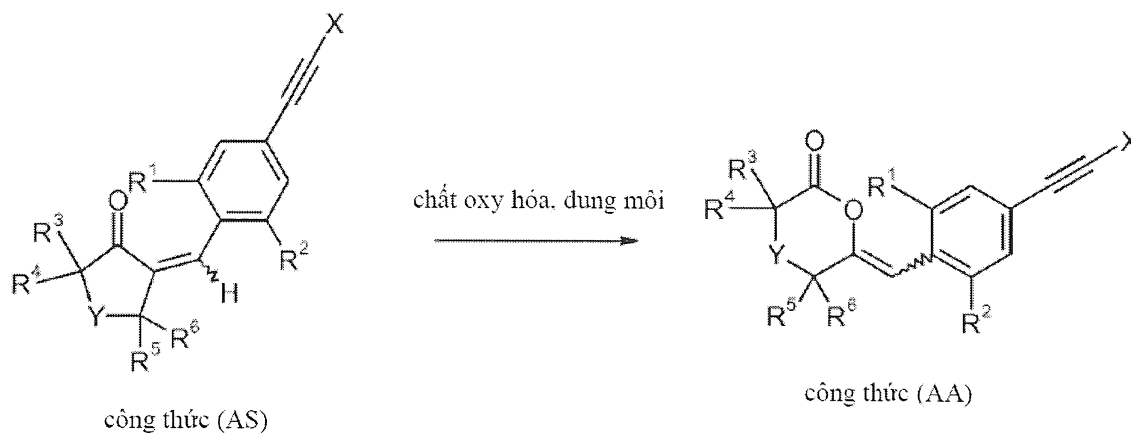


Tương tự, hợp chất có công thức (W) có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (AO) nhờ sử dụng hóa học tương tự với hóa học được mô tả trước đây.

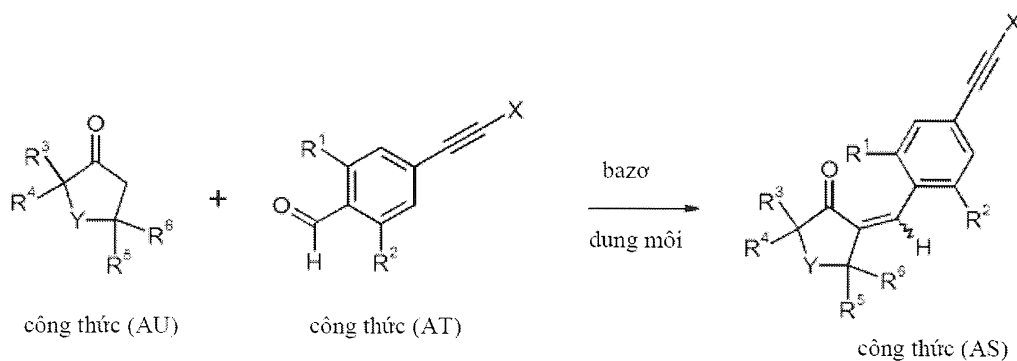


Theo phương pháp thứ hai, hợp chất có công thức (AA), trong đó X là metyl, có thể được điều chế qua quá trình oxy hóa Baeyer-Villiger hợp chất có công thức (AS), tốt hơn là trong dung môi thích hợp và/hoặc ở nhiệt độ thích hợp (ví dụ, từ $0^\circ C$ đến $100^\circ C$), và tùy ý với sự có mặt của hệ xúc tác thích hợp. Các chất oxy hóa thích hợp bao gồm axit peraxetic và hydro peroxit. Các điều kiện ưu tiên là hydro peroxit và catalytic selen dioxit (0,001-25mol%) trong tert-butanol ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ $0^\circ C$ đến $100^\circ C$, như được mô tả bởi J. A. Guzman, V. Mendoza, E. Garcia, C. F.

Garibay, L. Z. Olivares, L. A. Maldonado, *Synthetic Communications* (1995), 25(14), 2121-33.



Hợp chất có công thức (AS), trong đó X là metyl, có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (AU) bằng cách ngưng tụ với benzaldehyt có công thức (AT), với sự có mặt của bazơ thích hợp và tùy ý với sự có mặt của dung môi thích hợp (để có ví dụ tương tự, xem WO 2010136431; A. Lagrange, S. Forestier, G. Lang and B. Luppi, EP368717 A1; D. C. Rowlands, US2776239; E. Tamate, *Journal of the Chemical Society of Japan*, (1957), 78, 1293-7; R. Hernandez, D. Melian, T. Prange, E. Suarez, *Heterocycles* (1995), 41(3), 439-54; và J. Sotiropoulos, N. El Batouti, A. M. Lamazouere, *Journal of Heterocyclic Chemistry* (1987), 24(4), 907-12).



Tốt hơn là bazơ là hydroxit kim loại, như natri hydroxit hoặc kali hydroxit, alkoxit kim loại như natri metoxit, natri etoxit hoặc kali tert-butoxit, hoặc amit kim

loại như natri amit. Ưu tiên là, dung môi là dimetoxietan, dioxan, tetrahydrofuran, diethyl ete hoặc rượu alkyl, như metanol, etanol hoặc isopropanol.

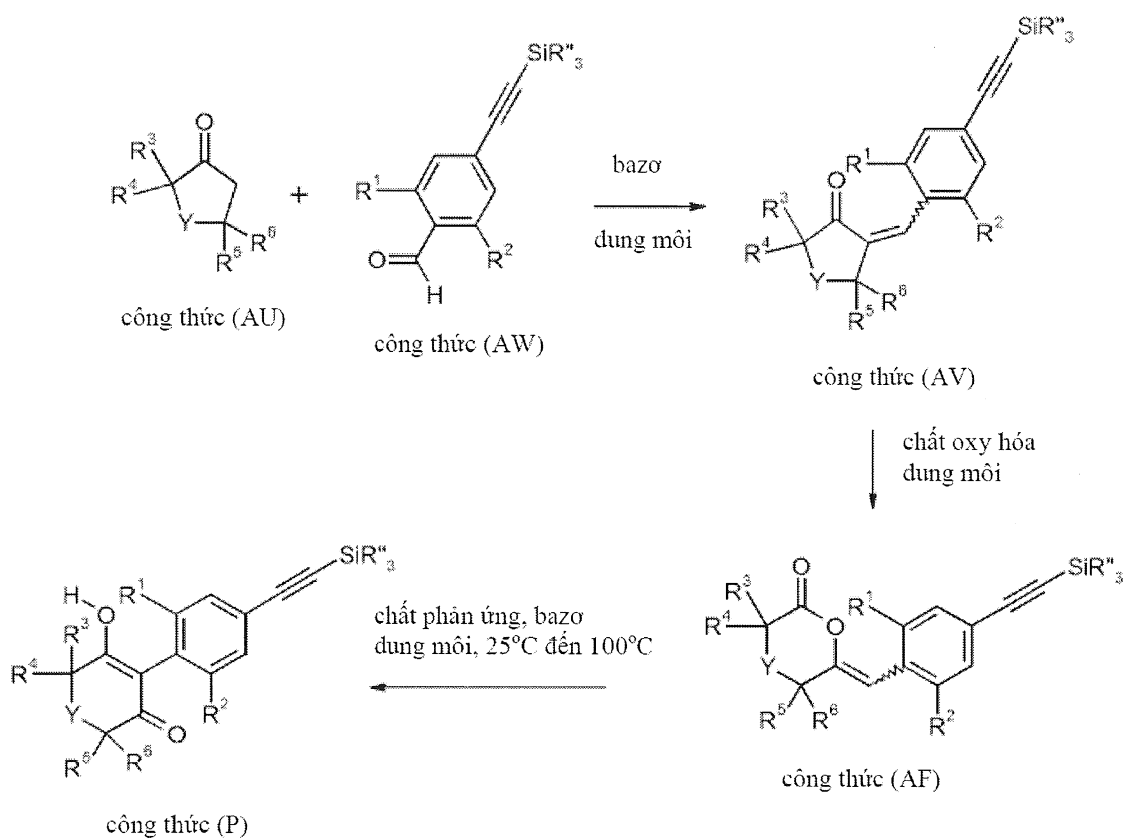
Các hợp chất có công thức (AU), trong đó Y là O và hoặc CR^8R^9 , là các hợp chất đã biết (xem ví dụ X. Ye, M. D. Johnson, T. Diao, M. H. Yates, S. S. Stahl, *Green Chemistry* (2010), 12(7), 1180-1186; M. Newman và W. Reichle, *Org. Synth. Coll. Vol. V.*, (1973), 1024; Y. Zal'kind, E. Venus-Danilova and V. Ryabtseva, *Russian Journal of General Chemistry*, (1950), 20, 2222-9; M. Bertrand, J. Dulcere, G. Gil, J. Grimaldi and P. Sylvestre-Panhet, *Tetrahedron Letters* (1976), (18), 1507-8), hoặc có thể được điều chế từ các hợp chất đã biết bởi các phương pháp đã biết.

Các hợp chất có công thức (AU), trong đó Y là C(O), là các hợp chất đã biết (xem ví dụ N. J. Turro, D. R. Morton, E. Hedaya, M. E. Kent, P. D'Angelo, P. Schissel, *Tetrahedron Letters* (1971), (27), 2535-8; P. A. Krapcho, D. R. Rao, M. P. Silvon, B. Abegaz, *Journal of Organic Chemistry* (1971), 36(25), 3885-90; S. N. Crane, T. J. Jenkins, D. J. Burnell, *Journal of Organic Chemistry* (1997), 62(25), 8722-8729; S. N. Crane, D. J. Burnell, *Journal of Organic Chemistry* (1998), 63(4), 1352-1355; S. N. Crane, D. J. Burnell, *Journal of Organic Chemistry* (1998), 63(16), 5708-5710; C. E. Elliott, D. O. Miller, D. J. Burnell, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (2002), (2), 217-226), hoặc có thể được điều chế từ các hợp chất đã biết bởi các phương pháp đã biết.

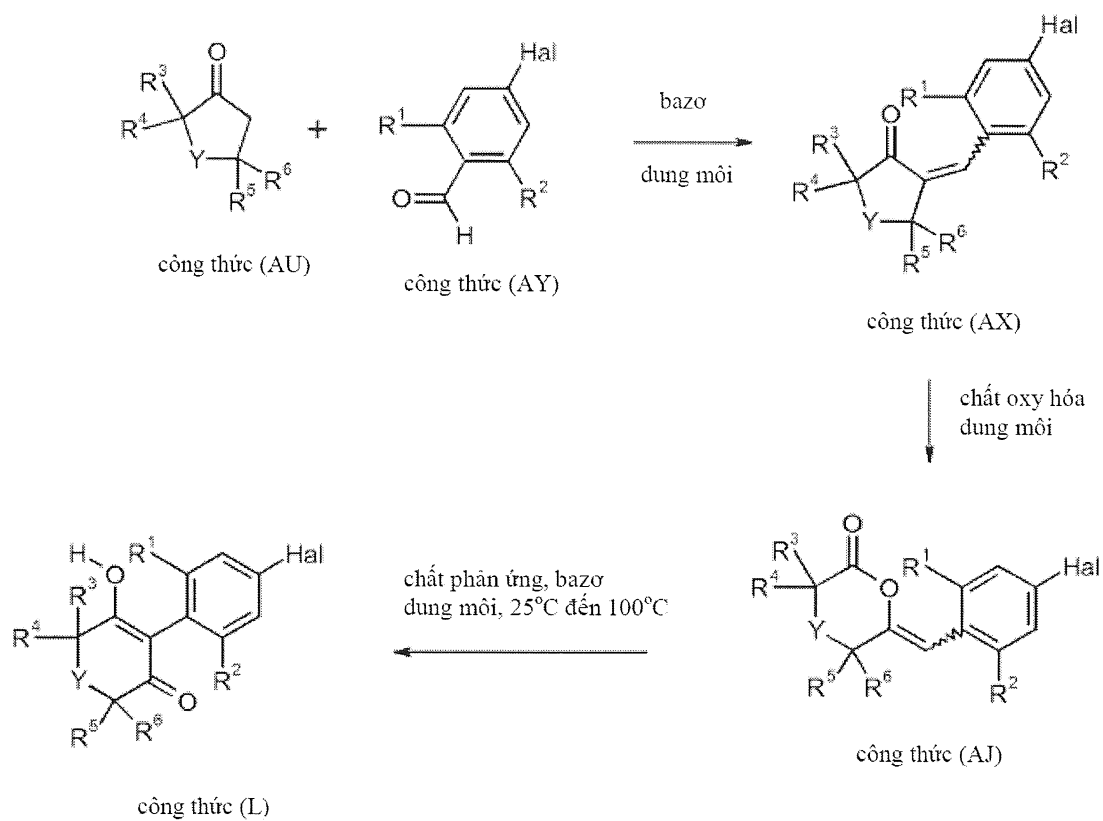
Các hợp chất có công thức (AU), trong đó Y là S, S(O) hoặc S(O)₂ là các hợp chất đã biết (xem ví dụ E. R. Buchman, H. Cohen, *Journal of the American Chemical Society* (1944), 66, 847-8; A. W. D. Avison, F. Bergel, J. W. Haworth, US2408519; K. G. Mason, M. A. Smith, E. S. Stern, E. J. A. Elvidge, *Journal of the Chemical Society [Section] C: Organic* (1967), (21), 2171-6; T. A. Magee, Thomas A. DE 2033454; I. Tabushi, Y. Tamaru, Z. Yoshida, T. Sugimoto, *Journal of the American Chemical Society* (1975), 97(10), 2886-91; P. E. Aldrich, G. H. Berezin, B. I. Dittmar, I. Bruce, DE 2516554; I. Tabushi, Y. Tamaru, Z. Yoshida, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (1978), 51(4), 1178-82; D. N. Reinhoudt, J. Geever, W. P. Trompenaars, S. Harkema, G. J. Van Hummel, *Journal of Organic Chemistry* (1981), 46(2), 424-34; F. Duus, *Synthesis* (1985), (6-7), 672-4; J. Schatz, *Science of Synthesis* (2002), 9, 287-422), hoặc có thể được điều chế từ các hợp chất đã biết bởi các phương pháp đã biết.

Hợp chất có công thức (AT), trong đó X là methyl, có thể được điều chế từ các hợp chất đã biết bằng các phương pháp đã biết.

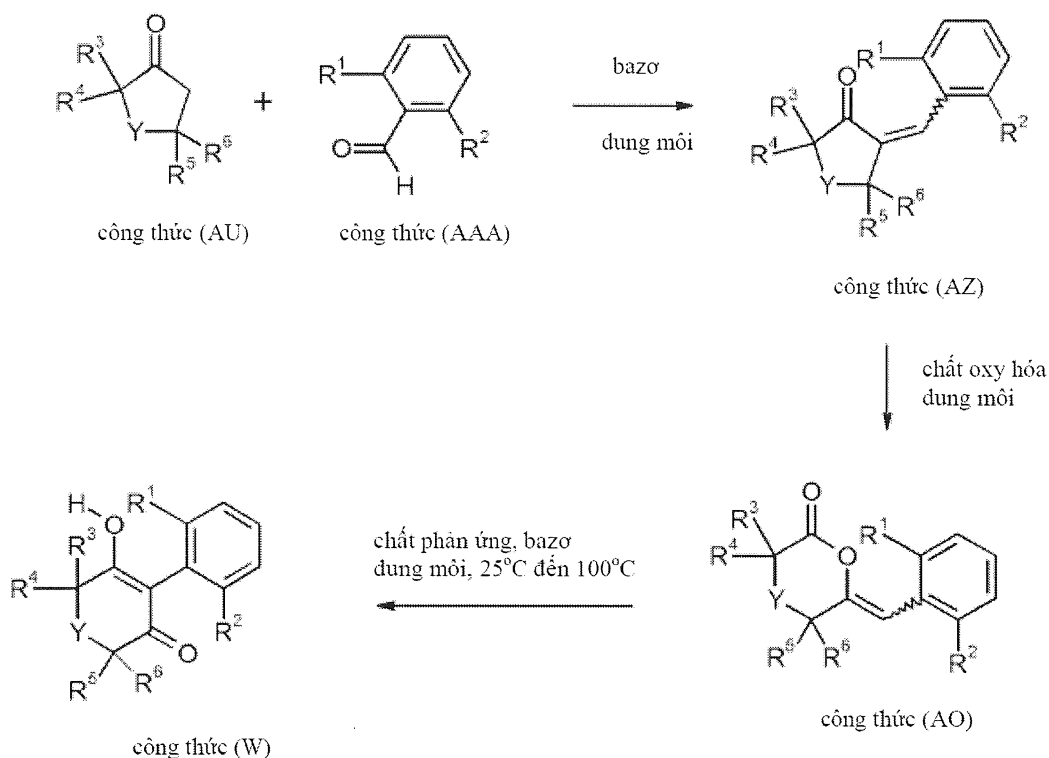
Hợp chất có công thức (P), trong đó R'' là C₁-C₄alkyl, cũng có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (AF), bằng cách tái sắp xếp trong các điều kiện tương tự với các điều kiện được mô tả để chuyển hóa hợp chất có công thức (AA) thành hợp chất có công thức (A). Hợp chất có công thức (AW) là đã biết, hoặc có thể được điều chế bằng các phương pháp đã biết nhờ sử dụng các chất phản ứng đã biết.



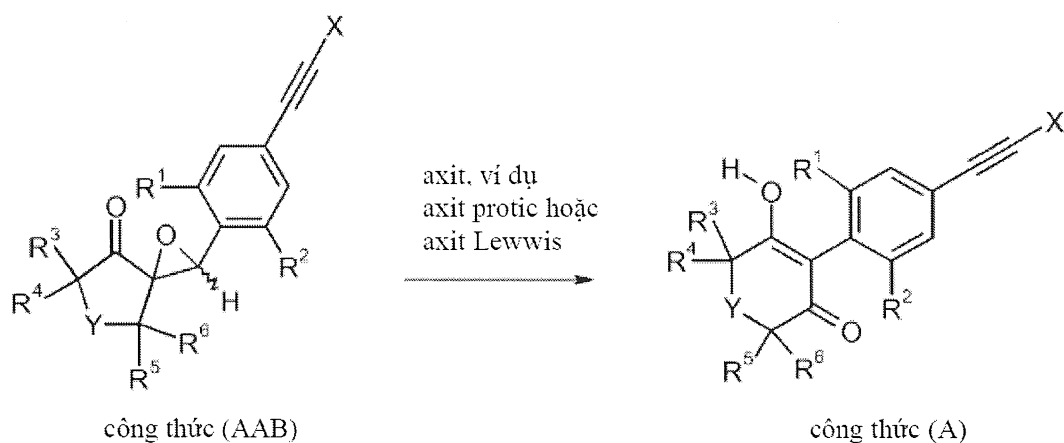
Tương tự, hợp chất có công thức (L) cũng có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (AJ) bằng cách tái sắp xếp trong các điều kiện tương tự. Các hợp chất có công thức (AY) là các phương pháp đã biết, hoặc có thể được điều chế từ các chất phản ứng đã biết nhờ sử dụng các phương pháp đã biết.



Tương tự, hợp chất có công thức (W) cũng có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (AO) bằng cách tái sắp xếp trong các điều kiện tương tự. Các hợp chất có công thức (AAA) là các phương pháp đã biết, hoặc có thể được điều chế từ các chất phản ứng đã biết nhờ sử dụng các phương pháp đã biết.



Theo phương pháp khác, hợp chất có công thức (A), trong đó X là metyl, có thể được điều chế bằng cách tái sắp xếp epoxit có công thức (AAB) được xúc tác bởi sự có mặt của axit, ví dụ, với sự có mặt của dung môi thích hợp.

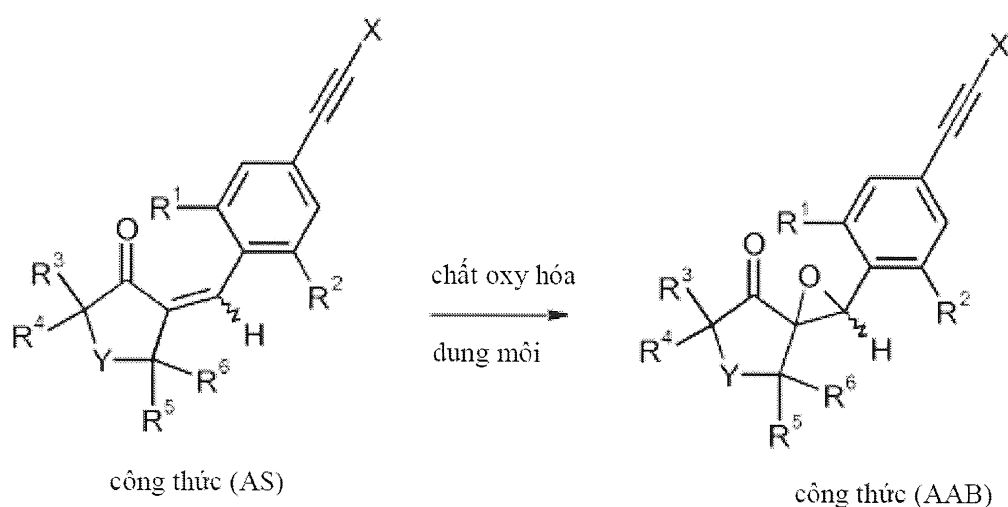


Để tái sắp xếp (AAB) thành (A), các axit thích hợp bao gồm axit Brönsted như axit khoáng hoặc axit hữu cơ, ví dụ axit sulfuric, axit clohydric, hydro clorua, axit p-toluensulfonic, axit metansulfonic, axit axetic hoặc axit formic, hoặc axit Lewis như

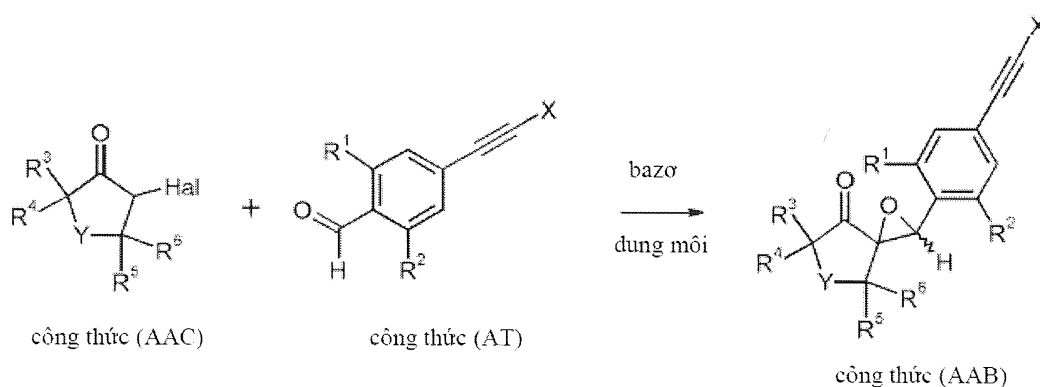
halua kim loại, ví dụ boron triflorua, nhôm clorua, sắt clorua, thiếc (IV) clorua, kẽm clorua, zinc bromua, hoặc lithi perchlorat, hoặc triflat kim loại như scandi triflat hoặc ytterbi triflat. Hỗn hợp của các axit này cũng có thể được sử dụng. Sự chuyển hóa của hợp chất có công thức (AAB) thành hợp chất có công thức (A) có thể được xem là một ví dụ của quá trình tái sắp xếp semi-Pinacol (xem ví dụ WO 2010136431; M. Paulson, M. Daliya and C. Asokan, Synth. Commun. (2007), 37(5), 661-665; S. Sankararaman and J. Nesakumar, J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1, (1999), (21), 3173-3175; K. Rehse and R. Bienfait, Archiv der Pharmazie, (1984), 317(5), 385-93; H. Kamath, A. Sahasrabudhe, B. Bapat and S. Kulkarni, Indian J. Chem., Section B: (1981), 20B(12), 1094-6; G. Buchanan and D. Jhaveri, J. Org. Chem. (1961), 26 4295-9; và H. House, Richard L. Wasson, J. Am. Chem. Soc., (1956), 78, 4394-400). Để tái sắp xếp (AAB) thành (A), dung môi thích hợp thường là dung môi được chọn để tương hợp với axit được sử dụng, và bao gồm hydrocacbon được clo hóa, rượu, ete, dung môi thơm hoặc axit hữu cơ, ví dụ diclometan, dicloetan, dietyl ete, axit axetic, axit formic, toluen, benzen, metanol, etanol, isopropanol hoặc tetrahydrofuran. Tốt hơn là phản ứng này được thực hiện nhờ sử dụng axit metansulfonic trong toluen ở nhiệt độ từ 25°C đến 150°C.

Hợp chất có công thức (AAB) có thể được điều chế bằng cách epoxit hóa hợp chất có công thức (AS). Quá trình epoxit hóa có thể được thực hiện bằng cách xử lý hợp chất có công thức (AS) bằng tác nhân oxy hóa thích hợp như peroxit hữu cơ hoặc hyperclorit kim loại, ví dụ dimetyldioxiran, natri hypoclorit, hydro peroxit, tert-butyl peroxit hoặc axit trifloperaxetic, tùy ý kết hợp với bazơ thích hợp (như hydroxit hoặc cacbonat kim loại kiềm, hydroxit hoặc cacbonat kim loại kiềm thổ, hoặc bazơ amin như 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en), tùy ý trong dung môi thích hợp (như rượu hoặc hydrocacbon được halogen hóa, ví dụ metanol, etanol hoặc diclometan) và ở nhiệt độ thích hợp. Phản ứng cũng có thể được tiến hành trong các điều kiện hai pha, trong đó chất chuyển pha cũng thường được dùng ở nồng độ 0,001-50 mol%. Chất chuyển pha ưu tiên là muối ammoni bậc bốn, crown ete, polyetylen glycol, hoặc muối phospho. Các phản ứng tương tự được biết trong tài liệu (xem ví dụ WO 2010136431; I. K. Korobitsyna, O. P. Studzinskii, The Russian Journal of Organic Chemistry (1969), 5(8), 1493-5; A. Halasz, Z. Jambor, A. Levai, C. Nemes, T. Patonay and G. Toth, J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1, (1996), (4), 395-400; N. Yousif, F. Gad, A.

Fahmy, M. Amin và H. Sayed, Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements (1996), 117, 11-19; T. Ooi, D. Ohara, M. Tamura và K. Maruoka, J. Am. Chem. Soc., (2004), 126(22), 6844-6845; A. Amr, H. Hayam and M. Abdulla, Archiv der Pharmazie, (2005), 338(9), 433-440; K. Drauz, S. M. Roberts, T. Geller and A. Dhanda, US6538105 B1; và L. S. Chagonda and B. A. Marples, J. Chem. Soc. Perkin 1, 1988, 875-879). Ưu tiên là, epoxi hóa hydro peroxit và hydroxit kim loại (đặc biệt là lithi hydroxit hoặc natri hydroxit), trong metanol ở nhiệt độ từ -10°C đến 60°C .



Theo cách khác, hợp chất có công thức (AAB), trong đó X là methyl, có thể được điều chế bằng cách cho hợp chất có công thức (AAC) (trong đó halogen là clo, brom hoặc iod, tốt hơn là clo hoặc brom) phản ứng với hợp chất có công thức (AT), với sự có mặt của bazơ thích hợp, tùy ý trong dung môi thích hợp, ở nhiệt độ thích hợp.



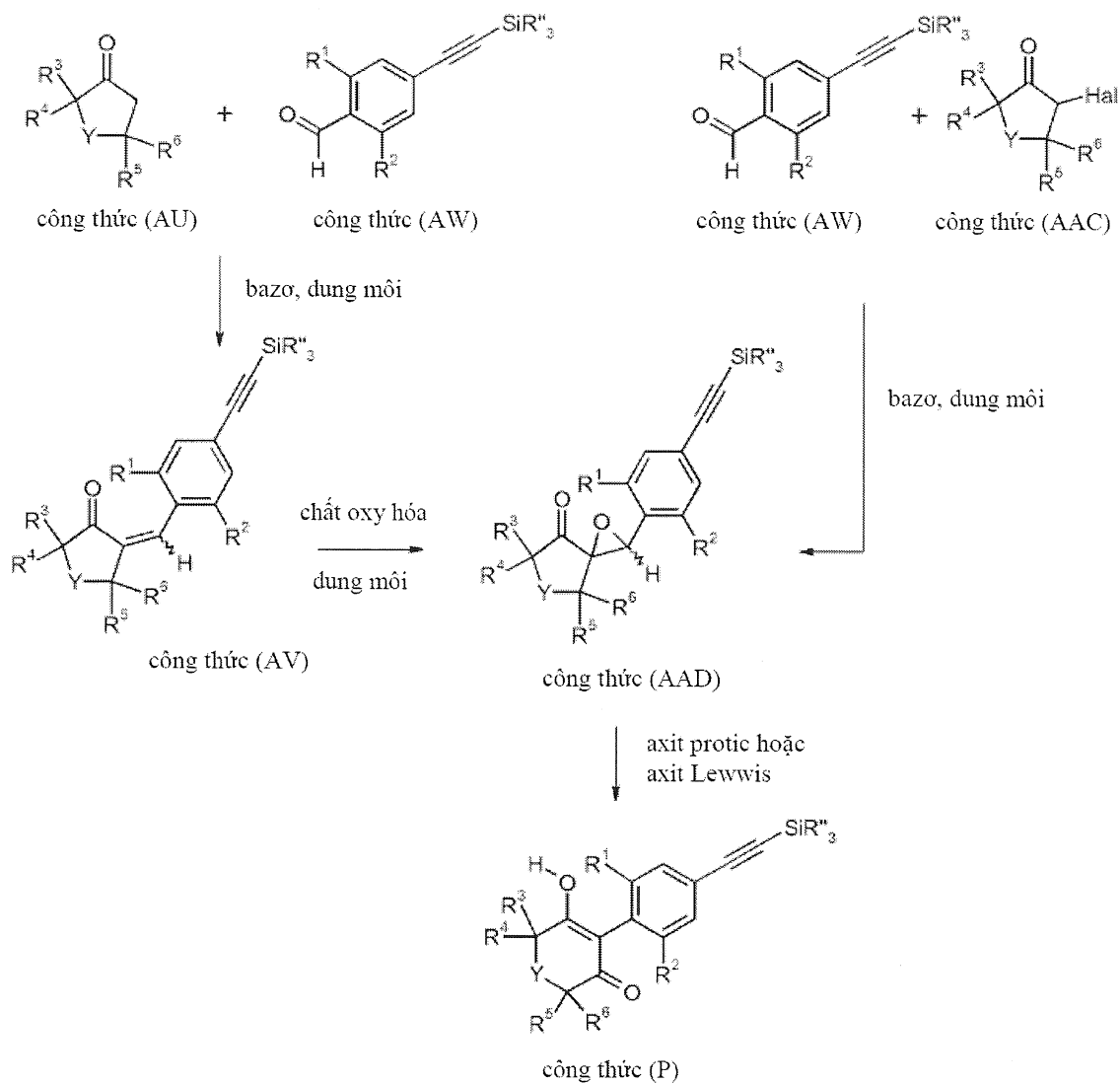
Các bazơ thích hợp bao gồm hydroxit kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ (như natri hydroxit, lithi hydroxit hoặc kali hydroxit), alkoxit kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ (như natri metoxit, natri etoxit, kali tert-butoxit hoặc natri *tert*-butoxit), cacbonat kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ (như kali cacbonat hoặc natri cacbonat, hoặc natri bicacbonat), amit kim loại (như lithi diisopropylamit, lithi hexametyldisilazit hoặc lithi 2,2,6,6-tetrametylpiperidit), chất hữu cơ kim loại (như butyl lithi hoặc etylmagie bromua) hoặc hydrua kim loại (như natri hydrua hoặc kali hydrua). Các dung môi thích hợp bao gồm hydrocacbon được clo hóa, ete, rượu, các chất thơm và các dung môi aprotic phân cực các nhau, ví dụ 1,2-dimetoxyetan, tetrahydrofuran, 1,4-dioxan, dietyl ete, dibutyl ete, diclometan, dicloetan, axetonitril, dimetyl sulfoxit, *N*, *N*-dimetylformamit, benzen, toluen, metanol, etanol, isopropanol hoặc *tert*-butanol, và được chọn để tương hợp với bazơ trong các điều kiện phản ứng. Phản ứng cũng có thể được tiến hành trong các điều kiện hai pha, trong đó chất chuyển pha điển hình là cũng được dùng ở 0,001-50 mol%. Chất chuyển pha ưu tiên là muối ammoni bậc bốn, crown ete (cấu trúc hình vương miện), polyetylen glycol, hoặc muối phospho. Ưu tiên nhất là, phản ứng được thực hiện khi dùng lithi diisopropylamit trong tetrahydrofuran ở dải nhiệt độ từ -100°C đến 60°C. Sự chuyển hóa hợp chất có công thức (AAC) thành hợp chất có công thức (AAB) có thể được xem là ví dụ của quá trình ngưng tụ Darzens (xem ví dụ WO 2010136431; W. N. Wassef, M. M. El-Barky, Journal of Chemical Research, Synopses (1990), (12), 402-3; J. Li, X. Liu, X. Li, Youji Huaxue (2007), 27(11), 1428-1431; Y. Tong, Y. Cheng, X. Guo, S. Wu, Hecheng Huaxue (2007), 15(1), 102-104; C. Parmenon, J. Guillard, D. Caignard, N. Hennuyer, B. Staels, V. Audinot-Bouchez, J. Boutin, C. Dacquet, A. Ktorza, M. Viaud-Massuard, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters (2008), 18(5), 1617-1622; H. Xiao, X. Han, J. Xiong, Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu (2007), p11; J. M. Concellon, E. Bardales, R. Llavona, Journal of Organic Chemistry (2003), 68(4), 1585-1588).

Các hợp chất có công thức (AAC), trong đó Y là O hoặc CR⁸R⁹ là các hợp chất đã biết (xem ví dụ WO 2010136431; B. Sreedhar, P. S. Reddy, M. Madhavi, Synthetic Communications (2007), 37(23), 4149-4156; R. R. Agarwal, S. S. Deshapande, Journal of the Indian Chemical Society (1949), 26, 483-6; H. Richet, R. Dulou, R., G. Dupont, Bulletin de la Societe Chimique de France (1947), 693-9; H. Richet, Ann.

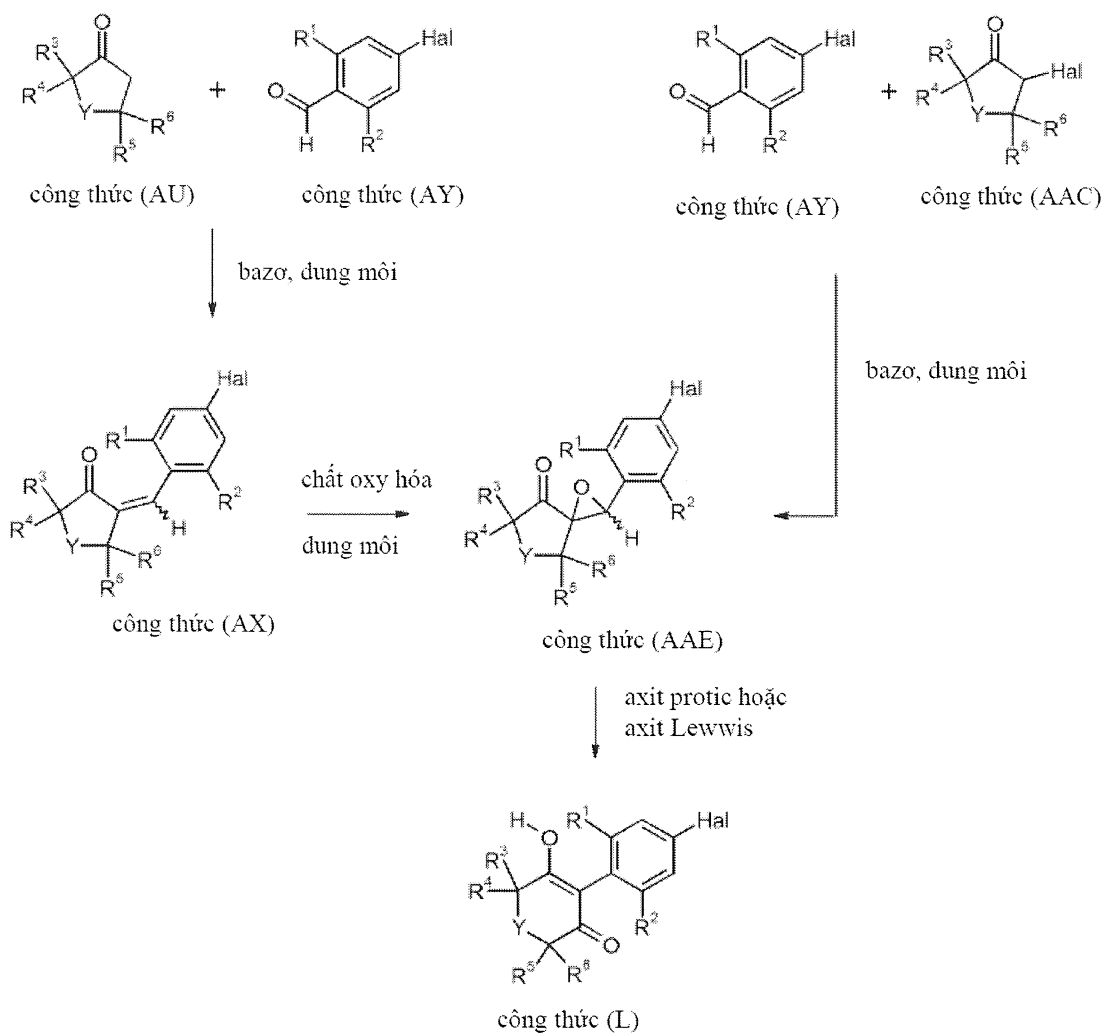
Chim. [12] (1948), 3 317-54; I. K. Korobitsyna, Yu. K. Yur'ev, Yu. A. Cheburkov, E. M. Lukina, Russian Journal of General Chemistry (1955), 25, 734-8; I. K. Korobitsyna, Yu. K. Yur'ev, Yu. A. Cheburkov, E. M. Lukina, Russian Journal of General Chemistry (1955), 25, 690-702; F. Leonard, A. Wajngurt, H. Horn, Journal of Organic Chemistry (1956), 21, 1400-4; I. K. Korobitsyna, I. G. Zhukova, V. A. Kuvshinova, N. N. Gaidamovich, Yu. K. Yur'ev, Doklady Akademii Nauk SSSR (1957), 114, 327-30; I. K. Korobitsyna, I. G. Zhukova, I.g, Yu. K. Yur'ev, Russian Journal of General Chemistry (1959), 29, 2190-6; I. K. Korobitsyna, L. L. Rodina, L. M. Stashkova, Chemistry of Heterocyclic Compounds (1966), (6), 843-7; G. Hoehne, F. Marschner, K. Praefcke, P. Weyerstahl, Chem. Ber. (1975), 108(2), 673-82; H. Saimoto, T. Hiyama, H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., (1983), 56(10), 3078-87; A. M. Zvonok, N. M. Kuz'menok, I. G. Tishchenko, L. S. Stanishevskii, Russian Journal of General Chemistry (1985), 21(6), 1330-4) hoặc có thể được điều chế từ các hợp chất có công thức (AU) trong các điều kiện đã biết.

Các hợp chất có công thức (AAC), trong đó Y là S, S(O) và S(O)₂, là các hợp chất đã biết (xem ví dụ M. Polievka, L. Uhlar, V. Patek, Petrochemia (1973), 13(5-6), 156-60; N. N. Novitskaya, B. V. Flekhter, G. M. Prokhorov, A. S. Lukmanova, G. A. Tolstikov, G. V. Leplyanin, S. A. Lange, M. V. Strashnov, SU 468920 A1; P. H. McCabe, W. Routledge, Tetrahedron Letters (1976), (1), 85-6; T. S. Chou, C. Y. Tsai, Tetrahedron Letters (1992), 33(29), 4201-4), hoặc có thể được điều chế từ các hợp chất có công thức (AU) trong các điều kiện đã biết. Các hợp chất có công thức (AAC), trong đó Y là C(O), có thể được điều chế từ các hợp chất có công thức (AU) trong các điều kiện halogen hóa tương tự.

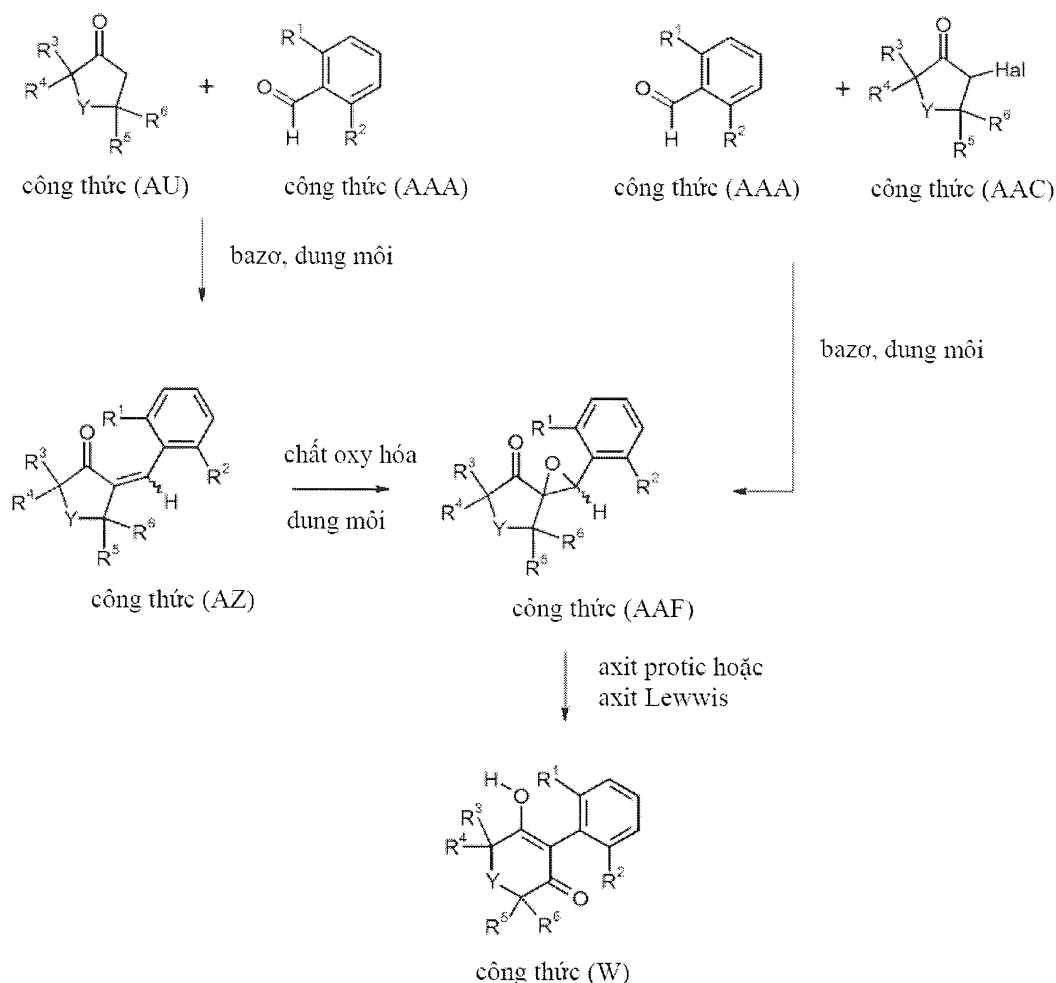
Các hợp chất có công thức (P), trong đó R'' là C₁-C₄alkyl, cũng có thể được điều chế từ các hợp chất có công thức (AAD), sử dụng các quy trình tương tự và các điều kiện được mô tả trước. Các hợp chất có công thức (AAD) có thể được điều chế từ các hợp chất có công thức (AU) và (AW), thông qua các hợp chất có công thức (AV), hoặc từ các hợp chất có công thức (AAC) và (AW).



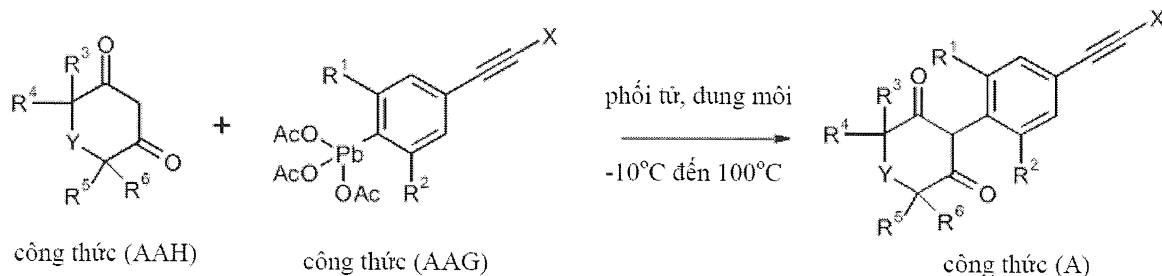
Tương tự, hợp chất có công thức (L) cũng có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (AAE). Hợp chất có công thức (AY) được biết trong tài liệu hoặc có thể được điều chế từ các chất phản ứng đã biết nhờ sử dụng các phương pháp đã biết.



Tương tự, hợp chất có công thức (W) cũng có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (AAF), mà có thể được điều chế nhờ sử dụng hóa học tương tự với phương pháp đã được mô tả trước đây.



Theo phương pháp khác, hợp chất có công thức (A), trong đó X là metyl, có thể được điều chế bằng cách cho hợp chất có công thức (AAH) phản ứng với aryl-chì tricacboxylat, với sự có mặt của phối tử thích hợp và trong dung môi thích hợp. Các phản ứng tương tự được mô tả trong tài liệu (xem ví dụ M. Muehlebach *et al.*, WO08/071405; J. Pinhey, B. Rowe, Aust. J. Chem., (1979), 32, 1561-6; J. Morgan, J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, (1990), 3, 715-20). Tốt hơn là aryl-chì tricacboxylat là aryl-chì triaxetat có công thức (AAG). Tốt hơn là phối tử là nitrơ chứa dị vòng như *N,N*-dimetylaminopyridin, 1,10-phenanthroline pyridin, bipyridin, hoặc imidazol, và tốt hơn là một đến mười đương lượng phối tử so với hợp chất có công thức (AAG) được sử dụng. Tốt nhất là phối tử là *N,N*-dimetylaminopyridin. Tốt hơn là dung môi là clorofom, diclometan hoặc toluen, tốt nhất là clorofom, hoặc hỗn hợp của clorofom và toluen. Tốt hơn là phản ứng này được tiến hành ở nhiệt độ từ -10°C đến 100°C , tốt nhất là ở nhiệt độ $40-90^{\circ}\text{C}$).



Các hợp chất có công thức (AAH), trong đó Y là O, là các hợp chất đã biết hoặc có thể được điều chế bằng các đường tương tự với các quy trình được mô tả trong tài liệu (xem, ví dụ, M. Muehlebach *et al.*, WO08/071405; M. Morgan and E. Heyningen, J. Am. Chem Soc., (1957), 79, 422-424; I. Korobitsyna and K. Pivnitskii, Russian Journal of General Chemistry, (1960), 30, 4016-4023; T. Terasawa, and T. Okada, J. Org. Chem., (1977), 42 (7), 1163-1169; R. Anderson *et al.* US5089046; R. Altenbach, K. Agrios, I. Drizin and W. Carroll, Synth. Commun., (2004), 34 (4) 557-565; R. Beaudegnies *et al.*, WO2005/123667; W. Li, G. Wayne, J. Lallaman, S. Chang, and S. Wittenberger, J. Org. Chem. (2006), 71, 1725-1727; R. Altenbach, M. Brune, S. Buckner, M. Coghlan, A. Daza, A. Fabiyi, M. Gopalakrishnan, R. Henry, A. Khilevich, M. Kort, I. Milicic, V. Scott, J. Smith, K. Whiteaker, and W. Carroll, J. Med. Chem, (2006), 49(23), 6869-6887; Carroll *et al.*, WO 2001/083484 A1; J. K. Crandall, W. W. Conover, J. Org. Chem. (1978), 43(18), 3533-5; I. K. Korobitsyna, O. P. Studzinskii, Chemistry of Heterocyclic Compounds (1966), (6), 848-854).

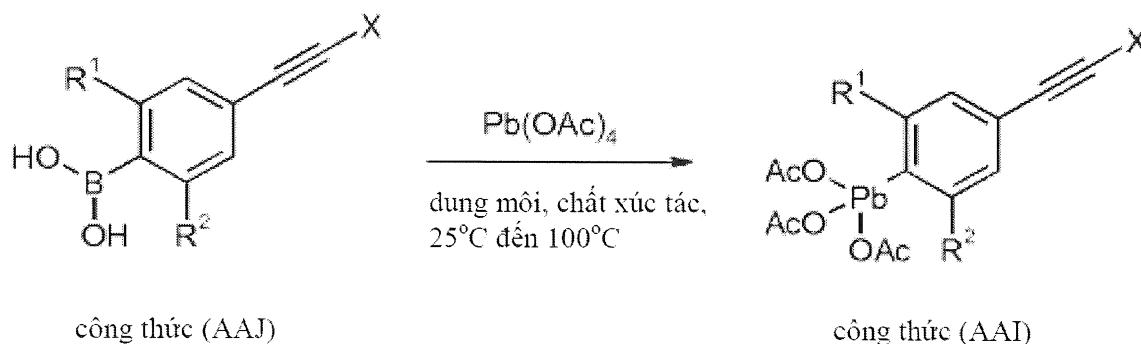
Các hợp chất có công thức (AAH), trong đó Y là S, là các hợp chất đã biết hoặc có thể được điều chế bằng các đường tương tự với các quy trình được mô tả trong tài liệu (xem, ví dụ, E. Fehnel và A. Paul, J. Am. Chem Soc., (1955), 77, 4241-4244; E. Er and P. Margaretha, Helvetica Chimica Acta (1992), 75(7), 2265-69; H. Gayer *et al.*, DE 3318648 A1).

Các hợp chất có công thức (AAH), trong đó Y là C(O), là các hợp chất đã biết hoặc có thể được điều chế bằng các đường tương tự với các quy trình được mô tả trong tài liệu (xem, ví dụ, R. Götz và N. Götz, WO2001/060776 R. Götz *et al.* WO 2000/075095; M. Benbakkar *et al.*, Synth. Commun. (1989) 19(18) 3241-3247; A. Jain và T.

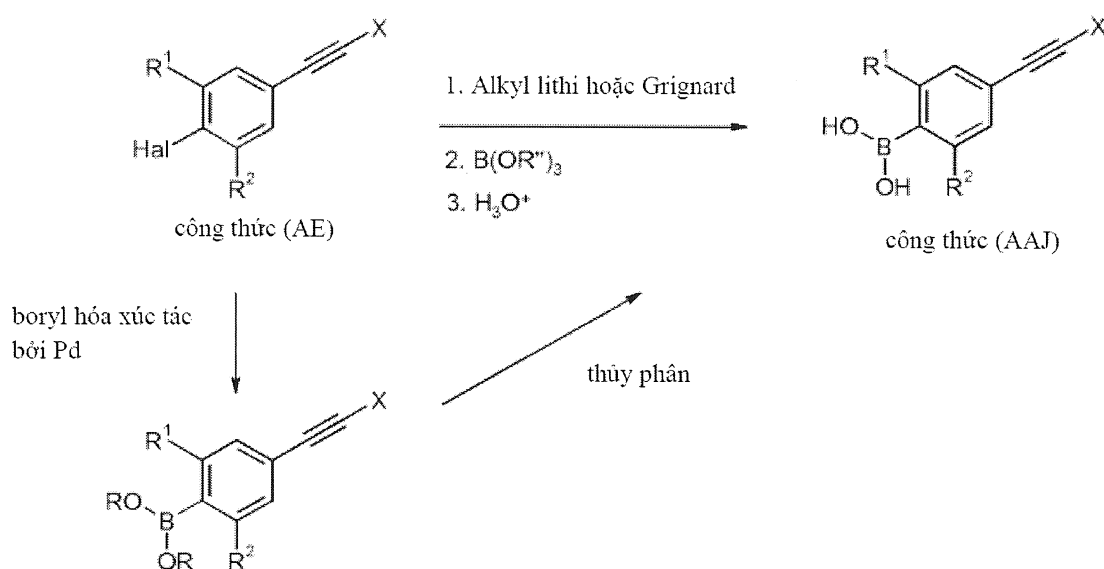
Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A, (1955), 42, 279); N. Ahmad *et al.*, J. Org. Chem., (2007), 72(13), 4803-4815); F. Effenberger *et al.*, Chem. Ber., (1986), 119, 3394-3404 và các tài liệu tham khảo trong đó).

Các hợp chất có công thức (AAH), trong đó Y là CR^8R^9 là các hợp chất đã biết mà có thể được điều chế đường tương tự với các quy trình được mô tả trong tài liệu (xem ví dụ, M. Muehlebach *et al.*, WO08/110307; M. Muehlebach *et al.*, WO08/110308; S. Spessard and B. Stoltz, Organic Letters, (2002), Vol. 4, No. 11, 1943-1946; F. Effenberger *et al.*, Chem. Ber., (1984), 117, 3280-3296; W. Childers *et al.*, Tetrahedron Lett., (2006), 2217-2218; W. Childers *et al.*, US2006/0004108; H. Schneider và C. Luethy, EP1352890; D. Jackson, A. Edmunds, M. Bowden và B. Brockbank, WO2005/105745 và WO2005/105717; R. Beaudegnies, C. Luethy, A. Edmunds, J. Schaetzer and S. Wendeborn, WO2005/123667; J-C. Beloeil, J-Y. Lallemand, T. Prange, Tetrahedron, (1986), Vol. 42. No. 13, 3491-3502; G. Stork và R. Danheiser, J. Org. Chem., (1973), 38 (9), 1775-1776; H. Favre *et al.*, Can. J. Chem. (1956), 34 1329-39; R. Shriner và H. Todd, Org. Synth. Coll. Vol. II, (1943), 200-202).

Hợp chất có công thức (AAI), trong đó X là methyl, có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (AAJ) bằng cách xử lý bằng chì tetraacetat trong dung môi thích hợp (ví dụ clorofom) ở nhiệt độ 25°C đến 100°C (tốt hơn là 25-50°C), và tùy ý với sự có mặt của chất xúc tác như diacetat thủy ngân, theo các quy trình đã được mô tả trong tài liệu (ví dụ xem, K. Shimi, G. Boyer, J-P. Finet and J-P. Galy, Letters in Organic Chemistry, (2005), 2, 407-409; J. Morgan and J. Pinhey, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; (1990), 3, 715-720).

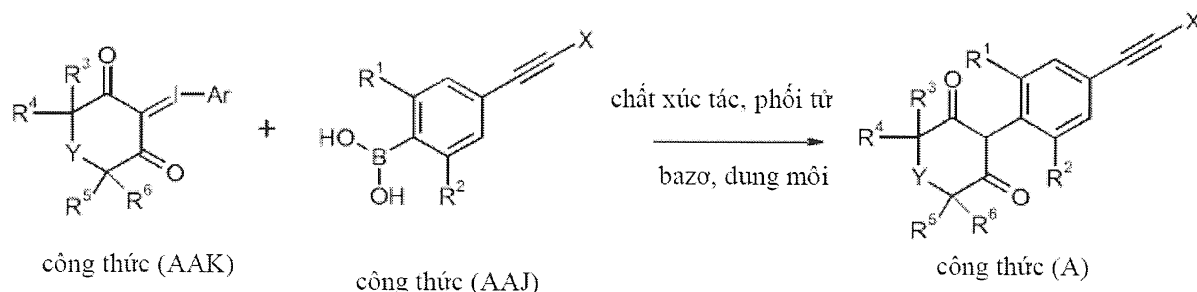


Axit aryl boronic có công thức (AAJ), trong đó X là methyl, có thể được điều chế từ aryl halua có công thức (AE), trong đó Hal là brom hoặc iot bằng các phương pháp đã biết (xem, ví dụ, W. Thompson and J. Gaudino, *J. Org. Chem.*, (1984), 49, 5237-5243 và R. Hawkins *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (1960), 82, 3053-3059). Do đó, aryl halua có công thức (AE) có thể được xử lý bằng alkyl lithi hoặc alkyl magie halua ở nhiệt độ thấp, và chất phản ứng aryl magie hoặc aryl lithi thu được được cho phản ứng với trialkyl borat, $B(OR'')_3$, tốt hơn là trimethylborat, để tạo ra aryl dialkylboronat mà có thể được thủy phân thành axit boronic mong muốn có công thức (AAJ), trong đó X là methyl, trong các điều kiện axit. Theo cách khác, sự biến đổi hoàn toàn hợp chất (AE) thành (AAJ) giống như vậy, trong đó X là methyl, có thể đạt được qua quá trình boryl hóa được xúc tác bằng paladi trong các điều kiện đã biết nhờ sử dụng các chất phản ứng đã biết (xem ví dụ T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaoura, *J. Org. Chem.* (1995), 60, 7508-7501; và K. L. Billingsley, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2007), 46, 5359-5363), theo sau là quá trình thủy phân este boronat trung gian.



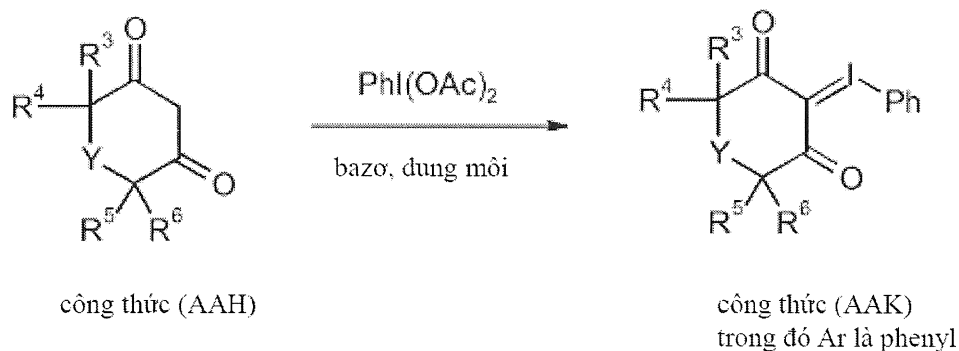
Theo phương pháp khác, hợp chất có công thức (A), trong đó X là methyl, có thể được điều chế bằng phản ứng của hợp chất có công thức (AAK), trong đó Ar là gốc aryl (tốt hơn là phenyl) với axit arylboronic có công thức (AAJ), trong đó X là methyl,

với sự có mặt của chất xúc tác paladi thích hợp, bazơ thích hợp, tùy ý với sự có mặt của phối tử thích hợp hoặc chất phụ gia, và trong dung môi thích hợp.

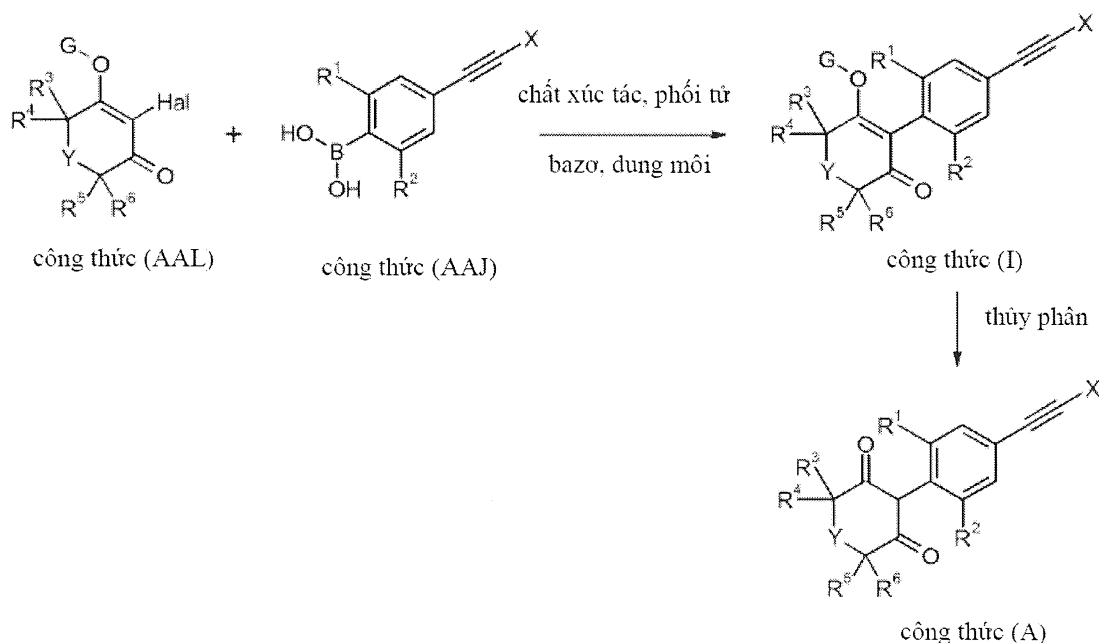


Các chất xúc tác paladi thích hợp bao gồm, ví dụ paladi(II) dihalua, paladi(II) axetat và paladi(II) sulfat, và tốt hơn là paladi(II) axetat. Các phối tử thích hợp bao gồm triphenylphosphin, trixyclopentylphosphin, trixyclohexylphosphin, 2-dixyclohexylphosphino-2',6'-dimetoxybiphenyl, 2-dixyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropyl-biphenyl, 1,1'-bis(diphenylphosphino)feroxen và 1,2-bis(diphenylphosphino)etan. Phản ứng này cũng có thể được tiến hành với sự có mặt của các chất phụ gia khác, như muối tetralkylamoni, ví dụ, tetrabutylamoni bromua. Các bazơ thích hợp bao gồm hydroxit kim loại kiềm, đặc biệt là lithi hydroxit. Dung môi thích hợp là 1,2-dimetoxyetan trong nước.

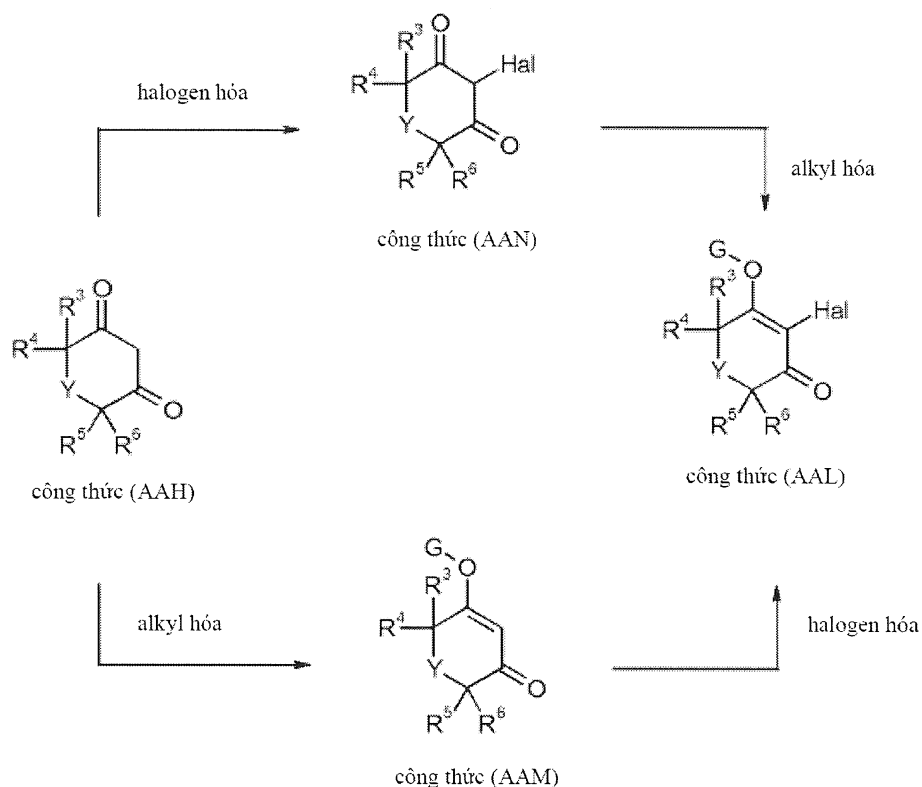
Hợp chất có công thức (AAK), trong đó Ar là phenyl, có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (AAH) bằng cách xử lý bằng chất phản ứng iot siêu hóa trị như (diacetoxyl)iotbenzen hoặc iodosylbenzen và bazơ như natri cacbonat trong nước, lithi hydroxit hoặc natri hydroxit trong dung môi như nước hoặc rượu trong nước như etanol trong nước theo quy trình của K. Schank and C. Lick, *Synthesis* (1983), 392; R. Moriarty *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), 107, 1375, hoặc của Z. Yang *et al.*, *Org. Lett.*, (2002), 4 (19), 3333:



Theo phương pháp khác, hợp chất có công thức I, trong đó X là metyl, có thể được điều chế bằng cách cho hợp chất có công thức (AAL) (trong đó G tốt hơn là C₁₋₄ alkyl, và Hal là halogen, tốt hơn là brom hoặc iot), phản ứng với axit arylboronic có công thức (AAJ) với sự có mặt của chất xúc tác paladi thích hợp (ví dụ 0,001-50% paladi(II) axetat đối với hợp chất (AAL)) và bazơ (ví dụ 1 đến 10 đương lượng kali phosphat đối với hợp chất (AAL)) và tốt hơn là với sự có mặt của phối tử thích hợp (ví dụ 0,001-50% (2-dicyclohexylphosphino)-2',6'-dimetoxybiphenyl đối với hợp chất (AAL)), và trong dung môi thích hợp (ví dụ toluen), tốt hơn là từ 25°C đến 200°C. Các chất ghép nối tương tự được biết trong tài liệu (xem ví dụ, Y. Song, B. Kim và J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46 (36), 5987-5990). Hợp chất có công thức I, trong đó X tốt hơn là metyl, có thể được chuyển hóa thành hợp chất có công thức (A) bằng cách thủy phân enol ete trong các điều kiện đã biết.

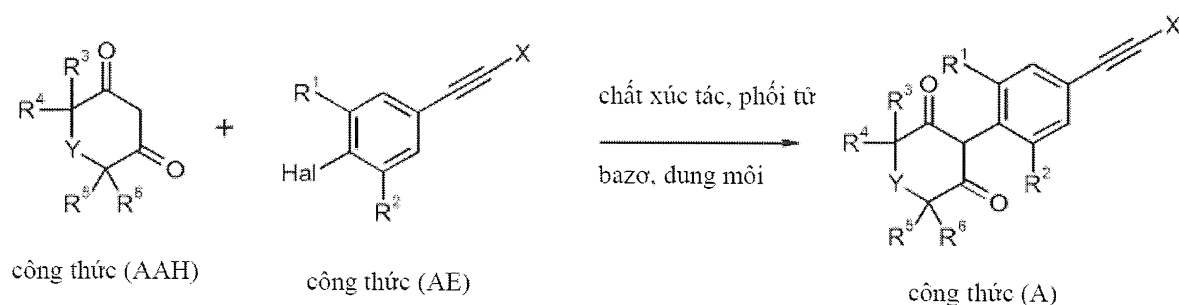


Hợp chất có công thức (AAL) có thể được điều chế bằng cách halogen hóa hợp chất có công thức (AAH), tiếp theo là phản ứng của halua thu được có công thức (AAN) với $C_1.C_4$ alkyl halua hoặc tri- $C_1.C_4$ -alkylorthoformat trong các điều kiện đã biết, ví dụ bằng các quy trình của R. Shepherd and A. White (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (1987), 2153-2155) và Y.-L. Lin *et al.* (Bioorg. Med. Chem. (2002), 10, 685-690). Theo cách khác, hợp chất có công thức (AAL) có thể được điều chế bằng cách cho hợp chất có công thức (AAH) phản ứng với $C_1.C_4$ alkyl halua hoặc tri- $C_1.C_4$ -alkylorthoformat, và halogen hóa enol ete có thu được công thức (AAM) trong các điều kiện đã biết (xem ví dụ Y. Song, B. Kim and J.-N. Heo, Tetrahedron Letters (2005), 46(36), 5987-5990).



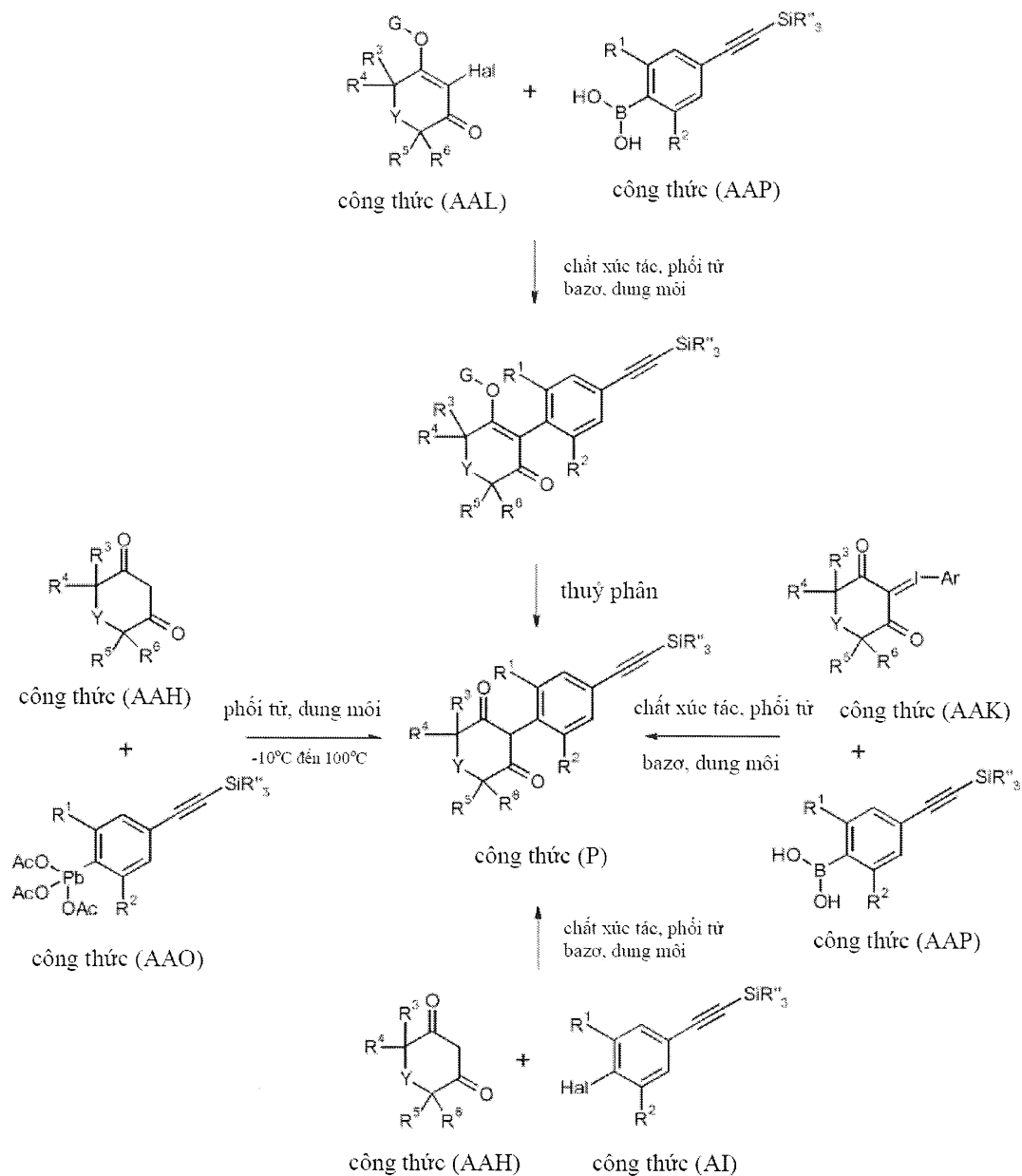
Theo phương pháp khác, hợp chất có công thức (A), trong đó X là methyl, có thể được điều chế bằng cách cho hợp chất có công thức (AAH) phản ứng với hợp chất có công thức (AE) với sự có mặt của chất xúc tác paladi thích hợp (ví dụ 0,001-50% paladi(II) axetat đối với hợp chất (AAH)) và bazơ (ví dụ 1 đến 10 đương lượng kali

phosphat đối với hợp chất (AAH)) và tốt hơn là với sự có mặt của phối tử thích hợp (ví dụ 0,001-50% (2-dicyclohexylphosphino)-2',4',6'-triisopropylbiphenyl đối với hợp chất (AAH)), và trong dung môi thích hợp (ví dụ dioxan), tốt hơn là từ 25°C đến 200°C và tùy ý trong điều kiện gia nhiệt bằng vi sóng.

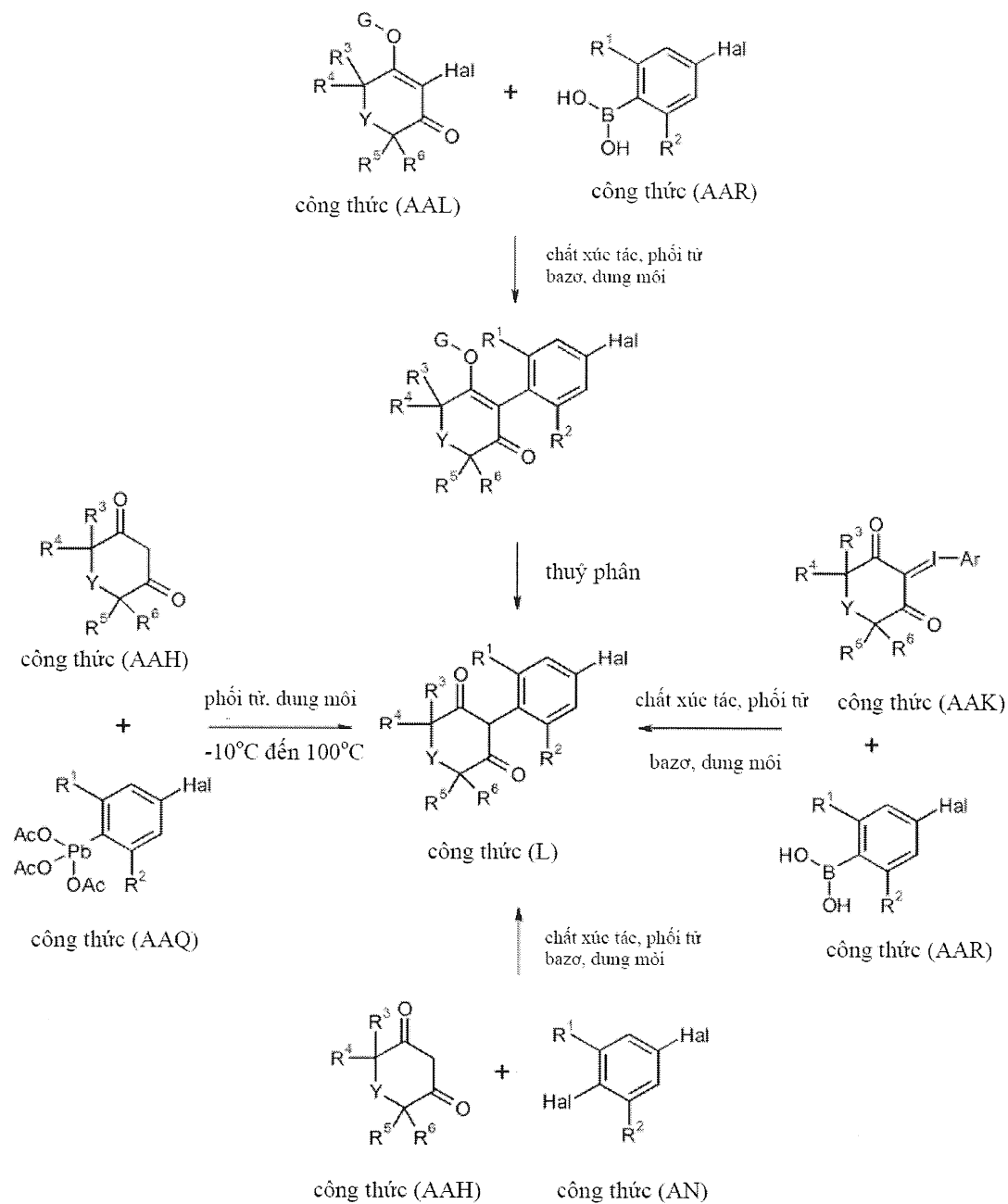


Các chất ghép nối tương tự được biết trong tài liệu (xem ví dụ, S. Buchwald *et al.*, J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1360-1370; B. Hong *et al.* WO 2005/000233). Theo cách khác, hợp chất có công thức (A) có thể được điều chế bằng cách cho hợp chất có công thức (AAH) phản ứng với hợp chất có công thức (AE) với sự có mặt của chất xúc tác đồng thích hợp (ví dụ 0,001-50% đồng(I) iodua đối với hợp chất (AAH)) và bazơ (ví dụ 1 đến 10 đương lượng xesi cacbonat đối với hợp chất (AAH)) và tốt hơn là với sự có mặt của phối tử thích hợp (ví dụ 0,001-50% L-prolin đối với hợp chất (AAH)), và trong dung môi thích hợp (ví dụ dimetylsulfoxit), tốt hơn là từ 25°C đến 200°C. Các chất ghép nối tương tự được biết trong tài liệu (xem ví dụ, Y. Jiang *et al.*, Synlett, (2005), 18, 2731-2734, và X. Xie *et al.*, Organic Letters (2005), 7(21), 4693-4695).

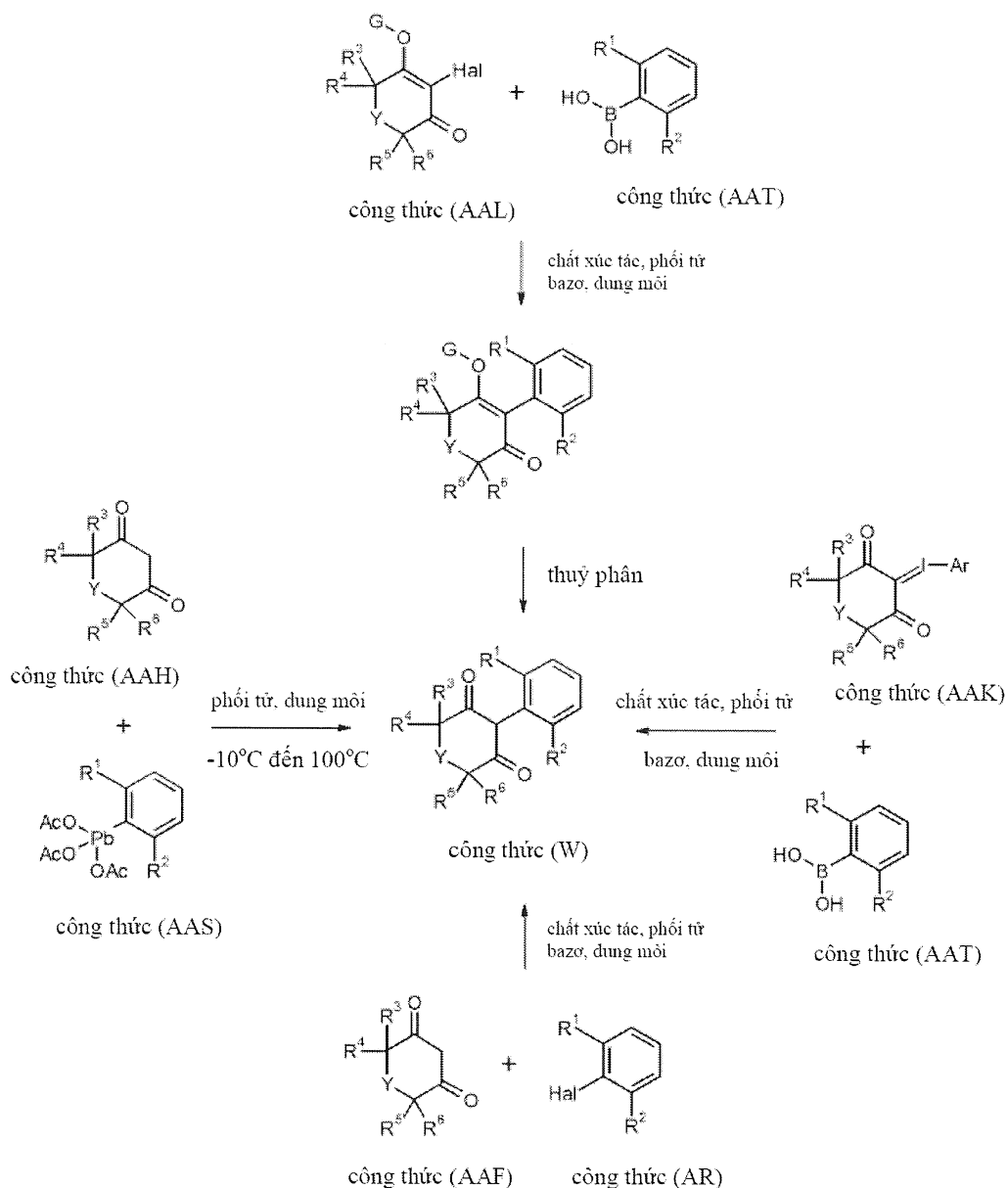
Hợp chất có công thức (P), trong đó R'' là C₁-C₄alkyl, cũng có thể được điều chế nhờ sử dụng các phương pháp tương tự được mô tả trước đây, bắt đầu từ các tiền chất được silyl hóa (AAO), (AAP) và (AAI). Các hợp chất (AAO), (AAP) và (AAI) là các phương pháp đã biết, hoặc có thể được điều chế nhờ sử dụng các phương pháp tương tự với các phương pháp được mô tả trước đây.



Tương tự, hợp chất có công thức (L) cũng có thể được điều chế từ các tiền chất được halogen hóa thích hợp, nhờ sử dụng các phương pháp tương tự với các phương pháp được mô tả trước đây.



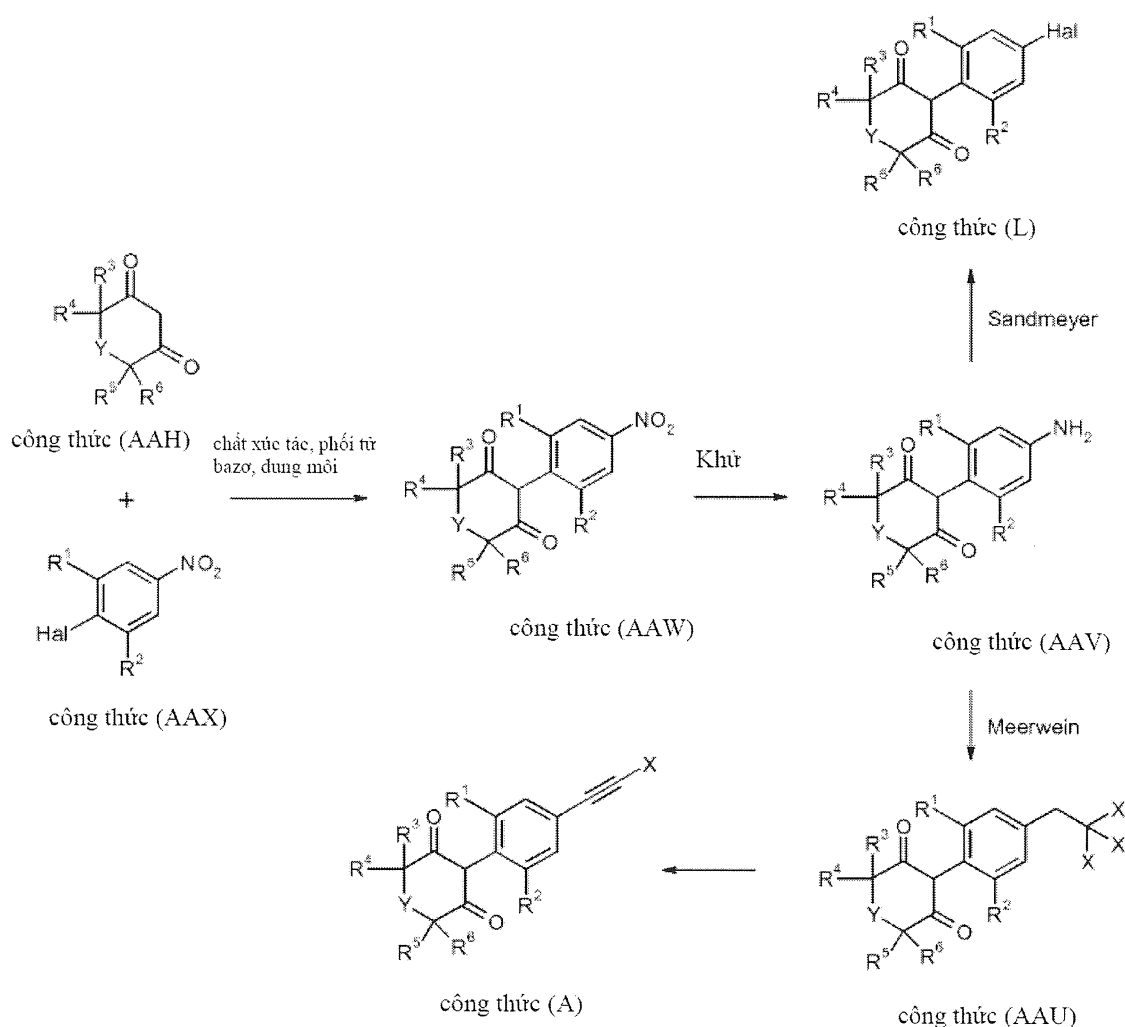
Tương tự, hợp chất có công thức (W) cũng có thể được điều chế từ các tiền chất thích hợp, nhờ sử dụng các phương pháp tương tự với các phương pháp được mô tả trước đây.



Hơn thế nữa, hợp chất có công thức (L) có thể được điều chế bằng cách cho hợp chất có công thức (AAH) phản ứng với halonitrobenzen có công thức (AAX) (trong các điều kiện tương tự với các điều kiện được mô tả để ghép nối hợp chất có công thức (AAH) và hợp chất có công thức (AE) để tạo ra hợp chất có công thức (A)), để tạo ra hợp chất có công thức (AAW) mà sau đó được khử trong các điều kiện chuẩn (đối với các ví dụ tương tự, xem T. N. Wheeler, CA1113959). Sau đó anilin (AAV) được chuyển hóa thành aryl halua (L) trong các điều kiện Sandmeyer (đối với các ví dụ tương tự T. N. Wheeler, CA1113959). Theo cách khác, hợp chất có công thức AAU, trong đó X là clo, có thể được điều chế bằng cách cho anilin có công thức AAV phản ứng với 1,1-dicloetylen, muối kim loại thích hợp như đồng(II) clorua, kim loại hoặc

alkyl nitrit thích hợp trong dung môi thích hợp ở nhiệt độ thích hợp. Phản ứng này là ví dụ của quá trình aryl hóa Meerwein, và các ví dụ được biết trong tài liệu (xem ví dụ T. Himmler, US 20100234651 và J-P. A. M. Bongartz, J. T. M. Linders, L. Meerpoel, G. S. E. Van Lommen, E. Coesemans, M. Braeken, C. F. R. N. Buyck, M. J. M. Berwaer, K. A. G. J. M. De Waepenaert, P. W. M. Roevens, G. M. Boeckx, P. V. Davidenko, WO 2008148868).

Hợp chất có công thức (A) có thể được điều chế từ hợp chất có công thức (AAU) trong các điều kiện tương tự với các điều kiện được mô tả để chuyển hóa hợp chất có công thức (J) thành hợp chất có công thức (D).



Các quy trình điều chế các hợp chất vòng dion 4-etynyl-phenyl hoặc 4-(but-1-ynyl)-phenyl có công thức (ZZ)

Các hợp chất vòng dion 4-etylnyl-phenyl (và các dẫn xuất keto-enol của chúng), có công thức (ZZ) như được mô tả ở đây trong đó XX là hydro, có thể được điều chế theo các quy trình được mô tả ở đây, ví dụ, nêu trên, bằng cách thế, trong các trường hợp thích hợp, chất phản ứng có thành phần chính là axetylen thích hợp trong (các) phản ứng thích hợp, đặc biệt liên quan đến sự ưu tiên trong tài liệu, hoặc bằng cách khử bảo vệ các hợp chất axetylen được thế bằng silyl (SiR''_3) (như hợp chất có công thức (P), (AI), (AW), (AAP), (AAO), với điều kiện là trong trường hợp này các chất này có dion vòng được định nghĩa hẹp (hoặc dẫn xuất keto-enol của nó) theo / tương đương với dion vòng hoặc keto-enol vòng như được định nghĩa trong công thức (ZZ)), ví dụ, nhờ sử dụng các điều kiện đã biết. Xem ví dụ, Các ví dụ 17, 18 và 19 dưới đây.

Theo một phương án, 4-(but-1-ynyl)-phenyl các hợp chất vòng dion (và keto-enol các dẫn xuất của chúng), có công thức (ZZ) như được mô tả ở đây trong đó XX là etyl, được điều chế nhờ bằng cách cải biến thích hợp các quy trình điều chế hợp chất các hợp chất vòng dion 4-(prop-1-ynyl)-phenyl trong công thức (I).

Các chế phẩm diệt cỏ

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm diệt cỏ, ví dụ, để sử dụng trong phương pháp kiểm soát cỏ dại (ví dụ, cây một lá mầm như cỏ dại) ở cây trồng có ích, chế phẩm này chứa hợp chất có công thức (I) như được định nghĩa ở đây (ví dụ, lượng có tác dụng diệt cỏ của chúng), và chất nông hóa dụng gần như trơ (ví dụ, chất mang, chất pha loãng và/hoặc dung môi nông hóa dụng, chất hỗ trợ nông hóa dụng, chất nhũ hóa / chất hoạt động bề mặt / chất có hoạt tính bề mặt nông hóa dụng, và/hoặc chất phụ gia nông hóa dụng khác).

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm diệt cỏ, ví dụ, để sử dụng trong phương pháp kiểm soát cỏ dại (ví dụ, cây một lá mầm như cỏ dại) ở cây trồng có ích, chứa hợp chất có công thức (I) như được định nghĩa ở đây (ví dụ, lượng có tác dụng diệt cỏ của chúng), và chất mang, chất pha loãng và/hoặc dung môi nông hóa dụng.

Theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, hợp chất có công thức (I) tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó.

Các hợp chất có công thức (I) theo sáng chế có thể được sử dụng làm tác nhân bảo vệ mùa màng ở dạng không biến đổi, như thu được bằng cách tổng hợp, nhưng, để sử dụng làm thuốc diệt cỏ, chúng thường được điều chế thành các chế phẩm (các dạng điều chế) diệt cỏ, ví dụ, theo nhiều cách khác nhau, chứa một hoặc nhiều chất nông hóa dụng gần như trơ (ví dụ, chất mang, chất pha loãng và/hoặc dung môi nông hóa dụng, chất hỗ trợ nông hóa dụng, chất nhũ hóa / chất hoạt động bề mặt / chất có hoạt tính bề mặt nông hóa dụng, và/hoặc chất phụ gia nông hóa dụng khác).

Các dạng điều chế (các chế phẩm diệt cỏ) có thể ở nhiều dạng vật lý khác nhau, ví dụ ở dạng bột để rắc, gel, bột làm ướt, cốm được tẩm hoặc phủ để phân phối bằng tay hoặc cơ học lên vị trí đích, cốm phân tán trong nước, cốm tan trong nước, cốm nhũ hóa, viên nén phân tán trong nước, viên nén sủi, băng tan trong nước, chất cô nhũ hóa, chất cô vi nhũ hóa, nhũ tương dầu trong nước (EW) hoặc nước trong dầu (WO), các hệ nhiều pha khác như các sản phẩm dầu/nước/dầu và nước/dầu/nước, dạng chảy trong dầu, dạng phân tán trong nước, dạng phân tán trong dầu, huyền phù nhũ tương, huyền phù bao nang, chất lỏng hòa tan, chất cô tan trong nước (với nước hoặc dung môi hữu cơ trộn lẫn với nước làm chất mang), màng polyme được tẩm hoặc ở các dạng khác đã biết, ví dụ, từ tài liệu Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5th Edition, 1999. Thành phần hoạt tính có thể được đưa vào các vi sợi hoặc các vi que làm bằng polyme hoặc monome có thể polyme hóa và có đường kính nằm trong khoảng từ 0,1 đến 50 micron và tỉ lệ các mặt là giữa 10 và 1000.

Các dạng điều chế này có thể được sử dụng trực tiếp hoặc được pha loãng trước khi sử dụng. Sau đó chúng có thể được dùng nhờ dụng cụ xịt lên đất hoặc khí thích hợp hoặc dụng cụ dùng vào đất khác hệ tưới trực trung tâm hoặc phương tiện tưới nhỏ giọt.

Các dạng điều chế pha loãng có thể được điều chế, ví dụ, với nước, phân bón lỏng, vi chất dinh dưỡng, vi sinh vật, dầu hoặc dung môi.

Các dạng điều chế có thể được điều chế, ví dụ, bằng cách trộn thành phần hoạt tính với chất hỗ trợ trong công thức nhằm thu được các chế phẩm ở dạng rắn, cốm, dung dịch, huyền phù hoặc nhũ tương được chia nhỏ. Các thành phần hoạt tính cũng có thể được chứa trong các vi nang mịn gồm có lõi và vỏ polyme. Vi nang thường có

đường kính từ 0,1 đến 500 micromet. Chúng chứa các thành phần hoạt tính với lượng nằm trong khoảng từ 25 đến 95% khối lượng của viên nang. Các thành phần hoạt tính có thể có mặt dưới dạng chất lỏng kỹ thuật, dưới dạng dung dịch thích hợp, dưới dạng hạt mịn ở dạng phân tán rắn hoặc lỏng hoặc ở dạng rắn nguyên khối. Màng bao nang bao gồm, ví dụ, gồm tự nhiên và tổng hợp, xenluloza, copolyme styren-butadien hoặc vật liệu tạo màng tương tự thích hợp khác, polyacrylonitril, polyacrylat, polyeste, polyamit, polyure, polyuretan, nhựa aminoplast hoặc tinh bột biến tính hóa học hoặc các polyme khác mà được biết bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực liên quan.

Theo cách khác, “các vi nang” mịn có thể được tạo ra trong đó thành phần hoạt tính có mặt dưới dạng hạt được chia nhỏ trong nền chất bazơ rắn, nhưng trong trường hợp đó vi nang này không được bao nang bằng màng hạn chế khuếch tán như nêu ở đoạn trên.

Các thành phần hoạt tính có thể được hấp thu trên chất mang xốp. Điều này giúp cho các thành phần hoạt tính được giải phóng ra xung quanh ở lượng được kiểm soát (ví dụ, giải phóng chậm). Các dạng chế phẩm giải phóng có kiểm soát khác là cốm và bột trong đó thành phần hoạt tính được phân tán hoặc hòa tan trong nền rắn chứa polyme, sáp hoặc chất rắn thích hợp có khối lượng phân tử thấp. Các polyme thích hợp là polyvinyl axetat, polystyren, polyolefin, polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidon, polyvinyl pyrrolidon được alkyl hóa, copolyme của polyvinyl pyrrolidon và maleic anhydrua và este và bán este của chúng, xenluloza este được biến đổi hóa học như cacboxymetyl xenluloza, metyl xenluloza, hydroxyetyl xenluloza, ví dụ về sáp thích hợp là sáp polyetylen, sáp polyetylen được oxy hóa, sáp este như sáp montan, sáp có nguồn gốc tự nhiên như sáp carnauba, sáp candelilla, sáp ong, v.v.. Các vật liệu nền thích hợp khác cho các dạng điều chế giải phóng chậm là tinh bột, stearin, lignin.

Các thành phần của dạng điều chế (ví dụ, các thành phần trợ) thích hợp để điều chế chế phẩm theo sáng chế thường đã được biết *per se*.

Để làm chất mang lỏng và/hoặc dung môi (ví dụ, dung môi hữu cơ), ví dụ, để sử dụng trong (các) chế phẩm diệt cỏ theo sáng chế, có thể sử dụng: nước, dung môi thơm như toluen, m-xylen, o-xylen, p-xylen hoặc hỗn hợp của chúng, cumen, hỗn hợp hydrocacbon thơm có khoảng nhiệt độ sôi từ 140 đến 320°C (ví dụ, được biết dưới

nhãn hiệu như Solvesso[®], Shellsol A[®], Caromax[®], Hydrosol[®]), chất mang parafin hoặc isoparafin như dầu parafin, dầu khoáng, dung môi hydrocacbon khử thơm với khoảng nhiệt độ sôi từ 50 đến 320°C (ví dụ, được biết với nhãn hiệu, chẳng hạn, Exxsol[®]), dung môi hydrocacbon không khử thơm có khoảng nhiệt độ sôi từ 100 đến 320°C (ví dụ, được biết với nhãn hiệu Varsol[®]), dung môi isoparafin có khoảng nhiệt độ sôi từ 100 đến 320°C (ví dụ, được biết với nhãn hiệu như Isopar[®] hoặc Shellsol T[®]), hydrocacbon như xyclohexan, tetrahydronaphtalen (tetralin), decahydronaphtalen, alpha-pinen, d-limonen, hexadecan, isooctan; dung môi este như etyl axetat, *n*- hoặc *iso*- butyl axetat, amyl axetat, *i*-bornyl axetat, 2-ethylhexyl axetat, C₆ – C₁₈ alkyl este của axit axetic (ví dụ, được biết dưới nhãn hiệu Exxate[®]), etyl este của axit lactic, propyl este của axit lactic, butyl este của axit lactic, benzyl benzoat, benzyl lactat, dipropylenglycol dibenzoat, hoặc dialkyl este của axit succinic, maleic hoặc fumaric; dung môi phân cực như *N*-metyl pyrrolidon, *N*-etyl pyrrolidon, C₃-C₁₈-alkyl pyrrolidon, gamma-butyrolacton, dimetylsulfoxit, *N,N*-dimetylformamit, *N,N*-dimetylxetamit, *N,N*-dimetyllactamit, dimetylamit của axit béo C₄-C₁₈, dimetylamit của benzoic, axetonitril, axeton, metyl etyl keton, metyl-isobutyl keton, isoamyl keton, 2-heptanon, xyclohexanon, isophoron, metyl isobutenyl keton (mesityl oxit), axetophenon, etylen cacbonat, propylen cacbonat, hoặc butylen cacbonat;

dung môi rượu hoặc chất pha loãng như metanol, etanol, propanol, *n*- hoặc isobutanol, *n*- hoặc iso- pentanol, 2-etyl hexanol, *n*-octanol, rượu tetrahydrofurfurylic, 2-metyl-2,4-pentandiol, 4-hydroxy-4-metyl-2-pentanon, xyclohexanol, rượu benzylic, etylen glycol, etylen glycol butyl ete, etylen glycol metyl ete, dietylen glycol, dietylen glycol butyl ete, dietylen glycol monoetyl ete, dietylen glycol monometyl ete, propylen glycol, dipropylen glycol, dipropylen glycol monometyl ete, hoặc dung môi glycol monoete tương tự khác dựa trên nguồn etylen glycol, propylen glycol hoặc butylen glycol, trietylen glycol, polyetylen glycol (ví dụ, PEG 400), polypropylenglycol với phân tử khối là 400- 4000, hoặc glyxerol;

glyxerol axetat, glyxerol diaxetat, glyxerol triaxetat, 1,4-dioxan, dietylen glycol abietat, clobenzen, clotoluen; este axit béo như metyl octanoat, isopropyl myristat, metyl laurat, metyl oleat, hỗn hợp của metyl este của axit béo C₈-C₁₀, metyl este của dầu hạt cải dầu, etyl este của dầu hạt cải dầu, metyl este dầu đậu nành, etyl este dầu đậu nành, dầu thực vật (ví dụ, dầu hạt cải dầu hoặc dầu đậu nành); axit béo như axit

oleic, axit linoleic, hoặc axit linolenic; hoặc este của axit phosphoric hoặc phosphonic như triethyl phosphat, C_3 - C_{18} -tris-alkyl phosphat, alkylaryl phosphat, hoặc bis-octyl-octyl phosphonat.

Nước thường là chất mang lỏng được chọn để pha loãng các dịch đặc.

Các chất mang rắn thích hợp là, ví dụ, bột talc, titan dioxit, đất sét pyrophyli, silic oxit (silic oxit thăng hoa hoặc kết tủa và tùy ý được tạo chức hoặc xử lý, ví dụ silan hóa), đất sét atapulgit, tảo cát, đá vôi, canxi cacbonat, bentonit, canxi montomorilonit, vỏ hạt bông, bột lúa mì thô, bột đậu nành, đá bột, bột gỗ, vỏ óc chó nghiền, lignin và các vật liệu tương tự, như được mô tả, ví dụ, trong EPA CFR 180.1001. (c) & (d). Phân bón được tạo hạt hoặc nghiền bột cũng có thể được sử dụng làm chất mang rắn.

Nhiều chất có hoạt tính bề mặt có thể được sử dụng thuận lợi trong chế phẩm rắn và lỏng (các chế phẩm diệt cỏ), đặc biệt là trong các dạng điều chế (các chế phẩm diệt cỏ) mà có thể được pha loãng bằng nước trước khi sử dụng. Chất có hoạt tính bề mặt có thể là anion, cation, lưỡng tính, không ion hoặc polyme và chúng có thể được sử dụng làm chất nhũ hóa, làm ướt, phân tán hoặc huyền phù hoặc cho các mục đích khác. Chất có hoạt tính bề mặt tiêu biểu bao gồm, ví dụ, muối của alkyl sulfat, như dietanolamoni lauryl sulfat; natri lauryl sulfat, muối của alkylarylsulfonat, như canxi hoặc natri dodexylbenzensulfonat; sản phẩm cộng alkylphenol-alkylen oxit, như nonylphenol etoxylat; sản phẩm cộng rượu-alkylen oxit, như tridexyl rượu etoxylat; xà phòng, như natri stearat; muối của alkylnaphtalensulfonat, như natri dibutylnaphtalensulfonat; dialkyl este của muối sulfosuccinat, như natri di(2-ethylhexyl)sulfosuccinat; sorbitol este, như sorbitol oleat; amin bậc bốn, như lauryl trimetylamoni clorua, polyetylen glycol este của axit béo, như polyetylen glycol stearat; copolyme khối của etylen oxit và propylen oxit; và muối của mono- và di-alkyl phosphat este; và cũng như các chất khác được mô tả, ví dụ, trong "McCutcheon's Detergents và Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

Các thành phần công thức khác (ví dụ, các thành phần trợ) mà có thể thường được dùng trong các công thức (các chế phẩm diệt cỏ) bao gồm các chất ức chế kết tinh, chất thay đổi độ nhớt, chất tạo huyền phù, thuốc nhuộm, chất chống oxi hóa, chất

tạo bọt, chất hấp thụ ánh sáng, chất hỗ trợ trộn, chất tạo phức, chất trung hòa hoặc thay đổi độ pH và/hoặc dung dịch đệm, chất ức chế ăn mòn, chất thơm, chất làm ướt, chất cải thiện sự hấp thụ, vi chất dinh dưỡng, chất dẻo hóa, chất làm trượt, chất làm trơn, chất phân tán, chất làm đặc, chất chống đông, chất diệt vi khuẩn, tác nhân tương hợp và hoặc chất làm hòa tan và/hoặc phân bón rắn và lỏng.

Chế phẩm (công thức) này có thể có hoạt chất bổ sung, ví dụ các thuốc diệt cỏ khác, các chất giảm tác hại của thuốc diệt cỏ, chất điều hòa sinh trưởng thực vật, thuốc diệt nấm hoặc thuốc diệt côn trùng.

Các chế phẩm theo sáng chế có thể bao gồm thêm chất phụ gia (thường được gọi là chất hỗ trợ), chứa dầu khoáng, dầu thực vật hoặc có nguồn gốc từ động vật, alkyl (ví dụ, C₁-C₆alkyl) este của các dầu này hoặc hỗn hợp của các dầu này và các dẫn xuất dầu / este dầu. Lượng chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu) được sử dụng trong chế phẩm theo sáng chế thường nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10%, dựa trên hỗn hợp phun. Ví dụ, chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu) có thể được thêm vào thùng phun ở nồng độ mong muốn sau khi hỗn hợp phun đã được điều chế. Các chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu) ưu tiên bao gồm dầu khoáng hoặc dầu có nguồn gốc thực vật, ví dụ dầu hạt cải dầu, dầu oliu hoặc dầu hướng dương, dầu thực vật nhũ hóa, như AMIGO® (Loveland Products Inc.), C₁-C₆alkyl este của dầu có nguồn gốc thực vật, ví dụ metyl este, hoặc dầu có nguồn gốc động vật, như dầu cá hoặc mỡ bò. Chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu) ưu tiên chứa dầu hạt cải dầu được metyl hóa (metyl este của dầu hạt cải dầu). Chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu) ưu tiên khác chứa, ví dụ, làm thành phần hoạt tính, gần 80% khối lượng alkyl este của dầu cá và 15% khối lượng dầu hạt cải dầu được metyl hóa (metyl este của dầu hạt cải dầu), và còn 5% khối lượng các chất nhũ hóa và chất điều chỉnh độ pH thông thường. Đặc biệt là các chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu) ưu tiên chứa (các) C₁-C₆alkyl este của (các) axit béo C₈-C₂₂, đặc biệt là (các) metyl este của (các) axit béo C₈-C₂₂ (đặc biệt là C₁₂-C₁₈); tốt hơn là metyl este của axit lauric, axit palmitic, hoặc axit oleic. Các este này lần lượt được biết là metyl laurat (CAS-111-82-0), metyl palmitat (CAS-112-39-0) và metyl oleat (CAS-112-62-9). Dẫn xuất metyl este của axit béo là AGNIQUE ME 18 RD-F® (ví dụ, có sẵn từ hãng Cognis). Các dẫn xuất dầu này và dẫn xuất dầu khác cũng đã biết từ Compendium of Herbicide Adjuvants, Xuất bản lần thứ 5, Southern Illinois University, 2000.

Việc dùng và tác động của các chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu) nêu trên có thể còn được cải thiện bằng cách kết hợp chúng với các chất có hoạt tính bề mặt, như chất có hoạt tính bề mặt không ion, anion, cation hoặc lưỡng tính. Ví dụ về chất có hoạt tính bề mặt không ion, anion, cation hoặc lưỡng tính thích hợp, ví dụ, dùng cho mục đích này, được liệt kê trong trang 7 và 8 của WO97/34485. Các chất hoạt động bề mặt được ưu tiên là chất hoạt động bề mặt anion thuộc loại dodecylbenzylsulfonat, đặc biệt là muối canxi của chúng, và cả chất hoạt động bề mặt không ion thuộc loại etoxylat rượu béo. Dưới dạng các chất hoạt động bề mặt không ion, đặc biệt ưu tiên là các rượu béo C_{12} - C_{22} etoxylat hóa, tốt hơn là có độ etoxylat hóa nằm trong khoảng từ 5 đến 40. Ví dụ về các chất hoạt động bề mặt có bán trên thị trường là loại Genapol (Clariant). Cũng được ưu tiên là các chất hoạt động bề mặt silicon, đặc biệt là heptametyltrisiloxan được biến đổi bởi polyalkyl-oxit, mà được bán trên thị trường, ví dụ, dưới tên SILWET L-77®, và cả chất hoạt động bề mặt được perfluor hóa. Nồng độ của chất có hoạt tính bề mặt so với tổng chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu) thường nằm trong khoảng từ 1 đến 50% khối lượng chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu). Ví dụ về chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu) mà chứa hỗn hợp dầu và/hoặc dầu khoáng và/hoặc các dẫn xuất của chúng với các chất hoạt động bề mặt là TURBOCHARGE®, ADIGOR® (đều thuộc Syngenta Crop Protection AG), ACTIPRON® (BP Oil UK Limited), AGRI-DEX® (Helena Chemical Company).

Các chất có hoạt tính bề mặt nêu trên cũng có thể được sử dụng riêng rẽ trong các dạng điều chế, tức là không có chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu).

Hơn thế nữa, việc bổ sung dung môi hữu cơ vào hỗn hợp chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu) / chất hoạt động bề mặt có thể góp phần cải thiện thêm hoạt tính. Các dung môi thích hợp là, ví dụ, dung môi hydrocacbon nặng thơm như dung môi SOLVESSO® hoặc AROMATIC® (Exxon Corporation). Nồng độ của các dung môi này có thể, ví dụ, nằm trong khoảng từ 10 đến 80% khối lượng chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu). Chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu) này, mà có thể trộn lẫn với dung môi, được mô tả, ví dụ, trong US 4 834 908. Chất phụ gia dầu có bán trên thị trường được mô tả ở đây được biết dưới tên MERGE® (BASF). Chất phụ gia dầu (chất hỗ trợ dầu) khác mà được ưu tiên theo sáng chế là SCORE® và ADIGOR® (cả hai của hãng Syngenta Crop Protection AG).

Ngoài chất phụ gia dầu (chất bổ trợ dầu) liệt kê ở trên, để cải thiện hoạt tính của các chế phẩm theo sáng chế, cũng có thể bổ sung các dạng chế phẩm chứa alkylpyrrolidon, (ví dụ, AGRIMAX® từ ISP) vào hỗn hợp phun. Các dạng chế phẩm chứa latic tổng hợp, như, ví dụ, các hợp chất polyacrylamit, polyvinyl hoặc poly-1-p-menten (ví dụ, BOND®, COURIER® hoặc EMERALD®) cũng có thể được sử dụng.

Chất bổ trợ dầu (chất phụ gia dầu) được đặc biệt ưu tiên, ví dụ, để sử dụng trong chế phẩm diệt cỏ theo sáng chế, là chất cô nhũ hóa mà chứa:

(i) rượu được etoxyl hóa, mà tốt hơn là bao gồm rượu béo C_{12} - C_{22} được etoxyl hóa (tốt hơn là có độ etoxyl nằm trong khoảng từ 5 đến 40); và

(ii) hỗn hợp của hydrocacbon nặng thơm, mà tốt hơn là bao gồm (hoặc tốt hơn là bao gồm 50% hoặc nhiều hơn khối lượng hydrocacbon nặng thơm của) hỗn hợp của naphthalen, mỗi chất được được thế bằng một hoặc nhiều alkyl trong đó (các) alkyl này có tổng cộng 1-4 nguyên tử cacbon trên mỗi phân tử naphthalen (ví dụ, Solvesso 200 NDTM); và

(iii) dầu hạt cải dầu được metyl hóa (metyl este của dầu hạt cải dầu) (ví dụ, Agnique ME 18 RD-FTM), làm chất bổ trợ; tốt hơn là có mặt ở lượng khoảng 47% khối lượng và/hoặc 45% khối lượng chất bổ trợ dầu / chất phụ gia dầu / chất cô nhũ hóa. Một ví dụ của chất cô nhũ hóa làm chất bổ trợ dầu (chất phụ gia dầu) là ADIGORTM, hiện được bán ở nhiều nước bởi hãng Syngenta.

Nếu chất cô nhũ hóa làm chất bổ trợ dầu nêu trên được sử dụng, tốt hơn là nó được bổ sung vào chế phẩm diệt cỏ sau khi pha loãng (ví dụ, bằng nước và/hoặc trong thùng phun), phổ biến là trước khi dùng cho cỏ và/hoặc cây trồng có ích và/hoặc cho khu vực trồng chúng. Theo một phương án cụ thể, chế phẩm diệt cỏ, ví dụ, sau khi pha loãng (ví dụ, bằng nước và/hoặc trong thùng phun), chứa chất cô nhũ hóa làm chất bổ trợ dầu nêu trên, và thêm amoni sulphat và/hoặc rượu isopropyl.

Các dầu bổ trợ như được mô tả ở đoạn trước có thể được dùng làm hoặc chất lỏng mang trong đó hoạt chất được hòa tan, nhũ tương hóa hoặc phân tán thích hợp với dạng vật lý của hoạt chất.

Theo một phương án cụ thể khác, chế phẩm diệt cỏ theo sáng chế chứa chất bổ trợ nông hóa dụng chứa di-isononyl este của axit 1,2-xyclohexan dicarboxylic (ví dụ,

số đăng ký CAS 166412-78-8), ví dụ, như được bán bởi BASF dưới tên HexamollTM DINCHTM. “Isononyl” trong ngữ cảnh này có nghĩa là một hoặc nhiều, tốt hơn là hỗn hợp của hai hoặc nhiều, đồng phân phân nhánh của C₉H₁₉. Theo một phương án cụ thể, chế phẩm diệt cỏ, ví dụ, sau khi pha loãng (ví dụ, bằng nước và/hoặc trong thùng phun), chứa di-isononyl este của axit 1,2-xyclohexan dicarboxylic, và thêm amoni sulphat và/hoặc rượu isopropyl.

Theo một phương án cụ thể khác, chế phẩm diệt cỏ theo sáng chế chứa chất hỗ trợ nông hóa dụng chứa chất hỗ trợ phosphat hữu cơ và/hoặc phosphonat hữu cơ. Tốt hơn là, chất hỗ trợ phosphat là tris-[C₄-C₁₂alkyl hoặc 2-(C₂-C₆alkoxy)etyl-] este của axit phosphoric, hoặc tốt hơn là tris-(2-ethylhexyl) phosphat, tris-n-octyl phosphat và/hoặc tris-[2-(n-butoxy)etyl] phosphat, hoặc tốt nhất là tris-(2-ethylhexyl) phosphat. Tốt hơn là, chất hỗ trợ phosphonat là bis-(C₃-C₁₂alkyl) este của axit C₃-C₁₂alkyl-phosphonic, hoặc tốt hơn là bis-(2-ethylhexyl) (2-ethylhexyl)phosphonat, bis-(2-ethylhexyl) (n-octyl)phosphonat và/hoặc di-n-butyl (n-butyl)phosphonat.

Các dạng điều chế (các chế phẩm diệt cỏ) thường chứa từ 0,1 đến 99% khối lượng, đặc biệt là từ 0,1 đến 95% khối lượng, hợp chất có công thức I và từ 1 đến 99,9% khối lượng chất nông hóa dụng gần như trơ, mà tốt hơn là bao gồm chất hỗ trợ trong công thức và/hoặc từ 0 đến 30% hoặc từ 0 đến 25% (ví dụ, từ 0,5 đến 30% hoặc từ 0,5 đến 25%) khối lượng chất có hoạt tính bề mặt. Trong khi đó các chế phẩm diệt cỏ (đặc biệt là sản phẩm thương mại) tốt hơn là được sản xuất dưới dạng dịch đặc, người dùng cuối sẽ dùng các công thức điều chế (chế phẩm) pha loãng, ví dụ, công thức điều chế (chế phẩm) pha loãng bằng nước, cụ thể là khi dùng chế phẩm diệt cỏ cho cỏ và/hoặc cho cây trồng có ích và/hoặc cho khu vực trồng chúng.

Tỉ lệ sử dụng các hợp chất có công thức I có thể thay đổi trong giới hạn rộng và tùy thuộc vào bản chất của đất, phương pháp sử dụng (trước hoặc sau nảy mầm; xử lý hạt; dùng vào luống hạt; không dùng cho đất trồng, v.v.), cây trồng, cỏ dại hoặc cỏ cần kiểm soát, điều kiện khí hậu phổ biến, và các yếu tố khác bị ảnh hưởng bởi phương pháp sử dụng, thời gian sử dụng và cây trồng đích. Các hợp chất có công thức I theo sáng chế thường được dùng (tốt hơn là sau nảy mầm) ở tỉ lệ từ 1 đến 2000 g/ha, tốt hơn là từ 1 đến 1000 g / ha và tốt nhất là từ 1 đến 500 g / ha hoặc từ 5 đến 500 g/ha.

Công thức/chế phẩm ưu tiên đặc biệt là có thành phần tiêu biểu sau:

(% = phần trăm khối lượng của chế phẩm):

Chất cô nhũ hóa:

thành phần hoạt tính: 0,3 đến 95%, tốt hơn là 0,5 đến 60% như 1 đến 40%

chất có hoạt tính bề mặt: 1 đến 30%, tốt hơn là 3 đến 20% như 5 đến 15%

dung môi làm chất mang lỏng: 1 đến 80%, tốt hơn là 1 đến 60% như 1 đến 40%

Tro:

thành phần hoạt tính: 0,1 đến 10%, tốt hơn là 0,1 đến 5%

chất mang rắn: 99,9 đến 90%, tốt hơn là 99,9 đến 99%

Huyền phù cô đặc:

thành phần hoạt tính: 1 đến 75%, tốt hơn là 3 đến 50% hoặc 10 đến 50%

Nước: 98 đến 24%, tốt hơn là 95 đến 30% hoặc 88 đến 30%

chất có hoạt tính bề mặt: 1 đến 40%, tốt hơn là 2 đến 30%

Bột để làm ướt:

thành phần hoạt tính: 0,5 đến 90%, tốt hơn là 1 đến 80%

chất có hoạt tính bề mặt: 0,5 đến 20%, tốt hơn là 1 đến 15%

chất mang rắn: 5 đến 95%, tốt hơn là 15 đến 90%

Cốm:

thành phần hoạt tính: 0,1 đến 30%, tốt hơn là 0,1 đến 15%

chất mang rắn: 99,5 đến 70%, tốt hơn là 97 đến 85%

Cốm phân tán trong nước:

thành phần hoạt tính: 1 đến 90%, tốt hơn là 10 đến 80%

chất có hoạt tính bề mặt: 0,5 đến 80%, tốt hơn là 5 đến 30%

chất mang rắn: 90 đến 10%, tốt hơn là 70 đến 30%

Các ví dụ sau minh họa thêm, nhưng không làm giới hạn sáng chế.

F1. Dạng cô đặc nhũ hóa	a)	b)	c)	d)
thành phần hoạt tính	5%	10%	25%	50%
canxi dodecylbenzen-sulfonat	6%	8%	6%	8%
polyglycol ete của dầu thầu dầu (36 mol etylen oxit)	4%	-	4%	4%
octylphenol polyglycol ete (7-8 mol etylen oxit)	-	4%	-	2%
NMP (N-metyl-2-pyrrolidon)	-	10%	-	20%
hỗn hợp hydrocacbon thơm C ₉ -C ₁₂	85%	68%	65%	16%

Nhũ tương có nồng độ mong muốn có thể được điều chế từ dịch đặc này bằng cách pha loãng với nước.

F2. Dung dịch	a)	b)	c)	d)
thành phần hoạt tính	5%	10%	50%	90%
1-metoxi-3-(3-metoxi-propoxy)-propan	40%	50%	-	-
polyetylen glycol MW 400	20%	10%	-	-
NMP (N-metyl-2-pyrrolidon)	-	-	50%	10%
hỗn hợp hydrocacbon thơm C ₉ -C ₁₂	35%	30%	-	-

Dung dịch này thích hợp để dùng không pha loãng hoặc sau khi pha loãng bằng nước.

F3. Bột để làm ướt	a)	b)	c)	d)
thành phần hoạt tính	5%	25%	50%	80%
natri lignosulfonat	4%	-	3%	-
natri lauryl sulfat	2%	3%	-	4%

natri diisobutylnaphtalen-sulfonat	-	6%	5%	6%
octylphenol polyglycol ete(7-8 mol etylen oxit)	-	1%	2%	-
axit silicic phân tán cao	1%	3%	5%	10%
cao lanh	88%	62%	35%	-

Thành phần hoạt tính được trộn kỹ với chất bổ trợ và hỗn hợp này được nghiền kỹ trong máy nghiền thích hợp, tạo ra bột dễ làm ướt mà có thể được pha loãng bằng nước để tạo ra huyền phù có nồng độ mong muốn bất kỳ.

F4. Côm được bao	a)	b)	c)
thành phần hoạt tính	0,1%	5%	15%
silic oxit phân tán cao	0,9%	2%	2%
chất mang vô cơ (đường kính 0,1 - 1 mm) ví dụ, CaCO ₃ hoặc SiO ₂	99,0%	93%	83%

Thành phần hoạt tính được hòa tan trong metylen clorua, dung dịch này được phun lên chất mang và dung môi sau đó được làm bay hơi trong chân không.

F5. Côm được bao	a)	b)	c)
thành phần hoạt tính	0,1%	5%	15%
polyetylen glycol MW 200	1,0%	2%	3%
silic oxit phân tán cao	0,9%	1%	2%
chất mang vô cơ (đường kính 0,1 - 1 mm) ví dụ, CaCO ₃ hoặc SiO ₂	98,0%	92%	80%

Thành phần hoạt tính được nghiền mịn được phết một cách đồng nhất, trong máy trộn, lên chất mang được làm ẩm bằng polyetylen glycol. Cốm được phủ không có bụi được thu theo cách này.

F6. Cốm ép đùn	a)	b)	c)	d)
thành phần hoạt tính	0,1%	3%	5%	15%
natri lignosulfonat	1,5%	2%	3%	4%
cacboxymetylxenluloza	1,4%	2%	2%	2%
cao lanh	97,0%	93%	90%	79%

Thành phần hoạt tính được trộn và nghiền với chất bổ trợ và hỗn hợp được làm ẩm bằng nước. Hỗn hợp thu được được ép đùn và sau đó làm khô trong dòng không khí.

F7. Cốm phân tán trong nước	a)	b)	c)	d)
thành phần hoạt tính	5%	10%	40%	90%
natri lignosulfonat	20%	20%	15%	7%
dibutyl naphtalen sulfonat	5%	5%	4%	2%
gôm arabic	2%	1%	1%	1%
đất diatomit	20%	30%	5%	-
natri sulfat	-	4%	5%	-
cao lanh	48%	30%	30%	-

Thành phần hoạt tính được trộn và nghiền với chất bổ trợ và hỗn hợp được làm ẩm bằng nước. Hỗn hợp thu được được ép đùn và sau đó làm khô trong dòng không khí.

F8. Tro	a)	b)	c)
thành phần hoạt tính	0,1%	1%	5%
talc	39,9%	49%	35%
cao lanh	60,0%	50%	60%

Tro sẵn sàng để dùng thu được bằng cách trộn thành phần hoạt tính với chất mang và nghiền hỗn hợp trong máy nghiền thích hợp.

F9. Huyền phù cô đặc	a)	b)	c)	d)
thành phần hoạt tính	3%	10%	25%	50%
propylen glycol	5%	5%	5%	5%
nonylphenol polyglycol ete (15 mol etylen oxit)	-	1%	2%	-
natri lignosulfonat	3%	3%	7%	6%
heteropolysacarit (Xanthan)	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
1,2-benzisothiazolin-3-on	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
nhũ tương dầu silicon	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%
nước	88%	80%	60%	38%

Thành phần hoạt tính được nghiền mịn ban đầu được trộn với chất bổ trợ, tạo ra huyền dịch cô đặc từ đó huyền dịch có nồng độ mong muốn bất kỳ có thể được điều chế bằng cách pha loãng bằng nước.

Sử dụng diệt cỏ - cây trồng có ích, cỏ dại, tỉ lệ dùng và các yếu tố khác

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp kiểm soát cỏ dại (ví dụ, cây một lá mầm như cỏ dại) ở cây trồng có ích, mà bao gồm việc dùng hợp chất có công thức (I), hoặc chế phẩm diệt cỏ chứa hợp chất này, cho cỏ dại và/hoặc cho cây trồng và/hoặc cho khu vực trồng chúng.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm diệt cỏ, cụ thể là để sử dụng trong phương pháp kiểm soát cỏ dại (ví dụ, cây một lá mầm như cỏ dại) ở cây trồng có ích, chứa hợp chất có công thức (I) như được định nghĩa ở đây (ví dụ, lượng có tác dụng diệt cỏ của chúng), và chất mang, chất pha loãng và/hoặc dung môi nông hóa dụng.

Theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, hợp chất có công thức (I) tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó.

Theo một phương án, chế phẩm diệt cỏ cũng có thể chứa một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ khác, ví dụ, dưới dạng (các) hỗn hợp kết hợp đối với hợp chất có công thức (I), và/hoặc chất an toàn. Xem phần Các tổ hợp và hỗn hợp trong bản mô tả này để biết thêm chi tiết của các ví dụ về các dạng này.

Theo tất cả các khía cạnh của sáng chế (ví dụ, phương pháp sử dụng theo sáng chế), cây trồng có ích, ví dụ, trên hoặc trong đó hoặc ở vị trí mà các hợp chất hoặc chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng, bao gồm (ví dụ, là), cụ thể là: ngũ cốc (ví dụ, ngũ cốc không phải yến mạch, cụ thể là ngũ cốc không phải yến mạch không phải lúa miến không phải cây kê, cụ thể hơn là lúa mì, lúa mạch, lúa mạch đen và/hoặc tiểu hắc mạch), lúa, ngô (bắp), mía, cây họ đậu [tốt hơn là đậu nành, đậu phộng, và/hoặc đậu lăng; tốt hơn là đậu nành; trong đó phổ biến là đậu lăng bao gồm đậu đậu khô (ví dụ, đậu thận hoặc đậu tây hoặc đậu pinto mà là *Phaseolus vulgaris*, hoặc đậu xanh mà là *Vigna radiata*), đậu gà, đậu trắng (tức là *Vigna unguiculata*), đậu lăng, đậu tằm khô, và/hoặc đậu khô như đậu hà lan], bông, cải dầu (cụ thể là hạt cải dầu hoặc hạt cải), hướng dương, hạt lanh, củ cải đường, củ cải đường cho chăn nuôi, khoai tây, rau (tốt hơn là rau hai lá mầm), cây lanh, cà chua, cây công nghiệp (như cây lá kim, quả ôliu và/hoặc cây ôliu, cây cọ dầu, cà phê, hoặc cây nho), và/hoặc cây ăn quả (cụ thể là cây ăn quả hai lá mầm và/hoặc lá rộng, và/hoặc cụ thể là táo, cây quả hạch, cây ăn quả dạng cây bụi, cam quýt, dứa, chuối, và/hoặc dâu tây).

Tốt hơn là, theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, cây trồng có ích, ví dụ, trên hoặc trong đó hoặc ở vị trí mà các hợp chất hoặc chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng, bao gồm (ví dụ, là): ngũ cốc (cụ thể là ngũ cốc không phải yến mạch, cụ thể hơn ngũ cốc không phải yến mạch không phải lúa miến không phải cây kê, thậm chí cụ thể hơn lúa mì, lúa mạch, lúa mạch đen và/hoặc tiểu hắc mạch), lúa, ngô (bắp), mía,

cây họ đậu [tốt hơn là đậu nành, đậu phộng, và/hoặc đậu lăng (tốt hơn là đậu nành)], bông, cải dầu (cụ thể là hạt cải dầu hoặc hạt cải), hướng dương, hạt lanh, củ cải đường, củ cải đường cho chăn nuôi, khoai tây, và/hoặc rau (tốt hơn là rau hai lá mầm).

Tốt hơn là, theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, cây trồng có ích, ví dụ, trên hoặc trong đó hoặc ở vị trí mà các hợp chất hoặc chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng, bao gồm (ví dụ, là): lúa mì (ví dụ, lúa mì mùa đông, lúa mì mùa xuân, hoặc lúa mì cứng), lúa mạch (ví dụ, lúa mạch mùa đông hoặc mùa xuân), lúa mạch đen, tiểu hắc mạch, mía, cây họ đậu [tốt hơn là đậu nành, đậu phộng, và/hoặc đậu lăng (tốt hơn là đậu nành)], bông, cải dầu (cụ thể là hạt cải dầu hoặc hạt cải), hướng dương, hạt lanh, củ cải đường, củ cải đường cho chăn nuôi, khoai tây, và/hoặc rau (tốt hơn là rau hai lá mầm).

Thậm chí tốt hơn là, theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, cây trồng có ích, ví dụ, trên hoặc trong đó hoặc ở vị trí mà các hợp chất hoặc chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng, bao gồm (ví dụ, là): cây họ đậu [tốt hơn là đậu nành, đậu phộng, và/hoặc đậu lăng; tốt hơn là đậu nành; trong đó phổ biến là đậu lăng bao gồm đậu khô (ví dụ, đậu thận hoặc đậu tây hoặc đậu pinto mà là *Phaseolus vulgaris*, hoặc đậu xanh mà là *Vigna radiata*), đậu gà, đậu trắng (tức là *Vigna unguiculata*), đậu lăng, đậu tằm khô, và/hoặc đậu khô như đậu hà lan], bông, cải dầu (cụ thể là hạt cải dầu hoặc hạt cải), hướng dương, củ cải đường, củ cải đường cho chăn nuôi, khoai tây, và/hoặc rau (tốt hơn là rau hai lá mầm).

Thuật ngữ "cây trồng" cần được hiểu là cũng bao gồm các cây trồng đã được tạo khả năng chống chịu thuốc diệt cỏ hoặc các loại thuốc diệt cỏ (ví dụ các chất ức chế ALS, GS, EPSPS, PPO và HPPD, và/hoặc 2,4-D hoặc dicamba) là kết quả của các phương pháp gây giống hoặc kỹ thuật di truyền thông thường. Ví dụ về cây trồng đã được tạo khả năng chống chịu ví dụ, với imidazolinon (là chất ức chế ALS), như imazamox, bởi các phương pháp gây giống thông thường, bao gồm Clearfield® cải dầu mùa hè (cây hạt cải) và/hoặc Clearfield® lúa mì và/hoặc Clearfield® lúa (tất cả từ hãng BASF). Ví dụ về cây trồng đã được tạo khả năng chống chịu với thuốc diệt cỏ bằng các phương pháp kỹ thuật di truyền bao gồm ví dụ, các loại ngô hoặc đậu nành chịu glyphosat hoặc glufosinat, cụ thể là các loại được bán dưới nhãn hiệu RoundupReady® hoặc RoundupReady® 2 (cả hai từ hãng Monsanto, cả hai đều chịu

glyphosat) hoặc LibertyLink® (từ hãng Bayer, chịu glufosinat). Lúa chịu glufosinat (LibertyLink®) cũng đã được công bố.

Các cây trồng có ích khác bao gồm đậu nành chịu 2,4-D, ví dụ, đậu nành được biến đổi di truyền để chịu thuốc diệt cỏ 2,4-D, hoặc đậu nành chịu dicamba, ví dụ, đậu nành được biến đổi di truyền để chịu thuốc diệt cỏ dicamba. Đậu nành chịu 2,4-D hoặc dicamba này cũng có thể, cụ thể là, chịu glyphosat hoặc glufosinat. Ví dụ, cây trồng có ích bao gồm đậu nành có đặc điểm chịu dicamba được kết hợp (được ghép vào) với đặc điểm chịu glyphosat, sao cho đậu nành này có khả năng chống chịu với thuốc diệt cỏ glyphosat và dicamba (ví dụ đậu nành Genuity® Roundup Ready® 2 Xtend, đang được phát triển bởi hãng Monsanto).

Cây trồng cũng được hiểu là các cây đã được tạo sức đề kháng với các côn trùng gây hại nhờ các phương pháp công nghệ gen, ví dụ như ngô Bt (kháng sâu đục thân ngô Châu Âu), bông Bt (kháng một đục quả nang bông) và cả khoai tây Bt (kháng bọ cánh cứng Colorado). Ví dụ về ngô Bt là ngô lai Bt-176 của NK® (Syngenta Seeds). Độc tố Bt là protein được tạo ra một cách tự nhiên bởi vi khuẩn trong đất *Bacillus thuringiensis*. Ví dụ về độc tố và cây chuyển gen có khả năng tổng hợp độc tố như vậy được mô tả trong EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 và EP-A-427 529. Ví dụ về cây chuyển gen mà chứa một hoặc nhiều gen mã hóa cho khả năng kháng thuốc diệt côn trùng và biểu hiện một hoặc nhiều độc tố là KnockOut® (ngô), Yield Gard® (ngô), NuCOTIN33B® (bông), Bollgard® (bông), NewLeaf® (khoai tây), NatureGard® và Protexcta®. Cây trồng và hạt của chúng có thể chịu thuốc diệt cỏ và có cùng thời điểm có thể cũng chống chịu với việc ăn của côn trùng (đặc điểm chuyển gen "ghép vào"). Hạt có thể, ví dụ, có khả năng biểu hiện protein Cry3 hoạt động làm chết diệt côn trùng và ở cùng thời điểm có thể chịu glyphosat. Thuật ngữ "cây trồng" cần được hiểu là cũng bao gồm cây trồng thu được từ các phương pháp gây giống hoặc kỹ thuật di truyền thông thường mà còn chứa các đặc điểm về sản lượng (ví dụ, tăng hương vị, khả năng bảo quản, hàm lượng dinh dưỡng).

Theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, cỏ dại, ví dụ, cần được kiểm soát và/hoặc ức chế sự sinh trưởng, có thể là cỏ dại một lá mầm (ví dụ, cỏ) và/hoặc hai lá mầm. Tốt hơn là cỏ, ví dụ, cần được kiểm soát và/hoặc ức chế sự sinh trưởng, bao gồm hoặc là cỏ dại một lá mầm, tốt hơn là cỏ một lá mầm.

Theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, phổ biến là, cỏ dại một lá mầm (tốt hơn là cỏ), ví dụ, cần được kiểm soát và/hoặc ức chế sự sinh trưởng, bao gồm (ví dụ, là) cỏ thuộc giống *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Cyperus* (một loài lách), *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Fimbristylis* (một loài lách), *Juncus* (một loài cói), *Leptochloa*, *Lolium*, *Monochoria*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*, *Poa*, *Rottboellia*, *Sagittaria*, *Scirpus* (một loài lách), *Setaria* và/hoặc *Sorghum*; cụ thể là: *Alopecurus myosuroides* (ALOMY, tên tiếng Anh là “cỏ đen”), *Apera spica-venti*, *Avena fatua* (AVEFA, tên tiếng Anh là “yến mạch dại”), *Avena ludoviciana*, *Avena sterilis*, *Avena sativa* (tên tiếng Anh là “yến mạch” (mọc tự nhiên)), *Brachiaria decumbens*, *Brachiariaplantaginea*, *Bromus tectorum*, *Digitaria horizontalis*, *Digitaria insularis*, *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (tên tiếng Anh là “cỏ sân kho thông thường”, ECHCG), *Echinochloa oryzoides*, *Echinochloa colona* hoặc *colonum*, *Eleusine indica*, *Eriochloa villosa* (tên tiếng Anh là “cỏ chén có lông tơ”), *Leptochloa chinensis*, *Leptochloa panicoides*, *Lolium perenne* (LOLPE, tên tiếng Anh là “cỏ hoang mọc quanh năm”), *Lolium multiflorum* (LOLMU, tên tiếng Anh là “cỏ hoang Ý”), *Lolium persicum* (tên tiếng Anh là “cỏ lông vược Persian”), *Lolium rigidum*, *Panicum miliaceum* (tên tiếng Anh là “kê proso dại”), *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Poa annua* (POAAN, tên tiếng Anh là “cỏ xanh mọc quanh năm”), *Scirpus maritimus*, *Scirpus juncooides*, *Setaria viridis* (SETVI, tên tiếng Anh là “cỏ đuôi cáo xanh”), *Setaria faberi* (SETFA, tên tiếng Anh là “cỏ đuôi cáo khổng lồ”), *Setaria glauca*, *Setaria lutescens* (tên tiếng Anh là “cỏ đuôi cáo vàng”), *Sorghum bicolor*, và/hoặc *Sorghum halepense* (tên tiếng Anh là “cỏ Johnson”); và/hoặc cụ thể là: *Brachiaria platyphylla* (BRAPP), *Panicum dichotomiflorum* (PANDI), và/hoặc *Sorghum vulgare*. Theo cách khác hoặc ngoài ra, cỏ dại một lá mầm (tốt hơn là cỏ), ví dụ, cần được kiểm soát và/hoặc ức chế sự sinh trưởng, bao gồm cỏ bắp mọc tự nhiên (ngô mọc tự nhiên).

Theo một phương án ưu tiên theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, cỏ dại một lá mầm, ví dụ, cần được kiểm soát và/hoặc ức chế sự sinh trưởng, là cỏ một lá mầm; trong trường hợp đó chúng thường bao gồm (ví dụ, là) cỏ thuộc giống *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachiaria*, *Bromus*, *Cenchrus*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleusine*, *Eriochloa*, *Leptochloa*, *Lolium*, *Ottochloa*, *Panicum*, *Pennisetum*, *Phalaris*,

Poa, Rottboellia, Setaria và/hoặc Sorghum. Theo cách khác hoặc ngoài ra, the monocotyledonous (tốt hơn là grassy) cỏ dại, ví dụ, cần được kiểm soát và/hoặc ức chế sự sinh trưởng, bao gồm cỏ bắp mọc tự nhiên (ngô mọc tự nhiên).

Theo một phương án ưu tiên theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, cỏ một lá mầm, ví dụ, cần được kiểm soát và/hoặc ức chế sự sinh trưởng, là cỏ “mùa ẩm” (khí hậu ẩm); trong trường hợp đó tốt hơn là chúng bao gồm (ví dụ, là) cỏ thuộc giống Brachiaria, Cenchrus, Digitaria, Echinochloa, Eleusine, Eriochloa, Leptochloa, Ottochloa, Panicum, Pennisetum, Phalaris, Rottboellia, Setaria và/hoặc Sorghum. Theo cách khác hoặc ngoài ra, cỏ một lá mầm, ví dụ, cần được kiểm soát và/hoặc ức chế sự sinh trưởng, bao gồm cỏ bắp mọc tự nhiên (ngô mọc tự nhiên). Tốt hơn là, cỏ một lá mầm, ví dụ, cần được kiểm soát và/hoặc ức chế sự sinh trưởng, là cỏ “mùa ẩm” (khí hậu ẩm) bao gồm (ví dụ, là) cỏ thuộc giống Brachiaria, Cenchrus, Digitaria, Echinochloa, Eleusine, Eriochloa, Panicum, Setaria và/hoặc Sorghum; và/hoặc cỏ một lá mầm, ví dụ, cần được kiểm soát và/hoặc ức chế sự sinh trưởng, bao gồm cỏ bắp mọc tự nhiên (ngô mọc tự nhiên).

Theo một phương án cụ thể khác theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, cỏ một lá mầm, ví dụ, cần được kiểm soát và/hoặc ức chế sự sinh trưởng, là cỏ “mùa lạnh” (khí hậu lạnh); trong trường hợp đó chúng thường bao gồm (ví dụ, là) cỏ thuộc giống Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Bromus, Lolium và/hoặc Poa.

Ở cây ngũ cốc không phải yến mạch như lúa mì và/hoặc lúa mạch, sự kiểm soát và/hoặc ức chế sự sinh trưởng của cỏ dại thuộc giống Alopecurus, Apera, Avena, đặc biệt là *Avena fatua*, Bromus, Lolium, Phalaris, và/hoặc Setaria được ưu tiên; cụ thể là Alopecurus, Avena (đặc biệt là *Avena fatua*), Lolium và/hoặc Setaria (đặc biệt là *Setaria viridis*, *Setaria lutescens*, *Setaria faberi* và/hoặc *Setaria glauca*).

Theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, theo phương án cụ thể, cỏ dại, ví dụ, cần được kiểm soát và/hoặc ức chế sự sinh trưởng ví dụ, bằng cách dùng hợp chất có công thức (I), có thể là cỏ dại một lá mầm (ví dụ, cỏ Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Digitaria, Echinochloa, Eleusine, Eriochloa, Leptochloa, Lolium, Ottochloa, Panicum, Pennisetum, Phalaris, Poa, Rottboellia, Setaria và/hoặc Sorghum),

- mà chống chịu một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ ức chế ACCaza (ACCaza = axetyl-coenzyme A cacboxylaza) được chọn từ nhóm bao gồm pinoxaden, clodinafop-propargyl, fenoxaprop-P-etyl, diclofop-metyl, fluazifop-P-butyl, haloxyfop-P-metyl, quizalofop-P-etyl, propaquizafop, xyhalofop-butyl, clethodim, setoxydim, xycloxydim, tralkoxydim và butroxydim;

- và/hoặc mà chống chịu glyphosat;

- và/hoặc chống chịu với một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ ức chế ALS (ALS = axetolactat synthaza), như một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ sulfonyl ure (ví dụ, iodosulfuron-metyl, mesosulfuron-metyl, tribenuron-metyl, triasulfuron, prosulfuron, sulfosulfuron, pyrazosulfuron-etyl, bensulfuron-metyl, nicosulfuron, flazasulfuron, iofensulfuron, metsulfuron-metyl, hoặc hoặc thuốc diệt cỏ sulfonyl ure khác bất kỳ được mô tả trong The Pesticide Manual, xuất bản lần thứ 15, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Protection Council) và/hoặc một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ triazolopyrimidin (ví dụ, florasulam, pyroxulam hoặc penoxulam) và/hoặc một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ pyrimidinyl-(thio hoặc oxy)-benzoat (ví dụ, bispyribac-natri hoặc pyriftalit) và/hoặc một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ sulfonylamino-cacbonyl-triazolinon (ví dụ, thien carbazon-metyl, propoxycarbazon-natri hoặc flucarbazon-natri) và/hoặc một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ imidazolinon (ví dụ, imazamox).

Cỏ dại có tính chống chịu (cụ thể là chống chịu chất ức chế ACCaza, chống chịu glyphosat, và/hoặc chống chịu chất ức chế ALS) này đặc biệt bao gồm *Alopecurus myosuroides*, *Apera spica-venti*, *Avena fatua*, *Avena sterilis*, *Brachiaria decumbens*, *Brachiariaplantaginea*, *Digitaria horizontalis*, *Digitaria insularis*, *Digitaria sanguinalis*, *Echinochloa colona*, *Echinochloa crus-galli*, *Eleusine indica*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Lolium perenne*, *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa*, *Setaria viridis*, *Setaria faberi*, *Setaria glauca*, và/hoặc *Sorghum halepense*.

Theo một phương án cụ thể hơn của sáng chế, hợp chất có công thức (I) có thể được dùng cho cỏ một lá mầm (ví dụ, được chọn từ một trong số (các) danh sách cỏ dại nêu trên):

(a1) mà chống chịu với một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ ức chế ACCaza (ví dụ, được chọn từ danh sách thuốc diệt cỏ ức chế ACCaza nêu trên) ít nhất một phần nhờ đột biến (ví dụ, thay thế) một hoặc nhiều axit amin trên điểm đích ACCaza ở cỏ dại (ví

dụ, xem S.B. Powles and Qin Yu, “Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides”, *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, pp. 317-347, ví dụ, xem trang 325-327 cụ thể là Bảng 3, ví dụ về cỏ dại kháng và/hoặc các phân tử thể axit amin này); và/hoặc

(a2) mà chống chịu với glyphosat ít nhất một phần nhờ đột biến (ví dụ, thay thế một hoặc nhiều axit amin trên điểm đích EPSPS ở cỏ dại được hướng đích bởi glyphosat (ví dụ, xem bài báo S.B. Powles and Qin Yu, pp. 327-329 nêu trên); và/hoặc

(a3) mà chống chịu với một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ ức chế ALS (ví dụ, được chọn từ danh sách thuốc diệt cỏ ức chế ALS nêu trên) ít nhất một phần nhờ đột biến (ví dụ, thế) một hoặc nhiều axit amin trên điểm đích ALS ở cỏ dại (ví dụ, xem S.B. Powles and Qin Yu, “Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides”, *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, pp. 317-347, ví dụ, xem trang 322-324 cụ thể là Bảng 2, ví dụ về cỏ dại kháng và/hoặc các phân tử thể axit amin này); và/hoặc

(b) mà chống chịu với: một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ ức chế ACCaza (ví dụ, được chọn từ danh sách nêu trên), và/hoặc glyphosat, và/hoặc một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ ức chế ALS (ví dụ, được chọn từ danh sách nêu trên); ít nhất một phần nhờ sự chống chịu thuốc diệt cỏ loại chuyển hóa ví dụ, ít nhất một phần nhờ sự chuyển hóa thuốc diệt cỏ do sắc tố tế bào P450 gây ra (ví dụ, xem S.B. Powles and Qin Yu, “Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides”, *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2010, 61, pp. 317-347, ví dụ, xem Bảng 4 ở trang 328, ví dụ về cỏ dại kháng này).

Phổ biến là, cỏ hai lá mầm, ví dụ, cần được kiểm soát, bao gồm (ví dụ, là) *Abutilon*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Nasturtium*, *Polygonum*, *Sida*, *Sinapsis*, *Solanum*, *Stellaria*, *Viola*, *Veronica* và/hoặc *Xanthium*.

Các vùng canh tác, và/hoặc vị trí (ví dụ, của cỏ dại và/hoặc của cây trồng có ích), được hiểu là bao gồm vùng đất nơi cây trồng đã sinh trưởng cũng như vùng đất dự tính canh tác các loại cây trồng đó.

Theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, tỉ lệ dùng (phổ biến là cho cỏ dại và/hoặc cho cây trồng có lợi và/hoặc cho khu vực trồng chúng) hợp chất có công thức (I) (mà tùy ý có thể là muối nông được dụng của chúng) thường nằm trong khoảng từ 1 đến 2000 g hợp chất có công thức (I) mỗi hecta (ha) (được đo dưới dạng hợp chất không

phải muối, tức là loại trừ khối lượng của (các) phần tử trái dấu kết hợp bất kỳ của muối), cụ thể là nằm trong khoảng từ 5 đến 1000 g/ha hoặc từ 5 đến 500 g/ha hoặc từ 10 đến 500 g/ha, tốt hơn là từ 10 đến 400 g/ha hoặc từ 20 đến 300 g/ha, hợp chất có công thức (I) (được đo dưới dạng hợp chất không phải muối, tức là loại trừ khối lượng của (các) phần tử trái dấu kết hợp bất kỳ của muối). Theo phương án ưu tiên, tỉ lệ dùng nêu trên là dùng sau khi nảy mầm hợp chất có công thức (I) (mà tùy ý có thể là muối nông được dùng của chúng).

Theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, hợp chất có công thức (I) có thể được dùng (phổ biến là cho cỏ và/hoặc cho cây trồng có lợi và/hoặc cho khu vực trồng chúng) trước và/hoặc sau khi nảy mầm, nhưng tốt hơn là được dùng sau khi nảy mầm.

Các ứng dụng có thể có khác – ví dụ, sử dụng diệt côn trùng và/hoặc diệt ve

Ứng dụng và mục đích chính của các hợp chất có công thức (I) theo sáng chế là ứng dụng làm thuốc diệt cỏ của chúng. Tuy nhiên, ít nhất một số trong số các hợp chất có công thức (I) có thể có hoạt tính kháng một hoặc nhiều loài gây hại (cụ thể là loài gây hại cho nông nghiệp và/hoặc bảo quản thực phẩm). Ví dụ, ít nhất một số trong số các hợp chất có công thức (I) có thể có ít nhất một số hoạt tính diệt côn trùng, diệt ve, diệt ốc và/hoặc diệt giun tròn.

Ít nhất một số trong số các hợp chất có công thức (I) có thể có hoạt tính chống (và/hoặc có thể giúp kiểm soát và/hoặc trừ) côn trùng gây hại, như một hoặc nhiều loại trong số: Coleoptera, Dictyoptera, Diptera, Hemiptera (bao gồm Homoptera), Hymenoptera, Isoptera, Lepidoptera, Orthoptera, Siphonaptera và/hoặc Thysanoptera.

Ít nhất một số trong số các hợp chất có công thức (I) có thể có hoạt tính kháng (và/hoặc có thể giúp kiểm soát và/hoặc trừ) ve gây hại và/hoặc các loài gây hại thuộc loại *Acarina* khác, như một hoặc nhiều loại trong số: Acalitus spp, Aculus spp, Acaricalus spp, Aceria spp, Acarus siro, Amblyomma spp., Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus spp., Bryobia spp, Calipitimerus spp., Chorioptes spp., Dermanyssus gallinae, Dermatophagoides spp, Eotetranychus spp, Eriophyes spp., Hemitarsonemus spp, Hyalomma spp., Ixodes spp., Olygonychus spp, Ornithodoros

spp., Polyphagotarsonus latus, Panonychus spp., Phyllocoptruta oleivora, Phytoneus spp., Polyphagotarsonemus spp., Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Steneotarsonemus spp., Tarsonemus spp. và/hoặc Tetranychus spp.

Ít nhất một số trong số các hợp chất có công thức (I) có thể có hoạt tính kháng (và/hoặc có thể giúp kiểm soát và/hoặc trừ) động vật không xương sống gây hại khác (tức là không phải côn trùng, không phải ve), ví dụ, giun tròn và/hoặc động vật thân mềm gây hại.

Côn trùng, ve, giun tròn và/hoặc động vật thân mềm dưới đây nhìn chung nói đến động vật gây hại.

Ví dụ về các loài gây hại, mà các hợp chất có công thức (I) có thể được thử và/hoặc dùng lên và/hoặc cho chúng, bao gồm một hoặc nhiều loại trong số: *Myzus* spp. như *Myzus persicae* (rệp), *Aphis* spp. như *Aphis gossypii* (rệp) hoặc *Aphis fabae* (rệp), *Lygus* spp. (bọ cánh cứng), *Dysdercus* spp. (bọ cánh cứng), *Nilaparvata lugens* (rầy nâu), *Nephotettix incticeps* (leafhopper), *Nezara* spp. (bọ rầy), *Euschistus* spp. (bọ rầy), *Leptocorisa* spp. (bọ rầy), *Frankliniella occidentalis* (bọ trĩ), *Thrips* spp. (bọ trĩ), *Leptinotarsa decemlineata* (Xén tóc khoai tây Colorado), *Anthonomus grandis* (bọ rùa hai bông), *Aonidiella* spp. (côn trùng rệp vảy), *Trialeurodes* spp. (ruồi trắng), *Bemisia tabaci* (ruồi trắng), *Ostrinia nubilalis* (Bọ rầy ngô châu Âu), *Spodoptera littoralis* (sâu lá cây bông), *Heliothis virescens* (sâu chồi cà chua), *Helicoverpa armigera* (sâu quả cây bông), *Helicoverpa zea* (sâu quả cây bông), *Sylepta derogata* (sâu cuốn lá cây bông), *Pieris brassicae* (bướm trắng), *Plutella maculipennis* (sâu tơ cải bắp), *Agrotis* spp. (sâu bướm), *Chilo suppressalis* (sâu đục thân lúa), *Locusta migratoria* (cào cào), *Chortiocetesterminifera* (cào cào), *Diabrotica* spp. (sâu đục rễ), *Panonychus ulmi* (Rệp đỏ châu Âu), *Panonychus citri* (rệp đỏ trên cây có múi), *Tetranychus* spp. như *Tetranychus urticae* (nhện hai chấm) hoặc *Tetranychus cinnabarinus* (nhện carmine), *Phyllocoptruta oleivora* (rệp gỏi trên cây có múi), *Polyphagotarsonemus latus* (rệp bản rộng), *Brevipalpus* spp. (rệp dẹp), *Boophilus microplus* (bọ gia súc), *Dermacentor variabilis* (bọ chó Mỹ), *Ctenocephalus felis* (ve ở mèo), *Liriomyza* spp. (sâu ăn lá), *Musca domestica* (ruồi), *Aedes aegypti* (muỗi), *Anopheles* spp. (muỗi), *Culex* spp. (muỗi), *Lucilia* spp. (nhặng), *Blattella germanica* (gián), *Periplaneta americana* (gián), *Blattella orientalis* (gián), mỗi thuộc loài Mastotermitidae

(ví dụ *Mastotermes* spp.), thuộc loài Kalotermitidae (ví dụ *Neotermes* spp.), thuộc loài Rhinotermitidae (ví dụ *Coptotermesformosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus*, hoặc *R. santonensis*) hoặc thuộc loài Termitidae (ví dụ *Globitermessulfureus*), *Solenopsisgeminata* (kiến lửa), *Monomoriumpharaonis* (kiến Pharaoh), *Damalinia* spp. hoặc *Linognathus* spp. (chấy rận), *Meloidogyne* spp. (giun tròn nốt sần vùng rễ), *Globodera* spp. hoặc *Heterodera* spp. (giun tròn nang), *Pratylenchus* spp. (giun tròn gây tổn thương), *Rhodopholus* spp. (giun tròn đục chuỗi), *Tylenchulus* spp. (giun tròn trên cây có mùi), *Haemonchus contortus* (giun xoắn), *Caenorhabditis elegans* (trùn giấm), *Trichostrongylus* spp. (giun tròn đường tiêu hóa) và/hoặc *Deroceras reticulatum* (sên). Tổ hợp và hỗn hợp

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm diệt cỏ, ví dụ, để sử dụng trong phương pháp kiểm soát cỏ dại (ví dụ, cây một lá mầm như cỏ dại) ở cây trồng có ích, chứa hợp chất có công thức (I) như được định nghĩa ở đây (ví dụ, lượng có tác dụng diệt cỏ của chúng), và chất mang, chất pha loãng và/hoặc dung môi nông hóa dụng, và còn chứa một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ khác, và/hoặc chất an toàn.

Theo tất cả các khía cạnh của sáng chế, hợp chất có công thức (I) tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó.

Ví dụ về các hỗn hợp/tổ hợp này, chứa một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ khác và/hoặc chất an toàn, sẽ đưa ra dưới đây sau.

Các hợp chất có công thức (I) theo sáng chế có thể được sử dụng kết hợp với một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ khác, ví dụ, dưới dạng (các) thành phần kết hợp trong hỗn hợp đối với hợp chất có công thức (I). Tốt hơn là, trong các hỗn hợp này (cụ thể là trong các hỗn hợp cụ thể được bộc lộ dưới đây), hợp chất có công thức (I) là một trong các hợp chất được liệt kê trong các Bảng 1 đến 25 hoặc 26 hoặc 27 và/hoặc một trong các hợp chất được lấy ví dụ (ví dụ, A-1 đến A-18, hoặc A-19 đến A-41, hoặc P-3 đến P-7) như được mô tả ở đây ví dụ, dưới đây.

Cụ thể là, các hỗn hợp sau của hợp chất có công thức (I) với một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ khác được bộc lộ một cách cụ thể:

hợp chất có công thức I + axetoclo, hợp chất có công thức I + axiflofen, hợp chất có công thức I + axiflofen-natri, hợp chất có công thức I + aclonifen, hợp chất có công thức I + acrolein, hợp chất có công thức I + alaclo, hợp chất có công thức I +

aloxydim, hợp chất có công thức I + rượu allylic, hợp chất có công thức I + ametryn, hợp chất có công thức I + amicarbazon, hợp chất có công thức I + amidosulfuron, hợp chất có công thức I + aminopyralit, hợp chất có công thức I + amitrol, hợp chất có công thức I + amoni sulfamat, hợp chất có công thức I + anilofo, hợp chất có công thức I + asulam, hợp chất có công thức I + atraton, hợp chất có công thức I + atrazin, hợp chất có công thức I + azimsulfuron, hợp chất có công thức I + BCPC, hợp chất có công thức I + beflubutamit, hợp chất có công thức I + benazolin, hợp chất có công thức I + benfluralin, hợp chất có công thức I + benfuresat, hợp chất có công thức I + bensulfuron, hợp chất có công thức I + bensulfuron-metyl, hợp chất có công thức I + bensulit, hợp chất có công thức I + bentazon, hợp chất có công thức I + benzfendizon, hợp chất có công thức I + benzobixyclon, hợp chất có công thức I + benzofenap, hợp chất có công thức I + bifenox, hợp chất có công thức I + bilanafos, hợp chất có công thức I + bispyribac, hợp chất có công thức I + bispyribac-natri, hợp chất có công thức I + borax, hợp chất có công thức I + bromaxin, hợp chất có công thức I + bromobutit, hợp chất có công thức I + bromoxynil, hợp chất có công thức I + bromoxynil heptanoat, hợp chất có công thức I + bromoxynil octanoat, hợp chất có công thức I + bromoxynil heptanoat + bromoxynil octanoat, hợp chất có công thức I + butaclo, hợp chất có công thức I + butafenaxin, hợp chất có công thức I + butamifos, hợp chất có công thức I + butralin, hợp chất có công thức I + butroxydim, hợp chất có công thức I + butylat, hợp chất có công thức I + axit cacodylic, hợp chất có công thức I + canxi clorat, hợp chất có công thức I + cafenstrol, hợp chất có công thức I + carbetamit, hợp chất có công thức I + carfentrazon, hợp chất có công thức I + carfentrazon-etyl, hợp chất có công thức I + CDEA, hợp chất có công thức I + CEPC, hợp chất có công thức I + chloransulam, hợp chất có công thức I + chloransulam-metyl, hợp chất có công thức I + chlorflurenol, hợp chất có công thức I + chlorflurenol-metyl, hợp chất có công thức I + chloridazon, hợp chất có công thức I + cloimuron, hợp chất có công thức I + cloimuron-etyl, hợp chất có công thức I + axit cloaxetic, hợp chất có công thức I + clotoluron, hợp chất có công thức I + clopropham, hợp chất có công thức I + closulfuron, hợp chất có công thức I + clothal, hợp chất có công thức I + clothal-dimetyl, hợp chất có công thức I + xinidon-etyl, hợp chất có công thức I + xinmetylin, hợp chất có công thức I + xinosulfuron, hợp chất có công thức I + cisanilit, hợp chất có công thức I + clethodim, hợp chất có công thức I + clodinafop, hợp chất có công

thức I + clodinafop-propargyl, hợp chất có công thức I + clomazon, hợp chất có công thức I + clomeprop, hợp chất có công thức I + clopyralit, hợp chất có công thức I + cloransulam, hợp chất có công thức I + cloransulam-metyl, hợp chất có công thức I + CMA, hợp chất có công thức I + 4-CPB, hợp chất có công thức I + CPMF, hợp chất có công thức I + 4-CPP, hợp chất có công thức I + CPPC, hợp chất có công thức I + cresol, hợp chất có công thức I + cumyluron, hợp chất có công thức I + xyanamit, hợp chất có công thức I + xyanazin, hợp chất có công thức I + xycloat, hợp chất có công thức I + xyclosulfamuron, hợp chất có công thức I + xycloxydim, hợp chất có công thức I + xyhalofop, hợp chất có công thức I + xyhalofop-butyl, hợp chất có công thức I + 2,4-D, hợp chất có công thức I + 2,4-D-dimetylamoni, hợp chất có công thức I + 2,4-D-2-ethylhexyl, hợp chất có công thức I + muối cholin của 2,4-D (xem ví dụ, Các ví dụ 2 và 3 của WO2010/123871A1), hợp chất có công thức I + 2,4-D + glyphosat, hợp chất có công thức I + 2,4-D-dimetylamoni + glyphosat, hợp chất có công thức I + 2,4-D-2-ethylhexyl + glyphosat, hợp chất có công thức I + muối cholin của 2,4-D + glyphosat (xem ví dụ, Các ví dụ 2 và 3 của WO2010/123871A1), hợp chất có công thức I + 3,4-DA, hợp chất có công thức I + daimuron, hợp chất có công thức I + dalapon, hợp chất có công thức I + dazomet, hợp chất có công thức I + 2,4-DB, hợp chất có công thức I + 3,4-DB, hợp chất có công thức I + 2,4-DEB, hợp chất có công thức I + desmedipham, hợp chất có công thức I + dicamba, hợp chất có công thức I + dicamba-dimetylamoni, hợp chất có công thức I + dicamba-kali, hợp chất có công thức I + dicamba-natri, hợp chất có công thức I + dicamba-diglycolamin, hợp chất có công thức I + muối *N,N*-bis-[aminopropyl]metylamin của dicamba (xem ví dụ, US2012/0184434A1), hợp chất có công thức I + dicamba + glyphosat, hợp chất có công thức I + dicamba-dimetylamoni + glyphosat, hợp chất có công thức I + dicamba-kali + glyphosat, hợp chất có công thức I + dicamba-natri + glyphosat, hợp chất có công thức I + dicamba-diglycolamin + glyphosat, hợp chất có công thức I + muối *N,N*-bis-[aminopropyl]metylamin của dicamba + glyphosat, hợp chất có công thức I + diclobenil, hợp chất có công thức I + ortho-diclobenzen, hợp chất có công thức I + para-diclobenzen, hợp chất có công thức I + dicloprop, hợp chất có công thức I + dicloprop-P, hợp chất có công thức I + diclofop, hợp chất có công thức I + diclofop-metyl, hợp chất có công thức I + diclosulam, hợp chất có công thức I + difenzoquat, hợp chất có công thức I + difenzoquat metilsulfat, hợp chất có công thức I +

diflufenican, hợp chất có công thức I + diflufenzopyr, hợp chất có công thức I + dimefuron, hợp chất có công thức I + dimepiperat, hợp chất có công thức I + dimetaclo, hợp chất có công thức I + dimetametryn, hợp chất có công thức I + dimetenamid, hợp chất có công thức I + dimetenamid-P, hợp chất có công thức I + dimetipin, hợp chất có công thức I + axit dimetylarsinic, hợp chất có công thức I + dinitramin, hợp chất có công thức I + dinoterb, hợp chất có công thức I + diphenamit, hợp chất có công thức I + diquat, hợp chất có công thức I + diquat dibromua, hợp chất có công thức I + dithiopyr, hợp chất có công thức I + diuron, hợp chất có công thức I + DNOC, hợp chất có công thức I + 3,4-DP, hợp chất có công thức I + DSMA, hợp chất có công thức I + EBEP, hợp chất có công thức I + endothal, hợp chất có công thức I + EPTC, hợp chất có công thức I + esprocarb, hợp chất có công thức I + etalfluralin, hợp chất có công thức I + etametsulfuron, hợp chất có công thức I + etametsulfuron-metyl, hợp chất có công thức I + etofumesat, hợp chất có công thức I + etoxyfen, hợp chất có công thức I + etoxysulfuron, hợp chất có công thức I + etobenzanit, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop-etyl, hợp chất có công thức I + fenoxaprop-P, hợp chất có công thức I + fenoxaprop-P-etyl, hợp chất có công thức I + fenoxasulfon (CAS Reg. No. 639826-16-7), hợp chất có công thức I + fentrazamit, hợp chất có công thức I + ferrous sulfat, hợp chất có công thức I + flamprop-M, hợp chất có công thức I + flazasulfuron, hợp chất có công thức I + florasulam, hợp chất có công thức I + fluazifop, hợp chất có công thức I + fluazifop-butyl, hợp chất có công thức I + fluazifop-P, hợp chất có công thức I + fluazifop-P-butyl, hợp chất có công thức I + flucarbazon, hợp chất có công thức I + flucarbazon-natri, hợp chất có công thức I + flucetosulfuron, hợp chất có công thức I + flucloalin, hợp chất có công thức I + flufenaxet, hợp chất có công thức I + flufenpyr, hợp chất có công thức I + flufenpyr-etyl, hợp chất có công thức I + flumetsulam, hợp chất có công thức I + flumiclorac, hợp chất có công thức I + flumiclorac-pentyl, hợp chất có công thức I + flumioxazin, hợp chất có công thức I + fluometuron, hợp chất có công thức I + floglycofen, hợp chất có công thức I + floglycofen-etyl, hợp chất có công thức I + flupropanat, hợp chất có công thức I + flupyrsulfuron, hợp chất có công thức I + flupyrsulfuron-metyl-natri, hợp chất có công thức I + flurenol, hợp chất có công thức I + fluridon, hợp chất có công thức I + flocloidon, hợp chất có công thức I + floxypyr, hợp chất có công thức I + floxypyr-meptyl, hợp chất có công thức I + floxypyr-

butometyl, hợp chất có công thức I + flurtamon, hợp chất có công thức I + fluthiaxet, hợp chất có công thức I + fluthiaxet-metyl, hợp chất có công thức I + fomesafen, hợp chất có công thức I + foramsulfuron, hợp chất có công thức I + fosamin, hợp chất có công thức I + glufosinat, hợp chất có công thức I + glufosinat-amoni, hợp chất có công thức I + glufosinat-P, hợp chất có công thức I + glyphosat, hợp chất có công thức I + glyphosat-diamoni, hợp chất có công thức I + glyphosat-isopropylamoni, hợp chất có công thức I + glyphosat-kali, hợp chất có công thức I + halosulfuron, hợp chất có công thức I + halosulfuron-metyl, hợp chất có công thức I + haloxyfop, hợp chất có công thức I + haloxyfop-P, hợp chất có công thức (I) + haloxyfop-metyl, hợp chất có công thức (I) + haloxyfop-P-metyl, hợp chất có công thức I + HC-252, hợp chất có công thức I + hexazinon, hợp chất có công thức I + imazametabenz, hợp chất có công thức I + imazametabenz-metyl, hợp chất có công thức I + imazamox, hợp chất có công thức I + imazapic, hợp chất có công thức I + imazapyr, hợp chất có công thức I + imazaquin, hợp chất có công thức I + imazethapyr, hợp chất có công thức I + imazosulfuron, hợp chất có công thức I + indanofan, hợp chất có công thức I + iodometan, hợp chất có công thức I + iodosulfuron, hợp chất có công thức I + iodosulfuron-metyl-natri, hợp chất có công thức I + ioxynil, hợp chất có công thức I + ipfencarbazon (CAS Reg. No. 212201-70-2), hợp chất có công thức I + isoproturon, hợp chất có công thức I + isouron, hợp chất có công thức I + isoxaben, hợp chất có công thức I + isoxaclotol, hợp chất có công thức I + isoxaflutol, hợp chất có công thức I + karbutilat, hợp chất có công thức I + lactofen, hợp chất có công thức I + lenaxin, hợp chất có công thức I + linuron, hợp chất có công thức I + MAA, hợp chất có công thức I + MAMA, hợp chất có công thức I + MCPA, hợp chất có công thức I + MCPA-thioetyl, hợp chất có công thức I + MCPB, hợp chất có công thức I + mecoprop, hợp chất có công thức I + mecoprop-P, hợp chất có công thức I + mefenaxet, hợp chất có công thức I + mefluidit, hợp chất có công thức I + mesosulfuron, hợp chất có công thức I + mesosulfuron-metyl, hợp chất có công thức I + mesotrion, hợp chất có công thức I + metam, hợp chất có công thức I + metamifop, hợp chất có công thức I + metamitron, hợp chất có công thức I + metazaclo, hợp chất có công thức I + metazosulfuron (NC-620, CAS Reg. No. 868680-84-6), hợp chất có công thức I + metabenzthiazuron, hợp chất có công thức I + axit metylarsonic, hợp chất có công thức I + metyldymron, hợp chất có công thức I + methyl isothioxyanat, hợp chất có công thức I + metobenzuron,

hợp chất có công thức I + metolaclo, hợp chất có công thức I + S-metolaclo, hợp chất có công thức I + metosulam, hợp chất có công thức I + metoxuron, hợp chất có công thức I + metribuzin, hợp chất có công thức I + metsulfuron, hợp chất có công thức I + metsulfuron-metyl, hợp chất có công thức I + MK-616, hợp chất có công thức I + molinate, hợp chất có công thức I + monolinuron, hợp chất có công thức I + MSMA, hợp chất có công thức I + naproanilit, hợp chất có công thức I + napropamit, hợp chất có công thức I + naptalam, hợp chất có công thức I + neburon, hợp chất có công thức I + nicosulfuron, hợp chất có công thức I + axit nonanoic, hợp chất có công thức I + norflurazon, hợp chất có công thức I + axit oleic (axit béo), hợp chất có công thức I + orbencarb, hợp chất có công thức I + orthosulfamuron, hợp chất có công thức I + oryzalin, hợp chất có công thức I + oxadiargyl, hợp chất có công thức I + oxadiazon, hợp chất có công thức I + oxasulfuron, hợp chất có công thức I + oxaziclomefon, hợp chất có công thức I + oxyfluorfen, hợp chất có công thức I + paraquat, hợp chất có công thức I + paraquat diclorua, hợp chất có công thức I + pebulat, hợp chất có công thức I + pendimetalin, hợp chất có công thức I + penoxsulam, hợp chất có công thức I + pentaclophenol, hợp chất có công thức I + pentanoclo, hợp chất có công thức I + pentoxazon, hợp chất có công thức I + petoxamit, hợp chất có công thức I + dầu mỏ, hợp chất có công thức I + phenmedipham, hợp chất có công thức I + phenmedipham-ethyl, hợp chất có công thức I + picloram, hợp chất có công thức I + picolinafen, hợp chất có công thức I + pinoxaden, hợp chất có công thức I + piperophos, hợp chất có công thức I + kali arsenit, hợp chất có công thức I + kali azit, hợp chất có công thức I + pretilaclo, hợp chất có công thức I + primisulfuron, hợp chất có công thức I + primisulfuron-metyl, hợp chất có công thức I + prodiamin, hợp chất có công thức I + profluazol, hợp chất có công thức I + profoxydim, hợp chất có công thức I + prometon, hợp chất có công thức I + prometryn, hợp chất có công thức I + propaclo, hợp chất có công thức I + propanil, hợp chất có công thức I + propaquizafop, hợp chất có công thức I + propazin, hợp chất có công thức I + propham, hợp chất có công thức I + propisoclo, hợp chất có công thức I + propoxycarbazon, hợp chất có công thức I + propoxycarbazon-natri, hợp chất có công thức I + propyrisulfuron (TH-547, CAS Reg. No. 570415-88-2), hợp chất có công thức I + propyzamit, hợp chất có công thức I + prosulfocarb, hợp chất có công thức I + prosulfuron, hợp chất có công thức I + pyraclonil, hợp chất có công thức I + pyraflufen, hợp chất có công thức I + pyraflufen-

ethyl, hợp chất có công thức I + pyrazolynat, hợp chất có công thức I + pyrazosulfuron, hợp chất có công thức I + pyrazosulfuron-ethyl, hợp chất có công thức I + pyrazoxyfen, hợp chất có công thức I + pyribenzoxim, hợp chất có công thức I + pyributicarb, hợp chất có công thức I + pyridafol, hợp chất có công thức I + pyridat, hợp chất có công thức I + pyriftalid, hợp chất có công thức I + pyriminobac, hợp chất có công thức I + pyriminobac-metyl, hợp chất có công thức I + pyrimisulfan, hợp chất có công thức I + pyriethiobac, hợp chất có công thức I + pyriethiobac-natri, hợp chất có công thức I + quinclorac, hợp chất có công thức I + quinmerac, hợp chất có công thức I + quinoctamin, hợp chất có công thức I + quizalofop, hợp chất có công thức I + quizalofop-ethyl, hợp chất có công thức I + quizalofop-P, hợp chất có công thức I + quizalofop-P-ethyl, hợp chất có công thức I + quizalofop-P-tefuryl, hợp chất có công thức I + rimsulfuron, hợp chất có công thức I + setoxydim, hợp chất có công thức I + siduron, hợp chất có công thức I + simazin, hợp chất có công thức I + simetryn, hợp chất có công thức I + SMA, hợp chất có công thức I + natri arsenit, hợp chất có công thức I + natri azit, hợp chất có công thức I + natri clorat, hợp chất có công thức I + sulcotrion, hợp chất có công thức I + sulfentrazon, hợp chất có công thức I + sulfometuron, hợp chất có công thức I + sulfometuron-metyl, hợp chất có công thức I + sulfosate, hợp chất có công thức I + sulfosulfuron, hợp chất có công thức I + axit sulfuric, hợp chất có công thức I + dầu hắc ín, hợp chất có công thức I + 2,3,6-TBA, hợp chất có công thức I + TCA, hợp chất có công thức I + TCA-natri, hợp chất có công thức I + tebuthiuron, hợp chất có công thức I + tepraloxym, hợp chất có công thức I + terbaxin, hợp chất có công thức I + terbuteton, hợp chất có công thức I + terbutylazin, hợp chất có công thức I + terbutryn, hợp chất có công thức I + thenylclo, hợp chất có công thức I + thiazopyr, hợp chất có công thức I + thifensulfuron, hợp chất có công thức I + thifensulfuron-metyl, hợp chất có công thức I + thiobencarb, hợp chất có công thức I + tiocarbazil, hợp chất có công thức I + topramezon, hợp chất có công thức I + tralkoxydim, hợp chất có công thức I + tri-alat, hợp chất có công thức I + triasulfuron, hợp chất có công thức I + triaziflam, hợp chất có công thức I + tribenuron, hợp chất có công thức I + tribenuron-metyl, hợp chất có công thức I + tricamba, hợp chất có công thức I + triclopyr, hợp chất có công thức I + trietazin, hợp chất có công thức I + trifloxysulfuron, hợp chất có công thức I + trifloxysulfuron-natri, hợp chất có công thức I + trifluralin, hợp chất có công thức I +

triflusulfuron, hợp chất có công thức I + triflusulfuron-metyl, hợp chất có công thức I + trihydroxytriazin, hợp chất có công thức I + tritosulfuron, hợp chất có công thức I + etyl este của axit [3-[2-clo-4-flo-5-(1-metyl-6-triflometyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-3-yl)phenoxy]-2-pyridyloxy]axetic (CAS Reg. No. 353292-31-6), hợp chất có công thức I + axit 4-[(4,5-dihydro-3-metoxo-4-metyl-5-oxo)-1H-1,2,4-triazol-1-ylcacbonylsulfamoyl]-5-metylthiophen-3-cacboxylic (BAY636), hợp chất có công thức I + BAY747 (CAS Reg. No. 335104-84-2), hợp chất có công thức I + topramezon (CAS Reg. No. 210631-68-8), hợp chất có công thức I + 4-hydroxy-3-[[2-[(2-metoxetoxo)metyl]-6-(triflometyl)-3-pyridinyl]cacbonyl]-bixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on (mà là bixyclopyron, CAS Reg. No. 352010-68-5), hợp chất có công thức I + 4-hydroxy-3-[[2-(3-metoxypropyl)-6-(diflometyl)-3-pyridinyl]cacbonyl]-bixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on, hợp chất có công thức (I) + 4-(4'-clo-4-xyclopropyl-2'-flobiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2H-pyran-3,5(4H,6H)-dion (mà là hợp chất của ví dụ P8 được bộc lộ ở các trang 31-32 và 35-36 của WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-13 bộc lộ ở các trang 4, 5, 7 và 11 của WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(2',4'-diclo-4-xyclopropylbiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2H-pyran-3,5(4H,6H)-dion (mà là hợp chất ở ví dụ P9 được bộc lộ ở các trang 36-37 và 40-41 của WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-12 bộc lộ ở trang 10 của WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(4'-clo-4-etyl-2'-flobiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2H-pyran-3,5(4H,6H)-dion (mà là hợp chất A-66 được bộc lộ ở trang 95 của WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG và Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-4 được bộc lộ ở trang 7 của WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(2',4'-diclo-4-etyl-2'-flobiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2H-pyran-3,5(4H,6H)-dion (mà là hợp chất A-45 được bộc lộ ở trang 93 của WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG và Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất ở ví dụ P10 được bộc lộ ở các trang 41 và 45 của WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-7 được bộc lộ ở trang 7 của WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào

đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(2',4'-diclo-4-etylbi-phenyl-3-yl)-5-(metoxycacboniloxy)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3(6*H*)-on (mà là hợp chất D-26 được bộc lộ ở trang 231 của WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG và Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-9 được bộc lộ ở trang 8 của WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + một trong số các hợp chất diệt cỏ cụ thể được bộc lộ trong WO 2010/059676 (Dow, ví dụ, như được định nghĩa trong một trong các ví dụ trong đó và/hoặc ví dụ, có thể thêm cloquintoxet-mexyl làm chất an toàn) các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn, hợp chất có công thức (I) + một trong số các hợp chất diệt cỏ cụ thể được bộc lộ trong WO 2010/059680 (Dow, ví dụ, như được định nghĩa trong một trong các ví dụ trong đó và/hoặc ví dụ, có thể thêm cloquintoxet-mexyl hoặc một chất an toàn khác) các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn, và hợp chất có công thức (I) + một trong số các hợp chất diệt cỏ cụ thể được bộc lộ trong WO 2010/059671 (Dow, ví dụ, như được định nghĩa trong một trong các ví dụ trong đó và/hoặc ví dụ, có thể thêm chất an toàn) các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn, hợp chất có công thức I + halauxifen (mà là axit 4-amino-3-clo-6-(4-clo-2-flo-3-metoxyphenyl)pyridin-2-cacboxylic, CAS Reg. No. 943832-60-8), hợp chất có công thức I + halauxifen-metyl (mà là metyl 4-amino-3-clo-6-(4-clo-2-flo-3-metoxyphenyl)pyridin-2-cacboxylat, CAS Reg. No. 943831-98-9), hợp chất có công thức I + aminoxyclopyraclo (mà là axit 6-amino-5-clo-2-xyclopropylpyrimidine-4-cacboxylic, CAS Reg. No. 858956-08-8), hợp chất có công thức I + aminoxyclopyraclo-metyl (mà là metyl 6-amino-5-clo-2-xyclopropylpyrimidine-4-cacboxylat, CAS Reg. No. 858954-83-3), hợp chất có công thức I + aminoxyclopyraclo-kali (mà là kali 6-amino-5-clo-2-xyclopropylpyrimidine-4-cacboxylat, CAS Reg. No. 858956-35-1), hợp chất có công thức I + saflufenaxin (mà là *N'*-{2-clo-4-flo-5-[1,2,3,6-tetrahydro-3-metyl-2,6-dioxo-4-(triflometyl)pyrimidin-1-yl]benzoyl}-*N*-isopropyl-*N*-metylsulfamit, CAS Reg. No. 372137-35-4), hợp chất có công thức I + iofensulfuron (mà là 1-(2-iodophenylsulfonyl)-3-(4-metoxy-6-metyl-1,3,5-triazin-2-yl)ure, CAS Reg. No. 1144097-22-2), hợp chất có công thức I + iofensulfuron-natri (mà là natri *N*-(2-iodophenylsulfonyl)-*N'*-(4-metoxy-6-metyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamidat, CAS Reg. No. 1144097-30-2), hợp chất có công thức I +

claxyfos (mà là dimetyl [(1*RS*)-1-(2,4-diclophenoxyaxetoxy)etyl]phosphonat, còn được gọi là lvxiancaolin hoặc lüxiancaolin, CAS Reg. No. 215655-76-8), hợp chất có công thức I + xyclopyrimorat (mà là 6-clo-3-(2-xyclopropyl-6-metylphenoxy)pyridazin-4-yl morpholin-4-cacboxylat, CAS Reg. No. 499231-24-2), hoặc hợp chất có công thức I + triafamon (mà là *N*-[2-[(4,6-dimetoxy-1,3,5-triazin-2-yl)cacbonyl]-6-flophenyl]-*N*-metyl-1,1-diflometansulfonamit, CAS Reg. No. 874195-61-6).

Thành phần kết hợp trong hỗn hợp đối với hợp chất có công thức (I) tùy ý ở dạng este (cụ thể là este nông hóa dụng) hoặc muối (cụ thể là muối nông hóa dụng) của chúng (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học). Thành phần kết hợp trong hỗn hợp nêu trên đối với hợp chất có công thức (I), được đề cập chung, ví dụ, trong The Pesticide Manual, 15th Edition, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Production Council.

Trong bản mô tả này, “CAS Reg. No.” hoặc “CAS RN” nghĩa là số đăng ký Dịch vụ đăng ký hóa chất của hợp chất được đề cập.

Để dùng trong ngũ cốc, các hỗn hợp sau được ưu tiên: hợp chất có công thức I + aclonifen, hợp chất có công thức I + amidosulfuron, hợp chất có công thức I + aminopyralit, hợp chất có công thức I + beflubutamit, hợp chất có công thức I + benfluralin, hợp chất có công thức I + bifenox, hợp chất có công thức I + bromoxynil, hợp chất có công thức I + bromoxynil heptanoat, hợp chất có công thức I + bromoxynil octanoat, hợp chất có công thức I + bromoxynil heptanoat + bromoxynil octanoat, hợp chất có công thức I + butafenaxin, hợp chất có công thức I + carbetamit, hợp chất có công thức I + carfentrazon, hợp chất có công thức I + carfentrazon-etyl, hợp chất có công thức I + clotoluron, hợp chất có công thức I + clopropham, hợp chất có công thức I + closulfuron, hợp chất có công thức I + xinidon-etyl, hợp chất có công thức I + clodinafop, hợp chất có công thức I + clodinafop-propargyl, hợp chất có công thức I + clopyralit, hợp chất có công thức I + 2,4-D, hợp chất có công thức I + 2,4-D-dimetylamoni, hợp chất có công thức I + 2,4-D-2-etylhexyl, hợp chất có công thức I + muối cholin của 2,4-D (xem ví dụ, Các ví dụ 2 và 3 của WO2010/123871A1), hợp chất có công thức I + dicamba, hợp chất có công thức I + dicamba-dimetylamoni, hợp chất có công thức I + dicamba-kali, hợp chất có công thức I + dicamba-natri, hợp chất có công thức I + dicamba-diglycolamin, hợp chất có công thức I + muối *N,N*-bis-[aminopropyl]metylamin của dicamba (xem ví dụ, US2012/0184434A1), hợp chất có

công thức I + diclobenil, hợp chất có công thức I + dicloprop, hợp chất có công thức I + diclofop, hợp chất có công thức I + diclofop-metyl, hợp chất có công thức I + difenzoquat, hợp chất có công thức I + difenzoquat metilsulfat, hợp chất có công thức I + diflufenican, hợp chất có công thức I + diquat, hợp chất có công thức I + diquat dibromua, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop-etyl, hợp chất có công thức I + fenoxaprop-P, hợp chất có công thức I + fenoxaprop-P-etyl, hợp chất có công thức I + flamprop-M, hợp chất có công thức I + florasulam, hợp chất có công thức I + fluazifop-P-butyl, hợp chất có công thức I + flucarbazon, hợp chất có công thức I + flucarbazon-natri, hợp chất có công thức I + flufenaxet, hợp chất có công thức I + flupyr-sulfuron, hợp chất có công thức I + flupyr-sulfuron-metyl-natri, hợp chất có công thức I + floclidon, hợp chất có công thức I + floxypyr, hợp chất có công thức I + floxypyr-meptyl, hợp chất có công thức I + floxypyr-butometyl, hợp chất có công thức I + flurtamone, hợp chất có công thức I + imazametabenz-metyl, hợp chất có công thức I + imazamox, hợp chất có công thức I + iodosulfuron, hợp chất có công thức I + iodosulfuron-metyl-natri, hợp chất có công thức I + ioxynil, hợp chất có công thức I + isoproturon, hợp chất có công thức I + linuron, hợp chất có công thức I + MCPA, hợp chất có công thức I + mecoprop, hợp chất có công thức I + mecoprop-P, hợp chất có công thức I + mesosulfuron, hợp chất có công thức I + mesosulfuron-metyl, hợp chất có công thức I + mesotrion, hợp chất có công thức I + metribuzin, hợp chất có công thức I + metsulfuron, hợp chất có công thức I + metsulfuron-metyl, hợp chất có công thức I + pendimetalin, hợp chất có công thức I + picolinafen, hợp chất có công thức I + pinoxaden, hợp chất có công thức I + prodiamin, hợp chất có công thức I + propanil, hợp chất có công thức I + propoxycarbazon, hợp chất có công thức I + propoxycarbazon-natri, hợp chất có công thức I + prosulfocarb, hợp chất có công thức I + pyrasulfotol, hợp chất có công thức I + pyridate, hợp chất có công thức I + pyroxasulfon (KIH-485), hợp chất có công thức I + pyrox-sulam hợp chất có công thức I + sulfosulfuron, hợp chất có công thức I + tembotrion, hợp chất có công thức I + terbutryn, hợp chất có công thức I + thifensulfuron, hợp chất có công thức I + thiencarbazon, hợp chất có công thức I + thifensulfuron-metyl, hợp chất có công thức I + topramezon, hợp chất có công thức I + tralkoxydim, hợp chất có công thức I + tri-alat, hợp chất có công thức I + triasulfuron, hợp chất có công thức I + tribenuron, hợp chất có công thức I + tribenuron-metyl, hợp

chất có công thức I + trifluralin, hợp chất có công thức I + trinexapac-ethyl và hợp chất có công thức I + tritosulfuron, hợp chất có công thức I + 4-hydroxy-3-[[2-[(2-metoxyetoxy)metyl]-6-(triflometyl)-3-pyridinyl]cacbonyl]-bixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on (mà là bixyclopyron, CAS Reg. No. 352010-68-5), hợp chất có công thức (I) + một trong số các hợp chất diệt cỏ cụ thể được bộc lộ trong WO 2010/059676 (Dow, ví dụ, như được định nghĩa trong một trong các ví dụ trong đó và/hoặc ví dụ, có thể thêm cloquintoxet-mexyl làm chất an toàn) các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn, hợp chất có công thức (I) + một trong số các hợp chất diệt cỏ cụ thể được bộc lộ trong WO 2010/059680 (Dow, ví dụ, như được định nghĩa trong một trong các ví dụ trong đó và/hoặc ví dụ, có thể thêm cloquintoxet-mexyl hoặc một chất an toàn khác) các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn, hợp chất có công thức I + halauxifen (mà là axit 4-amino-3-clo-6-(4-clo-2-flo-3-metoxypheyl)pyridin-2-cacboxylic, CAS Reg. No. 943832-60-8), hợp chất có công thức I + halauxifen-metyl (mà là metyl 4-amino-3-clo-6-(4-clo-2-flo-3-metoxypheyl)pyridin-2-cacboxylat, CAS Reg. No. 943831-98-9), hợp chất có công thức I + iofensulfuron (mà là 1-(2-iodophenylsulfonyl)-3-(4-metoxi-6-metyl-1,3,5-triazin-2-yl)ure, CAS Reg. No. 1144097-22-2), hoặc hợp chất có công thức I + iofensulfuron-natri (mà là natri *N*-(2-iodophenylsulfonyl)-*N'*-(4-metoxi-6-metyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamidat, CAS Reg. No. 1144097-30-2);

trong đó thành phần kết hợp trong hỗn hợp đối với hợp chất có công thức (I) có thể tùy ý ở dạng este (cụ thể là este nông hóa dụng) hoặc muối (cụ thể là muối nông hóa dụng) của chúng (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học).

Để dùng trong ngũ cốc, ưu tiên hơn là các hỗn hợp chứa: hợp chất có công thức (I) + amidosulfuron, hợp chất có công thức (I) + aminopyralit, hợp chất có công thức (I) + beflubutomit, hợp chất có công thức (I) + bromoxynil, hợp chất có công thức (I) + bromoxynil heptanoat, hợp chất có công thức (I) + bromoxynil octanoat, hợp chất có công thức (I) + bromoxynil heptanoat + bromoxynil octanoat, hợp chất có công thức (I) + carfentrazone, hợp chất có công thức (I) + carfentrazon-ethyl, hợp chất có công thức (I) + clotoluron, hợp chất có công thức (I) + closulfuron, hợp chất có công thức (I) + clodinafop, hợp chất có công thức (I) + clodinafop-propargyl, hợp chất có công thức (I) + clopyralit, hợp chất có công thức (I) + 2,4-D, hợp chất có công thức (I) + 2,4-D-dimetylmoni, hợp chất có công thức (I) + 2,4-D-2-ethylhexyl, hợp chất có công

thức (I) + muối cholin của 2,4-D (xem ví dụ, Các ví dụ 2 và 3 của WO2010/123871A1), hợp chất có công thức (I) + dicamba, hợp chất có công thức (I) + dicamba, hợp chất có công thức (I) + dicamba-dimethylamoni, hợp chất có công thức (I) + dicamba-kali, hợp chất có công thức (I) + dicamba-natri, hợp chất có công thức (I) + dicamba-diglycolamin, hợp chất có công thức (I) + muối *N,N*-bis-[aminopropyl]methylamin của dicamba (xem ví dụ, US2012/0184434A1), hợp chất có công thức (I) + difenzoquat, hợp chất có công thức (I) + difenzoquat metilsulfat, hợp chất có công thức (I) + diflufenican, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop-P, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop-P-etyl, hợp chất có công thức (I) + florasulam, hợp chất có công thức (I) + flucarbazon, hợp chất có công thức (I) + flucarbazon-natri, hợp chất có công thức (I) + flufenaxet, hợp chất có công thức (I) + flupyrsulfuron, hợp chất có công thức (I) + flupyrsulfuron-metyl-natri, hợp chất có công thức (I) + floxypyr, hợp chất có công thức I + floxypyr-meptyl, hợp chất có công thức I + floxypyr-butometyl, hợp chất có công thức (I) + flurtamone, hợp chất có công thức (I) + iodosulfuron, hợp chất có công thức (I) + iodosulfuron-metyl-natri, hợp chất có công thức (I) + MCPA, hợp chất có công thức (I) + mesosulfuron, hợp chất có công thức (I) + mesosulfuron-metyl, hợp chất có công thức (I) + metsulfuron, hợp chất có công thức (I) + metsulfuron-metyl, hợp chất có công thức (I) + pendimetalin, hợp chất có công thức (I) + picolinafen, hợp chất có công thức (I) + pinoxaden, hợp chất có công thức (I) + prosulfocarb, hợp chất có công thức (I) + pyrasulfotol, hợp chất có công thức (I) + pyroxasulfon (KIH-485), hợp chất có công thức (I) + pyroxsulam, hợp chất có công thức (I) + sulfosulfuron, hợp chất có công thức (I) + thifensulfuron, hợp chất có công thức (I) + thifensulfuron-metyl, hợp chất có công thức I + topramezon, hợp chất có công thức (I) + tralkoxydim, hợp chất có công thức (I) + triasulfuron, hợp chất có công thức (I) + tribenuron, hợp chất có công thức (I) + tribenuron-metyl, hợp chất có công thức (I) + trifluralin, hợp chất có công thức (I) + trinexapac-etyl, hợp chất có công thức (I) + tritosulfuron, hợp chất có công thức I + 4-hydroxy-3-[[2-[(2-metoxyetoxy)metyl]-6-(triflometyl)-3-pyridinyl]cacbonyl]-bixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on (mà là bixyclopyron, CAS Reg. No. 352010-68-5), hợp chất có công thức (I) + một trong số các hợp chất diệt cỏ cụ thể được bộc lộ trong WO 2010/059676 (Dow, ví dụ, như được định nghĩa trong một trong các ví dụ trong đó và/hoặc ví dụ, có thể thêm cloquintoxet-mexyl làm chất an toàn) các phần này của các công bố này được đưa vào

đây bằng cách viện dẫn, hợp chất có công thức (I) + một trong số các hợp chất diệt cỏ cụ thể được bộc lộ trong WO 2010/059680 (Dow, ví dụ, như được định nghĩa trong một trong các ví dụ trong đó và/hoặc ví dụ, có thể thêm cloquintoxet-mexyl hoặc một chất an toàn khác) các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn, hợp chất có công thức I + halauxifen (mà là axit 4-amino-3-clo-6-(4-clo-2-flo-3-metoxypheyl)pyridin-2-cacboxylic, CAS Reg. No. 943832-60-8), hợp chất có công thức I + halauxifen-metyl (mà là metyl 4-amino-3-clo-6-(4-clo-2-flo-3-metoxypheyl)pyridin-2-cacboxylat, CAS Reg. No. 943831-98-9), hợp chất có công thức I + iofensulfuron (mà là 1-(2-iodophenylsulfonyl)-3-(4-metoxi-6-metyl-1,3,5-triazin-2-yl)ure, CAS Reg. No. 1144097-22-2), hoặc hợp chất có công thức I + iofensulfuron-natri (mà là natri *N*-(2-iodophenylsulfonyl)-*N'*-(4-metoxi-6-metyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamidat, CAS Reg. No. 1144097-30-2);

trong đó thành phần kết hợp trong hỗn hợp đối với hợp chất có công thức (I) có thể tùy ý ở dạng este (cụ thể là este nông hóa dụng) hoặc muối (cụ thể là muối nông hóa dụng) của chúng (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học).

Để dùng ở lúa, các hỗn hợp sau được ưu tiên: hợp chất có công thức (I) + azimsulfuron, hợp chất có công thức (I) + bensulfuron, hợp chất có công thức (I) + bensulfuron-metyl, hợp chất có công thức (I) + benzobixyclon, hợp chất có công thức (I) + benzofenap, hợp chất có công thức (I) + bispyribac, hợp chất có công thức (I) + bispyribac-natri, hợp chất có công thức (I) + butaclo, hợp chất có công thức (I) + cafenstrol, hợp chất có công thức (I) + cinosulfuron, hợp chất có công thức (I) + clomazon, hợp chất có công thức (I) + clomeprop, hợp chất có công thức (I) + xyclosulfamuron, hợp chất có công thức (I) + xyhalofop, hợp chất có công thức (I) + xyhalofop-butyl, hợp chất có công thức (I) + 2,4-D, hợp chất có công thức (I) + 2,4-D-dimetylmoni, hợp chất có công thức (I) + 2,4-D-2-etylhexyl, hợp chất có công thức (I) + muối cholin của 2,4-D (xem ví dụ, Các ví dụ 2 và 3 của WO2010/123871A1), hợp chất có công thức (I) + daimuron, hợp chất có công thức (I) + dicamba, hợp chất có công thức (I) + dicamba-dimetylmoni, hợp chất có công thức (I) + dicamba-kali, hợp chất có công thức (I) + dicamba-natri, hợp chất có công thức (I) + dicamba-diglycolamin, hợp chất có công thức (I) + muối *N,N*-bis-[aminopropyl]metylamin của dicamba (xem ví dụ, US2012/0184434A1), hợp chất có công thức (I) + diquat, hợp chất có công thức (I) + diquat dibromua, hợp chất có công thức (I) + esprocarb, hợp

chất có công thức (I) + etoxysulfuron, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop-etyl, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop-P, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop-P-etyl, hợp chất có công thức I + fenoxasulfon (CAS Reg. No. 639826-16-7), hợp chất có công thức (I) + fentrazamit, hợp chất có công thức (I) + florasulam, hợp chất có công thức (I) + glufosinat-amoni, hợp chất có công thức (I) + glyphosat, hợp chất có công thức (I) + glyphosat-diamoni, hợp chất có công thức (I) + glyphosat-isopropylamoni, hợp chất có công thức (I) + glyphosat-kali, hợp chất có công thức (I) + halosulfuron, hợp chất có công thức (I) + halosulfuron-metyl, hợp chất có công thức (I) + imazosulfuron, hợp chất có công thức I + ipfencarbazon (CAS Reg. No. 212201-70-2), hợp chất có công thức (I) + MCPA, hợp chất có công thức (I) + mefenaxet, hợp chất có công thức (I) + mesotrion, hợp chất có công thức (I) + metamifop, hợp chất có công thức I + metazosulfuron (NC-620, CAS Reg. No. 868680-84-6), hợp chất có công thức (I) + metsulfuron, hợp chất có công thức (I) + metsulfuron-metyl, hợp chất có công thức (I) + n-metyl glyphosat, hợp chất có công thức (I) + orthosulfamuron, hợp chất có công thức (I) + oryzalin, hợp chất có công thức (I) + oxadiargyl, hợp chất có công thức (I) + oxadiazon, hợp chất có công thức (I) + paraquat diclorua, hợp chất có công thức (I) + pendimetalin, hợp chất có công thức (I) + penoxsulam, hợp chất có công thức (I) + pretilaclo, hợp chất có công thức (I) + profoxydim, hợp chất có công thức (I) + propanil, hợp chất có công thức I + propyrisulfuron (TH-547, CAS Reg. No. 570415-88-2), hợp chất có công thức (I) + pyrazolynat, hợp chất có công thức (I) + pyrazosulfuron, hợp chất có công thức (I) + pyrazosulfuron-etyl, hợp chất có công thức (I) + pyrazoxyfen, hợp chất có công thức (I) + pyribenzoxim, hợp chất có công thức (I) + pyriftalid, hợp chất có công thức (I) + pyriminobac, hợp chất có công thức (I) + pyriminobac-metyl, hợp chất có công thức (I) + pyrimisulfan, hợp chất có công thức (I) + quinclorac, hợp chất có công thức (I) + tefuryltrion, hợp chất có công thức (I) + triasulfuron và hợp chất có công thức (I) + trinexapac-etyl, hợp chất có công thức (I) + 4-(4'-clo-4-xyclopropyl-2'-flobiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2H-pyran-3,5(4H,6H)-dion (mà là hợp chất ở ví dụ P8 được bộc lộ ở các trang 31-32 và 35-36 của WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-13 bộc lộ ở các trang 4, 5, 7 và 11 của WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(2',4'-diclo-4-xyclopropylbiphenyl-3-yl)-

2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3,5(4*H*,6*H*)-dion (mà là hợp chất ở ví dụ P9 được bộc lộ ở các trang 36-37 và 40-41 của WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-12 bộc lộ ở trang 10 của WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(4'-clo-4-etyl-2'-flobiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3,5(4*H*,6*H*)-dion (mà là hợp chất A-66 được bộc lộ ở trang 95 của WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG và Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-4 được bộc lộ ở trang 7 của WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(2',4'-diclo-4-etylbiiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3,5(4*H*,6*H*)-dion (mà là hợp chất A-45 được bộc lộ ở trang 93 của WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG và Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất ở ví dụ P10 được bộc lộ ở các trang 41 và 45 của WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-7 được bộc lộ ở trang 7 của WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(2',4'-diclo-4-etylbiiphenyl-3-yl)-5-(metoxycacbonxyloxy)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3(6*H*)-on (mà là hợp chất D-26 được bộc lộ ở trang 231 của WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG và Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-9 được bộc lộ ở trang 8 của WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + một trong số các hợp chất diệt cỏ cụ thể được bộc lộ trong WO 2010/059671 (Dow, ví dụ, như được định nghĩa trong một trong các ví dụ trong đó và/hoặc ví dụ, có thể thêm chất an toàn) các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn, hợp chất có công thức I + halauxifen (mà là axit 4-amino-3-clo-6-(4-clo-2-flo-3-metoxyphenyl)pyridin-2-cacboxylic, CAS Reg. No. 943832-60-8), hợp chất có công thức I + halauxifen-metyl (mà là metyl 4-amino-3-clo-6-(4-clo-2-flo-3-metoxyphenyl)pyridin-2-cacboxylat, CAS Reg. No. 943831-98-9), hợp chất có công thức I + iofensulfuron (mà là 1-(2-iodophenylsulfonyl)-3-(4-metoxy-6-metyl-1,3,5-triazin-2-yl)ure, CAS Reg. No. 1144097-22-2), hợp chất có công thức I + iofensulfuron-natri (mà là natri *N*-(2-iodophenylsulfonyl)-*N'*-(4-metoxy-6-metyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamidat, CAS Reg. No. 1144097-30-2), hoặc hợp chất có công thức

I + triafamon (mà là *N*-[2-[(4,6-dimetoxy-1,3,5-triazin-2-yl)cacbonyl]-6-flophenyl]-*N*-metyl-1,1-diflometansulfonamit, CAS Reg. No. 874195-61-6);

trong đó thành phần kết hợp trong hỗn hợp đối với hợp chất có công thức (I) có thể tùy ý ở dạng este (cụ thể là este nông hóa dụng) hoặc muối (cụ thể là muối nông hóa dụng) của chúng (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học).

Để dùng ở lúa, ưu tiên hơn là hỗn hợp chứa: hợp chất có công thức (I) + azimsulfuron, hợp chất có công thức (I) + bensulfuron, hợp chất có công thức (I) + bensulfuron-metyl, hợp chất có công thức (I) + benzobixyclon, hợp chất có công thức (I) + benzofenap, hợp chất có công thức (I) + bispyribac, hợp chất có công thức (I) + bispyribac-natri, hợp chất có công thức (I) + clomazon, hợp chất có công thức (I) + clomeprop, hợp chất có công thức (I) + xyhalofop, hợp chất có công thức (I) + xyhalofop-butyl, hợp chất có công thức (I) + 2,4-D, hợp chất có công thức (I) + 2,4-D-dimetylamoni, hợp chất có công thức (I) + 2,4-D-2-etylhexyl, hợp chất có công thức (I) + muối cholin của 2,4-D (xem ví dụ, Các ví dụ 2 và 3 của WO2010/123871A1), hợp chất có công thức (I) + daimuron, hợp chất có công thức (I) + dicamba, hợp chất có công thức (I) + dicamba-dimetylamoni, hợp chất có công thức (I) + dicamba-kali, hợp chất có công thức (I) + dicamba-natri, hợp chất có công thức (I) + dicamba-diglycolamin, hợp chất có công thức (I) + muối *N,N*-bis-[aminopropyl]metylamini của dicamba (xem ví dụ, US2012/0184434A1), hợp chất có công thức (I) + esprocab, hợp chất có công thức (I) + etoxysulfuron, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop-P, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop-P-etyl, hợp chất có công thức I + fenoxasulfon (CAS Reg. No. 639826-16-7), hợp chất có công thức (I) + fentrazamit, hợp chất có công thức (I) + florasulam, hợp chất có công thức (I) + halosulfuron, hợp chất có công thức (I) + halosulfuron-metyl, hợp chất có công thức (I) + imazosulfuron, hợp chất có công thức I + ipfencarbazon (CAS Reg. No. 212201-70-2), hợp chất có công thức (I) + MCPA, hợp chất có công thức (I) + mefenaxet, hợp chất có công thức (I) + mesotrion, hợp chất có công thức I + metazosulfuron (NC-620, CAS Reg. No. 868680-84-6), hợp chất có công thức (I) + metsulfuron, hợp chất có công thức (I) + metsulfuron-metyl, hợp chất có công thức (I) + orthosulfamuron, hợp chất có công thức (I) + oxadiargyl, hợp chất có công thức (I) + oxadiazon, hợp chất có công thức (I) + pendimetalin, hợp chất có công thức (I) + penoxsulam, hợp chất có công thức (I) + pretilaclo, hợp chất có công thức I + propyrisulfuron (TH-547, CAS Reg. No. 570415-88-2), hợp chất có

công thức (I) + pyrazolynat, hợp chất có công thức (I) + pyrazosulfuron, hợp chất có công thức (I) + pyrazosulfuron-ethyl, hợp chất có công thức (I) + pyrazoxyfen, hợp chất có công thức (I) + pyribenzoxim, hợp chất có công thức (I) + pyrifitalit, hợp chất có công thức (I) + pyriminobac, hợp chất có công thức (I) + pyriminobac-metyl, hợp chất có công thức (I) + pyrimisulfan, hợp chất có công thức (I) + quinclorac, hợp chất có công thức (I) + tefuryltrion, hợp chất có công thức (I) + triasulfuron và hợp chất có công thức (I) + trinexapac-ethyl, hợp chất có công thức (I) + 4-(4'-clo-4-xyclopropyl-2'-flobiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3,5(4*H*,6*H*)-dion (mà là hợp chất ở ví dụ P8 được bộc lộ ở các trang 31-32 và 35-36 của WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-13 bộc lộ ở các trang 4, 5, 7 và 11 của WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(2',4'-diclo-4-xyclopropylbiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3,5(4*H*,6*H*)-dion (mà là hợp chất ở ví dụ P9 được bộc lộ ở các trang 36-37 và 40-41 của WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-12 bộc lộ ở trang 10 của WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(4'-clo-4-etyl-2'-flobiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3,5(4*H*,6*H*)-dion (mà là hợp chất A-66 được bộc lộ ở trang 95 của WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG và Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-4 được bộc lộ ở trang 7 của WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(2',4'-diclo-4-etyl-2'-flobiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3,5(4*H*,6*H*)-dion (mà là hợp chất A-45 được bộc lộ ở trang 93 của WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG và Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất ở ví dụ P10 được bộc lộ ở các trang 41 và 45 của WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-7 được bộc lộ ở trang 7 của WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(2',4'-diclo-4-etyl-2'-flobiphenyl-3-yl)-5-(metoxycacbonxyloxy)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3(6*H*)-on (mà là hợp chất D-26 được bộc lộ ở trang 231 của WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG và Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-9 được bộc lộ ở trang 8 của WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào

đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + một trong số các hợp chất diệt cỏ cụ thể được bộc lộ trong WO 2010/059671 (Dow, ví dụ, như được định nghĩa trong một trong các ví dụ trong đó và/hoặc ví dụ, có thể thêm chất an toàn) các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn, hợp chất có công thức I + halauxifen (mà là axit 4-amino-3-clo-6-(4-clo-2-flo-3-metoxypheyl)pyridin-2-cacboxylic, CAS Reg. No. 943832-60-8), hợp chất có công thức I + halauxifen-metyl (mà là metyl 4-amino-3-clo-6-(4-clo-2-flo-3-metoxypheyl)pyridin-2-cacboxylat, CAS Reg. No. 943831-98-9), hợp chất có công thức I + iofensulfuron (mà là 1-(2-iodophenylsulfonyl)-3-(4-metoxy-6-metyl-1,3,5-triazin-2-yl)ure, CAS Reg. No. 1144097-22-2), hợp chất có công thức I + iofensulfuron-natri (mà là natri *N*-(2-iodophenylsulfonyl)-*N'*-(4-metoxy-6-metyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamimidat, CAS Reg. No. 1144097-30-2), hoặc hợp chất có công thức I + triafamon (mà là *N*-[2-[(4,6-dimetoxy-1,3,5-triazin-2-yl)cacbonyl]-6-flophenyl]-*N*-metyl-1,1-diflometansulfonamit, CAS Reg. No. 874195-61-6);

trong đó thành phần kết hợp trong hỗn hợp đối với hợp chất có công thức (I) có thể tùy ý ở dạng este (cụ thể là este nông hóa dụng) hoặc muối (cụ thể là muối nông hóa dụng) của chúng (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học).

Để dùng ở đậu nành, các hỗn hợp sau được ưu tiên:

hợp chất có công thức (I) + axiflofen, hợp chất có công thức (I) + axiflofen-natri, hợp chất có công thức (I) + ametryn, hợp chất có công thức (I) + atrazin, hợp chất có công thức (I) + bentazon, hợp chất có công thức (I) + bixyclopyron, hợp chất có công thức (I) + bromoxynil, hợp chất có công thức (I) + bromoxynil heptanoat, hợp chất có công thức (I) + bromoxynil octanoat, hợp chất có công thức (I) + bromoxynil heptanoat + bromoxynil octanoat, hợp chất có công thức (I) + carfentrazon, hợp chất có công thức (I) + carfentrazon-etyl, hợp chất có công thức (I) + cloansulam, hợp chất có công thức (I) + cloansulam-metyl, hợp chất có công thức (I) + cloimuron, hợp chất có công thức (I) + cloimuron-etyl, hợp chất có công thức (I) + clethodim, hợp chất có công thức (I) + clomazon, hợp chất có công thức (I) + xyanazin, hợp chất có công thức (I) + 2,4-D (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu 2,4-D, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + 2,4-D-dimetylmoni (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu 2,4-D, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + 2,4-D-2-ethylhexyl (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu 2,4-D, ví dụ, được biến đổi di truyền),

truyền), hợp chất có công thức (I) + muối cholin của 2,4-D (xem ví dụ, Các ví dụ 2 và 3 của WO2010/123871A1) (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu 2,4-D, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + 2,4-D + glyphosat (đặc biệt là để dùng cho 2,4-D-tolerant và/hoặc glyphosat-tolerant đậu nành, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + 2,4-D-dimetylamoni + glyphosat (đặc biệt là để dùng cho 2,4-D-tolerant và/hoặc glyphosat-tolerant đậu nành, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + 2,4-D-2-etylhexyl + glyphosat (đặc biệt là để dùng cho 2,4-D-tolerant và/hoặc glyphosat-tolerant đậu nành, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức I + muối cholin của 2,4-D + glyphosat (xem ví dụ, Các ví dụ 2 và 3 của WO2010/123871A1) (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu dicamba và/hoặc glyphosat, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + dicamba (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu dicamba, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + dicamba-dimetylamoni (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu dicamba, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + dicamba-kali (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu dicamba, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + dicamba-natri (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu dicamba, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + dicamba-diglycolamin (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu dicamba, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + muối *N,N*-bis-[aminopropyl]metylamin của dicamba (xem ví dụ, US2012/0184434A1) (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu dicamba, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + dicamba + glyphosat (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu dicamba và/hoặc glyphosat, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + dicamba-dimetylamoni + glyphosat (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu dicamba và/hoặc glyphosat, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + dicamba-kali + glyphosat (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu dicamba và/hoặc glyphosat, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + dicamba-natri + glyphosat (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu dicamba và/hoặc glyphosat, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + dicamba-diglycolamin + glyphosat (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu dicamba và/hoặc glyphosat, ví dụ, được biến đổi di truyền), hợp chất có công thức (I) + muối *N,N*-bis-[aminopropyl]metylamin của dicamba + glyphosat (đặc biệt là để dùng cho đậu nành chịu dicamba và/hoặc glyphosat, ví dụ, được biến đổi di truyền),

hợp chất có công thức (I) + diclosulam, hợp chất có công thức (I) + dimetenamit, hợp chất có công thức (I) + dimetenamit-P, hợp chất có công thức (I) + diquat, hợp chất có công thức (I) + diquat dibromua, hợp chất có công thức (I) + diuron, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop-ethyl, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop-P, hợp chất có công thức (I) + fenoxaprop-P-ethyl, hợp chất có công thức (I) + fluazifop, hợp chất có công thức (I) + fluazifop-butyl, hợp chất có công thức (I) + fluazifop-P, hợp chất có công thức (I) + fluazifop-P-butyl, hợp chất có công thức (I) + flufenaxet, hợp chất có công thức (I) + flumetsulam, hợp chất có công thức (I) + flumioxazin, hợp chất có công thức (I) + fluthiaxet, hợp chất có công thức (I) + fluthiaxet-metyl, hợp chất có công thức (I) + fomesafen, hợp chất có công thức (I) + glufosinat, hợp chất có công thức (I) + glufosinat-amoni, hợp chất có công thức (I) + glyphosat, hợp chất có công thức (I) + glyphosat-diamoni, hợp chất có công thức (I) + glyphosat-isopropylamoni, hợp chất có công thức (I) + glyphosat-kali, hợp chất có công thức (I) + imazethapyr, hợp chất có công thức (I) + lactofen, hợp chất có công thức (I) + mesotrion, hợp chất có công thức (I) + metolaclo, hợp chất có công thức (I) + S-metolaclo, hợp chất có công thức (I) + metribuzin, hợp chất có công thức (I) + oxyfluorfen, hợp chất có công thức (I) + paraquat, hợp chất có công thức (I) + paraquat diclorua, hợp chất có công thức (I) + pendimetalin, hợp chất có công thức (I) + pyroxasulfon, hợp chất có công thức I + quizalofop, hợp chất có công thức I + quizalofop-ethyl, hợp chất có công thức I + quizalofop-P, hợp chất có công thức I + quizalofop-P-ethyl, hợp chất có công thức I + quizalofop-P-tefuryl, hợp chất có công thức (I) + saflufenaxin, hợp chất có công thức (I) + setoxydim, hợp chất có công thức (I) + sulfentrazon, hợp chất có công thức (I) + thifensulfuron, hợp chất có công thức (I) + thifensulfuron-metyl, hợp chất có công thức (I) + tribenuron, hợp chất có công thức (I) + tribenuron-metyl, hợp chất có công thức (I) + trifluralin, hợp chất có công thức (I) + 4-(4'-clo-4-xyclopropyl-2'-flobiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3,5(4*H*,6*H*)-dion (mà là hợp chất ở ví dụ P8 được bộc lộ ở các trang 31-32 và 35-36 của WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-13 bộc lộ ở các trang 4, 5, 7 và 11 của WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(2',4'-diclo-4-xyclopropylbiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3,5(4*H*,6*H*)-dion (mà là hợp chất ở ví dụ P9 được bộc lộ ở các trang 36-37 và 40-41 của WO

2010/136431 A9 (Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-12 được bộc lộ ở trang 10 của WO 2011/073616 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(4'-clo-4-etyl-2'-flobiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3,5(4*H*,6*H*)-dion (mà là hợp chất A-66 được bộc lộ ở trang 95 của WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG và Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-4 được bộc lộ ở trang 7 của WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hợp chất có công thức (I) + 4-(2',4'-diclo-4-etylbiiphenyl-3-yl)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3,5(4*H*,6*H*)-dion (mà là hợp chất A-45 được bộc lộ ở trang 93 của WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG và Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất ở ví dụ P10 được bộc lộ ở các trang 41 và 45 của WO 2010/136431 A9 (Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-7 được bộc lộ ở trang 7 của WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), hoặc hợp chất có công thức (I) + 4-(2',4'-diclo-4-etylbiiphenyl-3-yl)-5-(metoxycacbonxyloxy)-2,2,6,6-tetrametyl-2*H*-pyran-3(6*H*)-on (mà là hợp chất D-26 được bộc lộ ở trang 231 của WO 2008/071405 A1 (Syngenta Participations AG và Syngenta Limited), và mà cũng là hợp chất A-9 được bộc lộ ở trang 8 của WO 2011/073615 A2 (Syngenta Limited), các phần này của các công bố này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn);

trong đó thành phần kết hợp trong hỗn hợp đối với hợp chất có công thức (I) có thể tùy ý ở dạng este (cụ thể là este nông hóa dụng) hoặc muối (cụ thể là muối nông hóa dụng) của chúng (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học).

Trong các chế phẩm hoặc hỗn hợp nêu trên chứa hợp chất có công thức (I) (cụ thể là, một trong các hợp chất cụ thể được bộc lộ ở đây, ví dụ, bất kỳ trong số các hợp chất A-1 đến A-18 hoặc A-19 đến A-41 hoặc P-3 đến P-7 và/hoặc bất kỳ trong số các hợp chất được bộc lộ trong Bảng 1 đến 25 hoặc 26 hoặc 27 ở đây, có mặt dưới dạng hợp chất tự do và/hoặc dưới dạng muối nông hóa dụng của nó) và một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ khác, tỉ lệ khối lượng của hợp chất có công thức (I) với mỗi thuốc diệt cỏ khác có thể thay đổi trong khoảng lớn và, phổ biến là, nằm trong khoảng từ 300:1 đến 1:500, đặc biệt là từ 150:1 đến 1:200, đặc biệt hơn là từ 100:1 đến 1:100, thậm chí đặc biệt hơn nữa là từ 30:1 đến 1:30. Phổ biến là, tỉ lệ khối lượng này được đo dưới dạng

(các) hợp chất tự do, tức là loại trừ khối lượng của (các) phần tử trái dấu kết hợp của muối.

Các hợp chất có công thức I theo sáng chế cũng có thể được sử dụng kết hợp với chất an toàn. Tốt hơn là, trong các hỗn hợp này, hợp chất có công thức I là một trong các hợp chất được liệt kê (bộc lộ) trong các Bảng 1 đến 25 hoặc 26 hoặc 27 và/hoặc một trong các hợp chất được lấy ví dụ (ví dụ, A-1 đến A-18, hoặc A-19 đến A-41, hoặc P-3 đến P-7) dưới đây. Các hỗn hợp sau với các chất an toàn, đặc biệt là, được xem xét:

hợp chất có công thức I + cloquintoxet-mexyl, hợp chất có công thức I + cloquintoxet acid hoặc muối nông được dụng của chúng, hợp chất có công thức I + fencloazole-ethyl, hợp chất có công thức I + fencloazole acid hoặc muối nông được dụng của chúng, hợp chất có công thức I + mefenpyr-diethyl, hợp chất có công thức I + mefenpyr diaxit, hợp chất có công thức I + isoxadifen-ethyl, hợp chất có công thức I + isoxadifen axit, hợp chất có công thức I + furilazol, hợp chất có công thức I + đồng phân R của furilazol, hợp chất có công thức (I) + N-(2-metoxycarbonyl)-4-[(methylaminocarbonyl)amino]benzenesulfonamid, hợp chất có công thức I + benoxacor, hợp chất có công thức I + diclomit, hợp chất có công thức I + AD-67, hợp chất có công thức I + oxabetrinil, hợp chất có công thức I + xyometrinil, hợp chất có công thức I + đồng phân Z của xyometrinil, hợp chất có công thức I + fenclorim, hợp chất có công thức I + xyprosulfamid, hợp chất có công thức I + naphthalic anhydrua, hợp chất có công thức I + flurazol, hợp chất có công thức I + CL 304,415, hợp chất có công thức I + dixyclonon, hợp chất có công thức I + fluxofenim, hợp chất có công thức I + DKA-24, hợp chất có công thức I + R-29148 và hợp chất có công thức I + PPG-1292.

Các thuốc diệt cỏ và chất an toàn nêu trên được mô tả, ví dụ, trong Pesticide Manual, 14th Edition, British Crop Protection Council, 2006; hoặc The Pesticide Manual, 15th edition, 2009, ed. C.D.S. Tomlin, British Crop Production Council. R-29148 được mô tả, ví dụ bởi P.B. Goldsbrough *et al.*, *Plant Physiology*, (2002), Vol. 130 pp. 1497-1505 và các tài liệu viện dẫn trong đó. PPG-1292 được biết từ WO 2009/211761.

N-(2-metoxycarbonyl)-4-[(methylaminocarbonyl)amino]benzenesulfonamid được biết từ EP365484.

Đặc biệt là tốt hơn là, trong chế phẩm hoặc hỗn hợp chứa hợp chất có công thức (I) (cụ thể là, một trong các hợp chất cụ thể được bộc lộ ở đây, ví dụ, bất kỳ trong số các hợp chất A-1 đến A-18 hoặc A-19 đến A-41 hoặc P-3 đến P-7 và/hoặc bất kỳ trong số các hợp chất được bộc lộ trong các bảng 1 đến 25 hoặc 26 hoặc 27 ở đây, có mặt dưới dạng hợp chất tự do và/hoặc dưới dạng muối nông hóa dụng của nó) và chất an toàn, các chất an toàn này bao gồm (ví dụ, là) benoxacor, cloquintoxet-mexyl, axit cloquintoxet hoặc muối nông được dụng của chúng, xyprosulfamit, mefenpyr-dietyl, isoxadifen-etyl và/hoặc *N*-(2-metoxybenzoyl)-4-[(metylaminocarbonyl)amino]-benzensulfonamit. Theo một phương án cụ thể, các chất an toàn này bao gồm (ví dụ, là) cloquintoxet-mexyl, axit cloquintoxet hoặc muối nông được dụng của chúng, mefenpyr-dietyl và/hoặc isoxadifen-etyl; cụ thể là để sử dụng trên ngũ cốc không phải yến mạch như lúa mì, lúa mạch, lúa mạch đen và/hoặc tiểu hắc mạch. Cloquintoxet-mexyl đặc biệt có giá trị và là chất an toàn được ưu tiên nhất, đặc biệt là để sử dụng trên ngũ cốc không phải yến mạch như lúa mì, lúa mạch, lúa mạch đen và/hoặc tiểu hắc mạch.

Trong các chế phẩm hoặc hỗn hợp nêu trên chứa hợp chất có công thức (I) (cụ thể là, một trong các hợp chất cụ thể được bộc lộ ở đây, ví dụ, bất kỳ trong số các hợp chất A-1 đến A-18 hoặc A-19 đến A-41 hoặc P-3 đến P-7 và/hoặc bất kỳ trong số các hợp chất được bộc lộ trong các Bảng 1 đến 25 hoặc 26 hoặc 27 ở đây, có mặt dưới dạng hợp chất tự do và/hoặc dưới dạng muối nông hóa dụng của nó) với chất an toàn, tỉ lệ khối lượng của hợp chất có công thức (I) so với chất an toàn có thể thay đổi trong khoảng lớn và phổ biến là, nằm trong khoảng từ 200:1 đến 1:200, đặc biệt là từ 50:1 đến 1:50 như từ 50:1 đến 1:20, đặc biệt hơn là từ 20:1 đến 1:20, thậm chí đặc biệt hơn nữa là từ 20:1 đến 1:10. Tốt hơn là, các chất an toàn này bao gồm (ví dụ, là) benoxacor, cloquintoxet-mexyl, axit cloquintoxet hoặc muối nông được dụng của chúng, xyprosulfamit, mefenpyr-dietyl, isoxadifen-etyl và/hoặc *N*-(2-metoxybenzoyl)-4-[(metylaminocarbonyl)amino]-benzensulfonamit, và tỉ lệ khối lượng của hợp chất có công thức (I) so với chất an toàn nằm trong khoảng từ 50:1 đến 1:20 hoặc từ 20:1 đến 1:10, tốt hơn là từ 15:1 đến 1:2. Phổ biến là, tỉ lệ khối lượng này được đo dưới dạng (các) hợp chất tự do, tức là loại trừ khối lượng của (các) phần tử trái dấu kết hợp của muối.

Tỉ lệ dùng thuốc diệt cỏ (ví dụ, hợp chất có công thức (I)) và/hoặc chất an toàn: Tỉ lệ dùng chất an toàn so với hợp chất có công thức (I) là phụ thuộc lớn vào cách sử dụng. Trong trường hợp xử lý đồng ruộng và/hoặc đất và/hoặc cây (ví dụ, ở đồng ruộng hoặc nhà kính): ví dụ từ 0,5 đến 1000 g chất an toàn trên ha, hoặc tốt hơn là từ 1 đến 250 g hoặc từ 2 đến 200 g chất an toàn trên một ha, được dùng; và/hoặc thường là từ 1 đến 2000 g hợp chất có công thức (I) trên một ha, hoặc tốt hơn là từ 5 đến 500 g hoặc từ 10 đến 400 g hợp chất có công thức (I) trên một ha, được dùng. ha = hecta. Phổ biến là, tỉ lệ khối lượng này được đo dưới dạng (các) hợp chất tự do, tức là loại trừ khối lượng của (các) phần tử trái dấu kết hợp của muối. Trong xử lý đồng ruộng, việc dùng hợp chất có công thức (I) tốt hơn là sau nảy mầm.

Các hợp chất và/hoặc các chế phẩm diệt cỏ theo sáng chế là thích hợp cho tất cả các phương pháp sử dụng thông thường trong nông nghiệp, như, ví dụ, dùng trước nảy mầm, dùng sau nảy mầm và xử lý hạt. Dùng sau nảy mầm được ưu tiên. Tùy thuộc vào dự tính sử dụng, chất an toàn có thể được sử dụng để tiền xử lý vật liệu hạt của cây trồng (xử lý hạt hoặc cây giống) hoặc được đưa vào đất trước hoặc sau khi gieo hạt, sau đó sử dụng hợp chất (không chọn lọc) có công thức (I), tùy ý kết hợp với chất đồng diệt cỏ. Tuy nhiên, có thể dùng riêng rẽ hoặc kết hợp với thuốc diệt cỏ trước hoặc sau khi cây nảy mầm. Do đó, việc xử lý cây hoặc vật liệu hạt bằng chất an toàn có thể diễn ra một cách độc lập với thời gian dùng thuốc diệt cỏ. Việc xử lý cây bằng cách dùng đồng thời thuốc diệt cỏ và chất an toàn (ví dụ, dưới dạng hỗn hợp trong thùng) thường được ưu tiên. Tỉ lệ dùng chất an toàn so với thuốc diệt cỏ phụ thuộc rất lớn vào cách dùng. Trong trường hợp xử lý đồng ruộng và/hoặc đất và/hoặc cây (ví dụ, trên đồng ruộng hoặc nhà kính), thường là từ 0,001 đến 5,0 kg chất an toàn/ha, tốt hơn là từ 0,001 đến 0,5 kg chất an toàn /ha, được dùng. Trong trường hợp xử lý hạt, thường là từ 0,001 đến 10 g chất an toàn/kg hạt, tốt hơn là từ 0,05 đến 2 g chất an toàn/kg hạt, được dùng. Nếu chất an toàn được dùng ở dạng lỏng, bằng cách ngâm hạt, ngay trước khi gieo, thuận lợi là dùng dung dịch chất an toàn mà chứa thành phần hoạt tính ở nồng độ từ 1 đến 10 000 ppm, tốt hơn là từ 100 đến 1000 ppm.

Theo sáng chế, trong trường hợp xử lý đồng ruộng và/hoặc đất và/hoặc cây (ví dụ, dùng sau nảy mầm), thường là từ 1 đến 2000g thuốc diệt cỏ (cụ thể là hợp chất có công thức (I)) / ha, nhưng tốt hơn là từ 5 đến 1000g thuốc diệt cỏ (cụ thể là hợp chất có công thức (I)) / ha, tốt hơn là từ 10 đến 400g thuốc diệt cỏ (cụ thể là hợp chất có

công thức (I)) / ha, được dùng. Nếu chất an toàn được sử dụng, trong trường hợp xử lý đồng ruộng và/hoặc đất và/hoặc cây (ví dụ, dùng sau nảy mầm), thường là từ 0,5 đến 1000g chất an toàn/ha, tốt hơn là từ 2 đến 500g chất an toàn/ha, tốt hơn là từ 5 đến 200g chất an toàn/ha, được dùng.

Theo một phương án cụ thể, chế phẩm hoặc hỗn hợp chứa hợp chất có công thức (I) và một hoặc nhiều thuốc diệt cỏ khác (ví dụ, như nêu trên) có thể được dùng cùng với một trong nhiều chất an toàn được đề cập ở đây, ví dụ, nêu trên.

Các ví dụ sau minh họa sáng chế rõ hơn nhưng không làm giới hạn sáng chế.

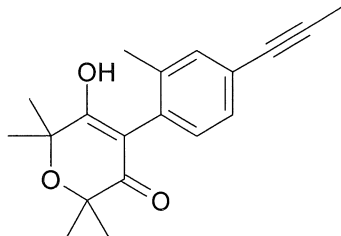
Ví dụ thực hiện sáng chế

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ hiểu rằng một số hợp chất mô tả dưới đây là β -ketoenol, và như vậy có thể tồn tại dưới dạng chất hỗ biến đơn nhất hoặc dưới dạng hỗn hợp của keto-enol và diketon tautome, như được mô tả, ví dụ bởi J. March, Advanced Organic Chemistry, xuất bản lần thứ ba, John Wiley and Sons. Các hợp chất được thể hiện dưới đây, và trong Bảng T1 được mô tả dưới dạng một enol chất hỗ biến đơn nhất tùy ý, nhưng nên suy ra rằng phần mô tả này bao hàm cả dạng diketon và dạng enol có thể bất kỳ mà có thể sinh ra qua hiện tượng hỗ biến. Khi nhiều hơn một chất hỗ biến được quan sát ở phổ NMR proton, dữ liệu được thể hiện là cho hỗn hợp tautome. Hơn thế nữa, một số hợp chất thể hiện dưới đây được mô tả dưới dạng một chất đồng phân đối ảnh đơn nhất cho đơn giản, nhưng trừ khi được định rõ là chỉ có một chất đồng phân đối ảnh duy nhất, các cấu trúc này nên được hiểu là thể hiện hỗn hợp nhiều chất đồng phân đối ảnh. Ngoài ra, một số hợp chất có thể tồn tại dưới dạng các chất đồng phân không đối quang, và nên suy ra rằng các hợp chất này có thể có mặt dưới dạng hỗn hợp của các chất đồng phân không đối quang hoặc dưới dạng một chất đồng phân không đối quang đơn nhất có thể có bất kỳ. Trong phần thử nghiệm chi tiết, chất hỗ biến diketon được chọn cho mục đích rõ ràng, ngay cả khi chất hỗ biến nổi bật là dạng enol.

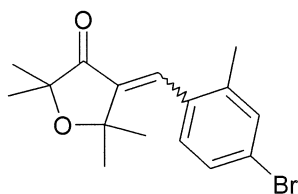
Như được sử dụng ở đây, nhiệt độ trong phòng (môi trường) phổ biến là khoảng 15 đến 30°C (ví dụ, 15 đến 25°C).

Trong đó, d₄ MeOD nghĩa là tetradeutero-metanol (CD₃OD).

Ví dụ 1: Điều chế 2,2,6,6-tetrametyl-4-(2-metyl-4-prop-1-ynylphenyl)pyran-3,5-dion

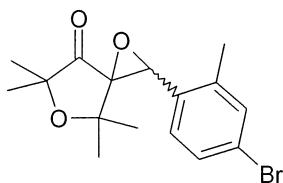


Bước 1: Điều chế 4-(4-bromo-2-metylbenzyliden)-2,2,5,5-tetrametyldihydrofuran-3-on



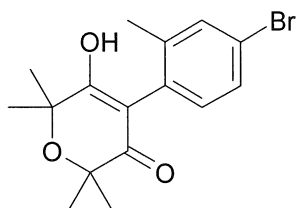
Bổ sung natri metoxit (14,0g, 0,26mol) trong một lần vào dung dịch được làm lạnh bằng nước đá của 2,2,5,5-tetrametyltetrahydrofuran-3-on (34,2g, 0,24mol) trong 1,2-dimetoxyetan khan (500ml). Sau khi khuấy ở nhiệt độ 0°C trong 5 phút dung dịch thứ hai chứa 4-bromo-2-metylbenzaldehyt (43,6g, 0,22mol) trong 1,2-dimetoxyetan (200ml) được bổ sung nhỏ giọt vào huyền phù đặc này trong 40 phút. Hỗn hợp phản ứng được khuấy tiếp ở nhiệt độ 0°C trong 2 giờ, sau đó pha loãng bằng dietyl ete và rửa bằng axit clohydric 2M (x 2). Các phần hữu cơ được gom lại, làm khô trên magie sulfat, lọc và làm bay hơi dịch lọc trong chân không. Sản phẩm thô sau đó được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 5% trong hexan làm chất rửa giải) để cho ra 4-(4-bromo-2-metylbenzyliden)-2,2,5,5-tetrametyldihydrofuran-3-on dưới dạng chất rắn màu vàng.

Bước 2: Điều chế 2-(4-bromo-2-metylphenyl)-4,4,6,6-tetrametyl-1,5-dioxaspiro[2,4]heptan-7-on



Bổ sung hydro peroxit 50% trong nước (16,7g, 0,24mol) vào dung dịch chứa 4-(4-bromo-2-metylbenzyliden)-2,2,5,5-tetrametyldihydrofuran-3-on (52,3g, 0,16mol) trong metanol (900mL) ở nhiệt độ 35°C, ngay sau đó bổ sung dung dịch chứa lithi hydroxit 2M trong nước (16ml, 0,032mol). Sau khi khuấy ở nhiệt độ này trong 3 giờ nữa hydro peroxit 50% trong nước (8,0g, 0,11mol) được bổ sung, và nhiệt độ được tăng lên đến 60°C. Sau khi làm nóng ở nhiệt độ 60°C trong 1 giờ nữa, hỗn hợp phản ứng được làm mát đến nhiệt độ trong phòng và dung dịch natri metabisulphit 10% (900ml) được bổ sung để làm nguội peroxit còn lại. Hỗn hợp phản ứng sau đó được chiết bằng cả dietyl ete (100ml) và etyl axetat (2 x 500ml), sau đó rửa pha hữu cơ gom lại bằng dung dịch natri bicacbonat bão hòa, sau đó bằng nước muối. Sau khi làm khô trên magie sulfat thể huyền phù được lọc và làm bay hơi dịch lọc trong chân không để cho ra 2-(4-bromo-2-metylphenyl)-4,4,6,6-tetrametyl-1,5-dioxaspiro[2,4]heptan-7-on dưới dạng chất rắn màu vàng.

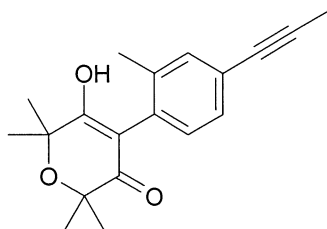
Bước 3: Điều chế 4-(4-bromo-2-metylphenyl)-2,2,6,6-tetrametylpyran-3,5-dion



Bổ sung nhỏ giọt vào dung dịch được làm lạnh bằng nước đá của axit sulfuric đậm đặc (500ml) dung dịch thứ hai chứa 2-(4-bromo-2-metylphenyl)-4,4,6,6-tetrametyl-1,5-dioxaspiro[2,4]heptan-7-on (40,9g, 0,12mol) trong diclometan (500ml) ở nhiệt độ 0°C, trong 1 giờ. Hỗn hợp hai pha này được khuấy mạnh trong 2,5 giờ ở nhiệt độ 0°C, sau đó đổ vào nước đá lạnh (500ml) và chiết bằng diclometan (3 x 500ml). Các phần hữu cơ được gom lại, làm khô trên magie sulfat, lọc và làm bay hơi dịch lọc trong chân không. Sản phẩm thô sau đó được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh

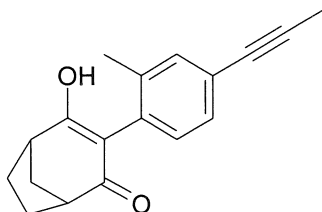
(etyl axetat 5% trong isohexan làm chất rửa giải) để cho ra 4-(4-bromo-2-methylphenyl)-2,2,6,6-tetramethylpyran-3,5-dion.

Bước 4: Điều chế 2,2,6,6-tetrametyl-4-(2-metyl-4-prop-1-ynylphenyl)pyran-3,5-dion

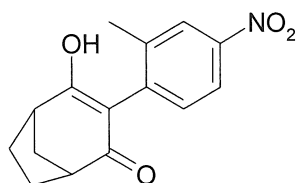


Bổ sung toluen được khử khí (4ml) vào hỗn hợp của 4-(4-bromo-2-methylphenyl)-2,2,6,6-tetramethylpyran-3,5-dion (0,200g, 0,59mmol), tetrakis(triphenylphosphin)paladi(0) (0,036g, 0,12mmol) và tributyl(1-propynyl) thiếc (0,54ml, 1,77mmol), và làm nóng hỗn hợp ở nhiệt độ 130°C trong điều kiện chiếu xạ vi sóng trong 45 phút. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội bằng dung dịch amoni clorua bão hòa, và sản phẩm thô sau đó được chiết bằng etyl axetat (x3). Dung dịch được chuyển lên đệm bằng đất diatome, và các chất hữu cơ kết hợp được rửa bằng nước muối, sau đó làm khô trên magie sulfate, lọc, và cô dịch lọc trong chân không. Sản phẩm thô sau đó được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 20% đến 100% trong isohexan làm chất rửa giải) để cho ra 2,2,6,6-tetrametyl-4-(2-metyl-4-prop-1-ynylphenyl)pyran-3,5-dion.

Ví dụ 2 : Điều chế 3-(2-metyl-4-prop-1-ynylphenyl)bicyclo[3,2,1]octan-2,4-dion

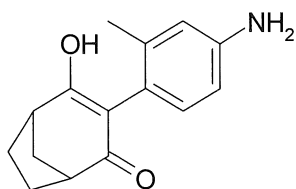


Bước 1: Điều chế 3-(2-metyl-4-nitrophenyl)bicyclo[3,2,1]octan-2,4-dion



Bổ sung dimetoxietan (24mL) vào hỗn hợp của bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion (1,31g, 9,48mmol), tris(dibenzylidenaxeton)dipaladi(0) (0,550g, 0,60mmol), 2-dixyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl (0,430g, 0,90mmol), kali phosphat nghiền bột (3,68g, 17,38mmol) và 2-clo-5-nitrotoluen (1,36g, 7,92mmol), và hỗn hợp phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 160°C trong điều kiện chiếu xạ vi sóng trong 60 phút. Sau đó hỗn hợp này được pha loãng bằng etyl axetat và axit hóa bằng dung dịch axit clohydric 2N trong nước. Quy trình thử nghiệm được lặp lại mười lần, và các sản phẩm gom lại được lọc qua đệm đất diatome (và rửa phần còn lại bằng etyl axetat và dung dịch axit clohydric 2N trong nước). Tách pha hữu cơ và rửa pha nước lại bằng etyl axetat (x3). Các phần hữu cơ được gom lại, rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Sản phẩm thô sau đó được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 20 đến 100% trong isohexan làm chất rửa giải) để cho ra 3-(2-metyl-4-nitrophenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion.

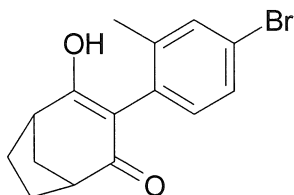
Bước 2: Điều chế 3-(4-amino-2-metylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion



Bổ sung etanol (79ml) và etyl axetat (34ml) vào hỗn hợp của paladi 5% trên cacbon (2,06g, 0,38mmol, bột nhão 60% trong nước) và 3-(2-metyl-4-nitrophenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion (8,64g, 31,63mmol). Hỗn hợp phản ứng được sục khí nitơ (x3), sục một lần nữa bằng khí hydro (x3) và tạo áp đến áp suất 4bar. Sau khi khuấy trong khí quyển hydro trong 8 giờ (áp suất 4bar, nhiệt độ trong

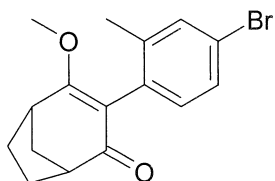
phòng), hỗn hợp phản ứng được sục một lần nữa bằng khí nitơ (x3), sau đó lọc qua đệm đất diatome </4510 và rửa bằng etanol (2L). Sản phẩm thô sau đó được cô trong chân không để cho ra 3-(4-amino-2-metylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion.

Bước 3: Điều chế 3-(4-bromo-2-metylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion



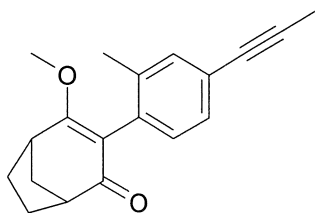
Dung dịch chứa 3-(4-amino-2-metylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion (1,00g, 4,11mmol) trong etanol (20mL) được làm mát đến nhiệt độ 0°C sau đó xả khí, sục bằng khí nitơ, và duy trì trong khí quyển nitơ. Axit bromhydric (4,9ml, 14,80mmol, 48% khối lượng trong nước) được bổ sung vào, sau đó bổ sung nhỏ giọt dung dịch chứa natri nitrit (0,528g, 6,17mmol) trong nước cất (1,2ml). Sau khi khuấy ở nhiệt độ 0°C trong 1 giờ dung dịch thứ hai chứa đồng(I) bromua (0,71g, 4,93mmol) trong axit bromhydric (4,9ml, 14,80mmol, 48% khối lượng trong nước) được bổ sung nhỏ giọt, và hỗn hợp phản ứng được để ấm đến nhiệt độ trong phòng và khuấy thêm 20 giờ nữa. Hỗn hợp phản ứng được đổ vào nước đá thì chiết bằng etyl axetat (x3). Các phần chiết hữu cơ gom lại được rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Sản phẩm thô sau đó được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 10-100% trong isohexan làm chất rửa giải) để cho ra 3-(4-bromo-2-metylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion.

Bước 4: Điều chế 3-(4-bromo-2-metylphenyl)-4-metoxibixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on



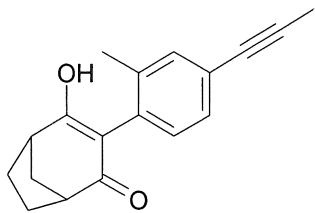
Bổ sung kali cacbonat (0,17g, 1,23mmol) sau đó là iometan (0,26ml, 4,07mmol) vào dung dịch chứa 3-(4-bromo-2-metylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion (0,25g, 0,82mmol) trong axeton (10ml) và khuấy huyền phù ở nhiệt độ trong phòng trong 21 giờ. Loại bỏ dung môi bay hơi trong chân không, và sau đó sản phẩm thô được rửa bằng nước cất và chiết bằng etyl axetat (x3). Các phần chiết hữu cơ gom lại được rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat, lọc và dịch lọc được cô trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 20-80% trong isohexan làm chất rửa giải) tạo ra 3-(4-bromo-2-metylphenyl)-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on.

Bước 5: Điều chế 2-metoxy-3-(2-metyl-4-prop-1-ynylphenyl)bixyclo[3,2,1]oct-2-en-4-on



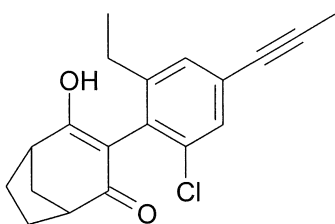
Hỗn hợp của 3-(4-bromo-2-metylphenyl)-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on (0,20g, 0,62mmol), đồng(I) iodua (0,012g, 0,06mmol), xesi florua (0,188g, 1,24mmol), [1,1'-bis(diphenylphosphino)feroxen]paladi(II)clorua (0,049g, 0,06mmol), tributyl(1-propenyl) thiếc (0,57ml, 1,87mmol) và *N,N*-dimetylformamit (2mL) được sục bằng khí nitơ, sau đó làm nóng ở nhiệt độ 110°C trong điều kiện chiếu xạ vi sóng trong 30 phút. Nước cất được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng và sản phẩm thô được chiết bằng etyl axetat (x3). Các phần hữu cơ được gom lại, rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 20-80% trong isohexan làm chất rửa giải) tạo ra 2-metoxy-3-(2-metyl-4-prop-1-ynylphenyl)bixyclo[3,2,1]oct-2-en-4-on.

Bước 6: Điều chế 3-(2-metyl-4-prop-1-ynylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion

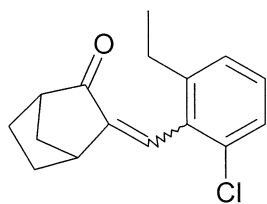


Dung dịch chứa 2-metoxi-3-(2-metyl-4-prop-1-ynylphenyl)bicyclo[3,2,1]oct-2-en-4-on (0,150g, 0,54mmol) trong hỗn hợp của axeton (2ml) và axit clohydric 2M (0,5ml, 1,00mmol) được làm nóng ở nhiệt độ 120°C trong điều kiện chiếu xạ vi sóng trong 10 phút. Hỗn hợp phản ứng sau đó được cô trong chân không và tách lớp giữa nước cất và etyl axetat. Sau đó rửa pha nước bằng etyl axetat bổ sung (x2). Các phần hữu cơ được gom lại, rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 20-80% trong isohexan làm chất rửa giải) tạo ra 3-(2-metyl-4-prop-1-ynylphenyl)bicyclo[3,2,1]octan-2,4-dion.

Ví dụ 3 : Điều chế 3-(2-clo-6-etyl-4-prop-1-ynylphenyl)bicyclo[3,2,1]octan-2,4-dion

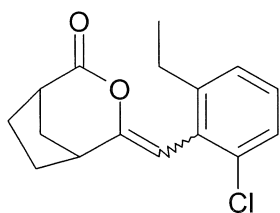


Bước 1: Điều chế 3-[1-(2-clo-6-etylphenyl)metyliden]bicyclo[2,2,1]heptan-2-on



Bổ sung kali hydroxit rắn (0,60g, 10,78mmol) vào dung dịch chứa norcamphor (3,87g, 35,18mmol) và 2-clo-6-etylbenzaldehyt (ví dụ, được mô tả trong WO2011/023795) (8,31g, 49,26mmol) trong etanol (100ml). Sau đó hỗn hợp phản ứng được làm nóng ở nhiệt độ hồi lưu trong 20 giờ, sau đó làm mát đến nhiệt độ 0°C tiếp theo là bổ sung nước cất (30ml) và dung dịch axit clohydric 2N trong nước (30ml). Pha nước được chiết bằng etyl axetat (x3), và các phần hữu cơ gom lại được rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat khan, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 5% trong isohexan làm chất rửa giải) tạo ra 3-[1-(2-clo-6-etylphenyl)metyliden]bixyclo[2,2,1]heptan-2-on.

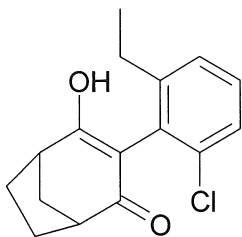
Bước 2: Điều chế 4-[1-(2-clo-6-etylphenyl)metyliden]-3-oxabixyclo[3,2,1]octan-2-on



Bổ sung hydro peroxit (3,01ml, 44,33mmol, 50% trong nước) và selen dioxit (0,136g, 1,22mmol) vào dung dịch chứa 3-[1-(2-clo-6-etylphenyl)metyliden]bixyclo[2,2,1]heptan-2-on (6,80g, 26,08mmol) trong *tert*-butanol (32ml), và khuấy dung dịch này nhiệt độ trong phòng trong 4 ngày. Sau đó bổ sung nước cất và dietyl ete vào hỗn hợp phản ứng này, tách các pha, và pha nước được chiết lại bằng dietyl ete (x3). Các phần hữu cơ gom lại được rửa bằng nước cất (x8), sau đó cô trong chân không. Sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl

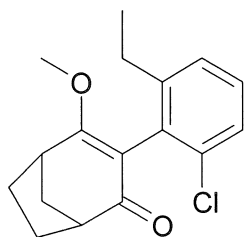
axetat 5 đến 25% trong isohexan làm chất rửa giải) để cho ra 4-[1-(2-clo-6-ethylphenyl)metyliden]-3-oxabixyclo[3,2,1]octan-2-on.

Bước 3: Điều chế 3-(2-clo-6-ethylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion



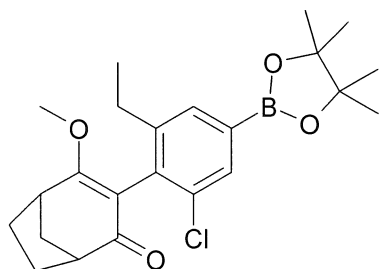
Bổ sung nhỏ giọt dung dịch thứ hai chứa natri metoxit (6,29ml, 29,12mmol, 25% khối lượng trong metanol) vào dung dịch chứa 4-[1-(2-clo-6-ethylphenyl)metyliden]-3-oxabixyclo[3,2,1]octan-2-on (4,03g, 14,56mmol) trong *N,N*-dimetylformamit (95ml) ở nhiệt độ 80°C. Khuấy hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ 80°C trong 1 giờ 55 phút, sau đó làm mát đến nhiệt độ 0°C. Bổ sung dung dịch axit clohydric 2N trong nước (45ml) và nước (45ml) và sản phẩm thô được chiết bằng etyl axetat (x3). Các phần chiết hữu cơ gom lại được rửa liên tục bằng nước cất (x3), sau đó bằng nước muối, và cuối cùng làm khô trên magie sulfat, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 30-100% trong isohexan làm chất rửa giải) tạo ra 3-(2-clo-6-ethylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion.

Bước 4: Điều chế 3-(2-clo-6-ethylphenyl)-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on



Bổ sung kali cacbonat (1,69g, 12,20mmol) sau đó là iometan (2,53ml, 40,65mmol) vào dung dịch chứa 3-(2-clo-6-etylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion (2,25g, 8,13mmol) trong axeton (100ml), và khuấy huyền phù ở nhiệt độ trong phòng trong 18 giờ. Loại bỏ dung môi bay hơi trong chân không, và sản phẩm thô được tách lớp giữa nước cất và etyl axetat. Tách các pha và pha nước được chiết lại bằng etyl axetat bổ sung (x3). Các phần hữu cơ được gom lại, rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat khan, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 5-50% trong isohexan làm chất rửa giải) tạo ra 3-(2-clo-6-etylphenyl)-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on.

Bước 5: Điều chế 3-[2-clo-6-etyl-4-(4,4,5,5-tetrametyl[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)phenyl]-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on



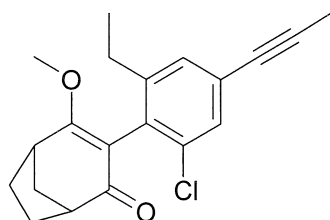
Bước 5a:

Bổ sung methyl-*tert*-butyl ete khan (25ml) vào hỗn hợp của bis(pinacolato)diboron (2,59g, 10mmol), (1,5-xyclooctadien)(metoxy)iridi(I) dime (0,104g, 0,157mmol) và 4,4'-di-*t*-butyl-2,2'-bipyridin (0,84g, 0,312mmol) trong khí quyển nitơ, và lắc dung dịch này trong 15 phút.

Bước 5b:

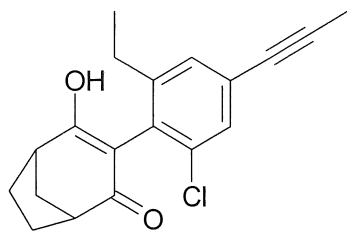
Bổ sung 2,0ml dung dịch xúc tác, được điều chế như được mô tả trong Bước 5a vào 3-(2-clo-6-etylphenyl)-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on (0,241g, 0,83mmol) trong khí quyển nitơ. Sau khi khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 1 phút sau đó hỗn hợp phản ứng được làm nóng ở nhiệt độ 80°C trong 60 phút trong điều kiện chiếu xạ vi sóng. Sau khi làm mát đến nhiệt độ trong phòng loại bỏ các chất bay hơi trong chân không, và sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 10-100% trong isohexan làm chất rửa giải) để cho ra 3-[2-clo-6-etyl-4-(4,4,5,5-tetrametyl[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)phenyl]-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on.

Bước 6: Điều chế 3-(2-clo-6-etyl-4-prop-1-ynylphenyl)-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on



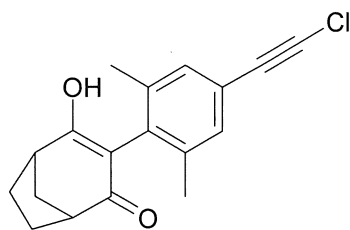
Bổ sung 3-[2-clo-6-etyl-4-(4,4,5,5-tetrametyl[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)phenyl]-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on (0,204g, 0,49mmol), paladi(II) clorua (0,09g, 0,05mmol) và kali cacbonat (135 mg, 0,98mmol) vào dung dịch chứa 1-propyn-1-yl iodua (0,89g, 0,54mmol) trong toluen (5ml), metanol (5ml) và nước cất (2,5ml), và hỗn hợp phản ứng được làm nóng đến nhiệt độ 80°C trong 2 giờ. Sau đó chiết dung dịch này bằng dietyl ete và các phần hữu cơ gom lại được rửa bằng nước cất, làm khô trên magie sulfat khan, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 10-100% trong isohexan làm chất rửa giải) tạo ra 3-(2-clo-6-etyl-4-prop-1-ynylphenyl)-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on.

Bước 7: Điều chế 3-(2-clo-6-etyl-4-prop-1-ynylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion

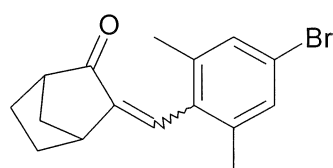


Dung dịch chứa 3-(2-clo-6-etyl-4-prop-1-ynylphenyl)-4-metoxibicyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on (0,48g, 1,46mmol) trong axeton (1ml) và dung dịch axit clohydric 2N trong nước (1ml) được làm nóng ở nhiệt độ 120°C trong điều kiện chiếu xạ vi sóng trong 10 phút. Sau đó làm mát hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ trong phòng và tách lớp giữa nước cất và etyl axetat. Pha nước được chiết lại bằng etyl axetat (x3), và các phần hữu cơ gom lại được rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat khan, lọc và cô dịch lọc trong chân không để cho ra 3-(2-clo-6-etyl-4-prop-1-ynyl-phenyl)-bicyclo[3,2,1]octan-2,4-dion.

Ví dụ 4 : Điều chế 3-(4-cloetynyl-2,6-dimetylphenyl)bicyclo[3,2,1]octan-2,4-dion

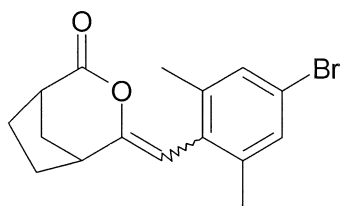


Bước 1: Điều chế 3-[1-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)metyliden]bicyclo[2,2,1]heptan-2-on



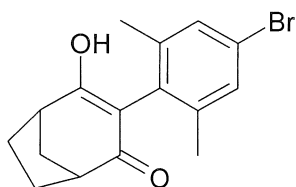
Bổ sung kali hydroxit rắn (0,198g, 3,52mmol) vào dung dịch chứa norcamphor (1,18g, 10,73mmol) và 4-bromo-2,6-dimetyl-benzaldehyt (ví dụ, được mô tả trong WO2008/021851) (3,43g, 16,10mmol) trong etanol (40ml). Sau đó hỗn hợp phản ứng được làm nóng ở nhiệt độ hồi lưu trong 20 giờ, làm mát đến nhiệt độ 0°C tiếp theo bổ sung nước cất (15ml) và dung dịch axit clohydric 2N trong nước (15ml). Pha nước sau đó được chiết bằng etyl axetat (x3), và các phần hữu cơ gom lại được rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat khan, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 5% trong isohexan làm chất rửa giải) tạo ra 3-[1-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)metyliden]bixyclo[2,2,1]heptan-2-on.

Bước 2: Điều chế 4-[1-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)metyliden]-3-oxabixyclo[3,2,1]octan-2-on



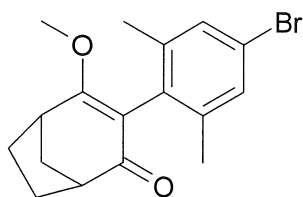
Bổ sung hydro peroxit (3,46ml, 36,23mmol, 50% trong nước) và selen dioxit (0,11g, 1,0mmol) vào dung dịch chứa 3-[1-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)metyliden]bixyclo[2,2,1]heptan-2-on (6,50g, 21,30mmol) trong *tert*-butanol (26ml), và khuấy dung dịch này nhiệt độ trong phòng trong 4 ngày. Sau đó bổ sung nước cất và dietyl ete vào hỗn hợp phản ứng, tách các pha, và pha nước được chiết lại bằng dietyl ete (x3). Các phần hữu cơ gom lại được rửa bằng nước cất (x8), sau đó cô trong chân không. Sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 5-50% trong isohexan làm chất rửa giải) để cho ra 4-[1-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)metyliden]-3-oxabixyclo[3,2,1]octan-2-on.

Bước 3: Điều chế 3-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion



Bổ sung nhỏ giọt dung dịch thứ hai chứa natri metoxit (4,29ml, 19,83mmol, 25% khối lượng trong metanol) vào dung dịch chứa 4-[1-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)metyliden]-3-oxabixyclo[3,2,1]octan-2-on (3,185g, 9,92mmol) trong *N,N*-dimetylformamit (65ml) ở nhiệt độ 80°C. Khuấy hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ 80°C trong 1 giờ 55 phút, sau đó làm mát đến nhiệt độ 0°C. Bổ sung dung dịch axit clohydric 2N trong nước (30ml) và nước (30ml) vào và sản phẩm thô được chiết bằng etyl axetat (x3). Các phần chiết hữu cơ gom lại được rửa liên tục bằng nước cất (x3), sau đó bằng nước muối, và cuối cùng làm khô trên magie sulfat, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 30-100% trong isohexan làm chất rửa giải) tạo ra 3-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion.

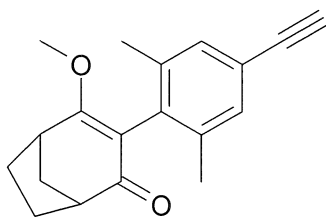
Bước 4: Điều chế 3-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on



Bổ sung kali cacbonat (0,343g, 2,48mmol) sau đó là iometan (0,51ml, 8,25mmol) vào dung dịch chứa 3-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion (0,40g, 1,25mmol) trong axeton (20ml), và khuấy huyền phù ở nhiệt độ trong phòng trong 18 giờ. Loại bỏ dung môi bay hơi trong chân không, và sản phẩm thô được tách lớp giữa nước cất và etyl axetat. Tách các pha và pha nước được chiết lại bằng etyl axetat bổ sung(x3). Các phần hữu cơ được gom lại, rửa bằng nước muối, làm

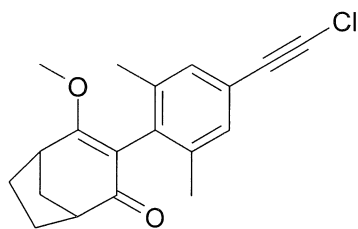
khô trên magie sulfat khan, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (ethyl axetat 5-90% trong isohexan làm chất rửa giải) tạo ra 3-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on.

Bước 5: Điều chế 3-(4-Etynyl-2,6-dimethylphenyl)-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on



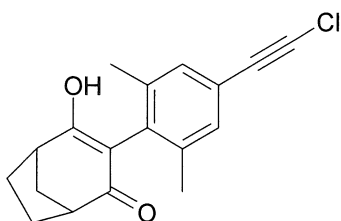
Hỗn hợp của 3-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on (0,21g, 0,63mmol), đồng(I) iodua (0,012g, 0,06mmol), xesi florua (0,197g, 1,30mmol), [1,1'-bis(diphenylphosphino)feroxen]paladi(II)clorua (0,027g, 0,033mmol), tributyl(1-propenyl) thiếc (0,54ml, 1,87mmol) và *N,N*-dimetylformamit (3ml) được sục khí nitơ, sau đó làm nóng ở nhiệt độ 110°C trong điều kiện chiếu xạ vi sóng trong 45 phút. Nước cất được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng và sản phẩm thô được chiết bằng ethyl axetat (x3). Các phần hữu cơ được gom lại, rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (ethyl axetat 5-70% trong isohexan làm chất rửa giải) tạo ra 3-(4-etylnyl-2,6-dimethylphenyl)-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on.

Bước 6: Điều chế 3-(4-cloetylnyl-2,6-dimethylphenyl)-4-metoxybixyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on



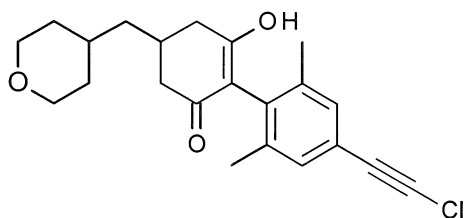
Hỗn hợp của 3-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-4-methoxybicyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on (0,20g, 0,71mmol), N-closucinimit (0,114g, 0,85mmol) và bạc axetat (0,012g, 0,071mmol) trong axeton (5ml) được làm nóng ở nhiệt độ hồi lưu qua đêm, sau đó để nguội đến nhiệt độ trong phòng. Hỗn hợp phản ứng được lọc sau đó cô trong chân không. Sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 5-60% trong isohexan làm chất rửa giải) để cho ra 3-(4-cloetynyl-2,6-dimethylphenyl)-4-methoxybicyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on.

Bước 7: Điều chế 3-(4-cloetynyl-2,6-dimethylphenyl)bicyclo[3,2,1]octan-2,4-dion

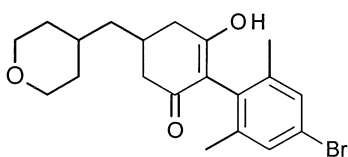


Dung dịch chứa 3-(2-clo-6-etyl-4-prop-1-ynylphenyl)-4-methoxybicyclo[3,2,1]oct-3-en-2-on (0,170g, 0,54mmol) trong axeton (3ml) và dung dịch axit clohydric 2N trong nước (1ml) được làm nóng ở nhiệt độ 120°C trong điều kiện chiếu xạ vi sóng trong 10 phút. Sau đó làm mát hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ trong phòng và tách lớp giữa nước cất và etyl axetat. Pha nước được chiết lại bằng etyl axetat (x3), và các phần hữu cơ gom lại được rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat khan, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 5-70% trong isohexan làm chất rửa giải) để cho ra 3-(4-cloetynyl-2,6-dimethylphenyl)bicyclo[3,2,1]octan-2,4-dion.

Ví dụ 5 : Điều chế 2-[4-(2-cloetynyl)-2,6-dimetylphenyl]-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xyclohexan-1,3-dion

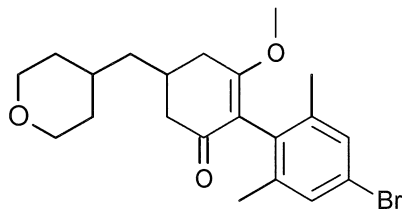


Bước 1: Điều chế 2-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xyclohexan-1,3-dion



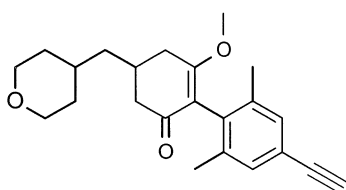
Bổ sung 4-bromo-2,6-dimetylphenylchì triaxetat (1,25g, 2,2mmol) (ví dụ, được thông báo trong WO2009/074314) và toluen (5ml) vào dung dịch chứa 5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xyclohexan-1,3-dion (0,420g, 2,0mmol) (ví dụ, được báo cáo trong WO2010/046194) và 4-dimetylaminopyridin (1,22g, 10,0mmol) trong clorofom (20ml). Khuấy hỗn hợp này trong khí quyển nitơ sau đó làm nóng ở nhiệt độ 80°C trong 1,5 giờ, tiếp theo làm mát đến nhiệt độ trong phòng. Hỗn hợp phản ứng được axit hóa bằng dung dịch axit clohydric 2N trong nước, khuấy mạnh trong 10 phút sau đó lọc qua đệm đất diatomit và rửa bằng diclometan (40ml). Rửa pha hữu cơ bằng dung dịch axit clohydric 2N trong nước, sau đó bằng nước muối, làm khô trên natri sulphat, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 20-100% trong isohexan làm chất rửa giải) để cho ra 2-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xyclohexan-1,3-dion.

Bước 2: Điều chế 2-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)-3-metoxy-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xcyclohex-2-en-1-on



Bổ sung kali cacbonat (0,248g, 1,80mmol) sau đó là iometan (0,850g, 5,99mmol) vào dung dịch chứa 2-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xcyclohexan-1,3-dion (0,470g, 1,195mmol) trong axeton (20ml), và khuấy huyền phù ở nhiệt độ trong phòng trong 16 giờ. Loại bỏ dung môi bay hơi trong chân không, và sản phẩm thô được tách lớp giữa nước cất và etyl axetat. Tách các pha và pha nước được chiết lại bằng etyl axetat bổ sung(x3). Các phần hữu cơ được gom lại, rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat khan, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 20-70% trong isohexan làm chất rửa giải) tạo ra 2-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)-3-metoxy-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xcyclohex-2-en-1-on.

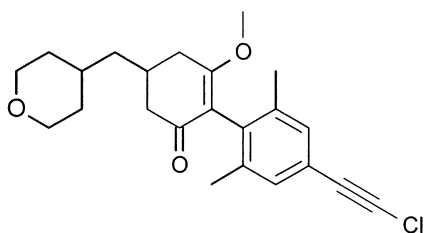
Bước 3: Điều chế 2-(4-etylnyl-2,6-dimetylphenyl)-3-metoxy-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xcyclohex-2-en-1-on



Hỗn hợp của 2-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)-3-metoxy-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xcyclohex-2-en-1-on (0,203g, 0,50mmol), đồng(I) iodia (0,019g, 0,10mmol), xesi florua (0,152g, 1,00mmol), [1,1'-bis(diphenylphosphino)feroxen]paladi(II)clorua

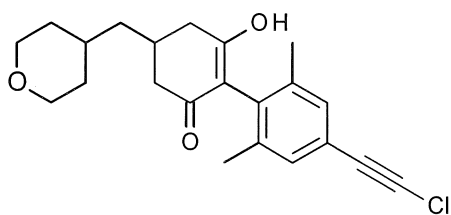
(0,041g, 0,05mmol), tributyl(1-etylnyl) thiếc (0,550g, 1,74mmol) và N,N-dimetylaxetamit (2mL) được sục khí nitơ, sau đó làm nóng ở nhiệt độ 110°C trong điều kiện chiếu xạ vi sóng trong 2 giờ. Bổ sung nước cất vào hỗn hợp phản ứng và sản phẩm thô được chiết bằng etyl axetat (x3). Các phần hữu cơ được gom lại, rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Tinh chế bằng HPLC pha ngược (axetonitril 15-70% trong nước làm chất rửa giải) tạo ra 2-(4-etylnyl-2,6-dimetylphenyl)-3-metoxi-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xyclohex-2-en-1-on.

Bước 4: Điều chế 2-[4-(2-cloetylnyl)-2,6-dimetylphenyl]-3-metoxi-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xyclohex-2-en-1-on



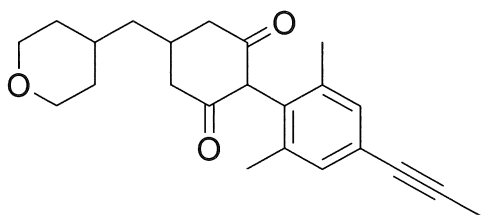
Bổ sung N-closucxinimit (0,100g, 0,75mmol) và bạc axetat (0,007g, 0,06mmol) vào dung dịch chứa 2-(4-etylnyl-2,6-dimetylphenyl)-3-metoxi-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xyclohex-2-en-1-on (0,220g, 0,62mmol) trong axeton (5ml). Làm nóng hỗn hợp ở nhiệt độ hồi lưu trong khí quyển nitơ qua đêm, sau đó để nguội đến nhiệt độ trong phòng. Hỗn hợp phản ứng được lọc sau đó cô trong chân không. Sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 10-100% trong isohexan làm chất rửa giải) để cho ra 2-[4-(2-cloetylnyl)-2,6-dimetylphenyl]-3-metoxi-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xyclohex-2-en-1-on.

Bước 5: Điều chế 2-[4-(2-cloetylnyl)-2,6-dimetylphenyl]-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xyclohexan-1,3-dion

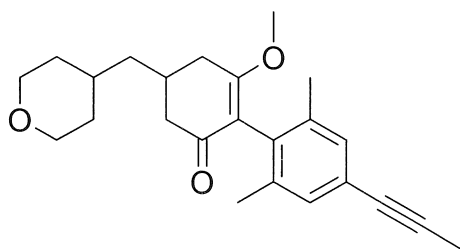


Dung dịch chứa 2-[4-(2-chloroethyl)-2,6-dimethylphenyl]-3-methoxy-5-(tetrahydropyran-4-ylmethyl)cyclohex-2-en-1-on (0,030g, 0,078mmol) trong axeton (1,5ml) và dung dịch axit clohydric 2N trong nước (0,5ml) được làm nóng ở nhiệt độ 60°C trong điều kiện chiếu xạ vi sóng trong 30 phút. Sau đó làm mát hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ trong phòng, cô trong chân không và sản phẩm thô được tách lớp giữa nước cất và etyl axetat. Pha nước được chiết lại bằng etyl axetat, và các phần hữu cơ gom lại được rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat khan, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 10-100% trong isohexan làm chất rửa giải) để cho ra 2-[4-(2-chloroethyl)-2,6-dimethylphenyl]-5-(tetrahydropyran-4-ylmethyl)cyclohexan-1,3-dion.

Ví dụ 6 : Điều chế 2-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynylphenyl)-5-(tetrahydropyran-4-ylmethyl)cyclohexan-1,3-dion

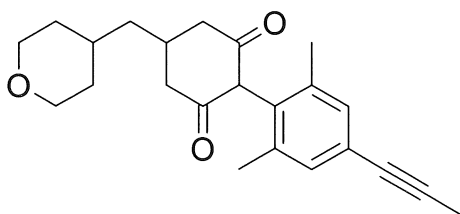


Bước 1: 2-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynylphenyl)-3-methoxy-5-(tetrahydropyran-4-ylmethyl)cyclohex-2-en-1-on



Hỗn hợp của 2-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-3-methoxy-5-(tetrahydropyran-4-ylmethyl)cyclohex-2-en-1-on (0,203g, 0,50mmol), đồng(I) iodua (0,019g, 0,10mmol), xesi florua (0,152g, 1,00mmol), [1,1'bis(diphenylphosphino)feroxen]paladi(II)clorua (0,041g, 0,05mmol), tributyl(1-propenyl) thiếc (0,574g, 1,74mmol) và N,N-dimetylaxetamit (2mL) được sục khí nitơ, sau đó làm nóng ở nhiệt độ 110°C trong điều kiện chiếu xạ vi sóng trong 60 phút. Bổ sung nước cất vào hỗn hợp phản ứng và sản phẩm thô được chiết bằng etyl axetat (x3). Các phần hữu cơ được gom lại, rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Tinh chế bằng HPLC pha ngược (15-70% axetonitril trong nước làm chất rửa giải) tạo ra 2-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynylphenyl)-3-methoxy-5-(tetrahydropyran-4-ylmethyl)cyclohex-2-en-1-on.

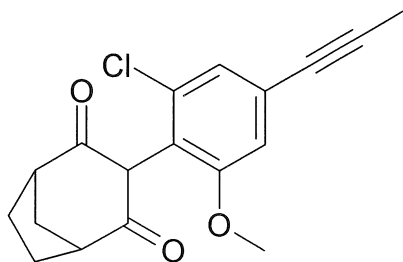
Bước 2: Điều chế 2-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynylphenyl)-5-(tetrahydropyran-4-ylmethyl)cyclohexan-1,3-dion



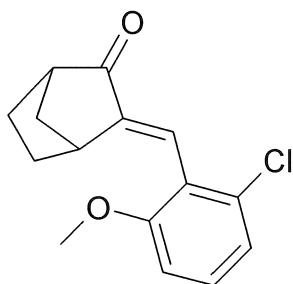
Dung dịch chứa 2-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynylphenyl)-3-methoxy-5-(tetrahydropyran-4-ylmethyl)cyclohex-2-en-1-on (0,205g, 0,58mmol) trong axeton (6ml) và dung dịch axit clohydric 2N trong nước (2ml) được làm nóng ở nhiệt độ 60°C

trong điều kiện chiếu xạ vi sóng trong 30 phút. Sau đó làm mát hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ trong phòng, cô trong chân không và sản phẩm thô được tách lớp giữa nước cất và etyl axetat. Pha nước được chiết lại bằng etyl axetat, và các phần hữu cơ gom lại được rửa bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat khan, lọc và cô dịch lọc trong chân không. Sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh (etyl axetat 10-100% trong isohexan làm chất rửa giải) để cho ra 2-(2,6-dimetyl-4-prop-1-ynylphenyl)-5-(tetrahydropyran-4-ylmetyl)xyclohexan-1,3-dion.

Ví dụ 7 : Điều chế 3-(2-clo-6-metoxi-4-prop-1-ynylphenyl)-bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion



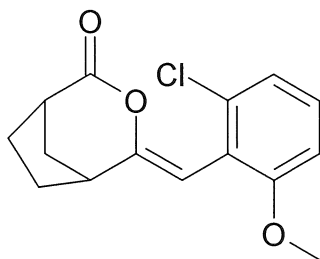
Bước 1: Điều chế (3E)-3-[(2-clo-6-metoxi-phenyl)metylen]norbornan-2-on



Norbornan-2-on (5,00g, 45,39mmol) và 2-clo-6-metoxi-benzaldehyt (10,84g, 63,55mmol) được hòa tan trong etanol (136mL). Kali hydroxit (0,76g, 13,62mmol) được bổ sung vào phản ứng này trong một lần và hồi lưu ở nhiệt độ 85°C trong khí

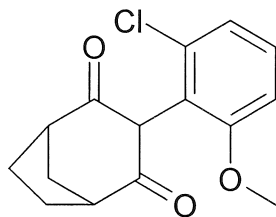
nitor trong 19 giờ. Hỗn hợp phản ứng được cô đến thể tích nhỏ nhất. Bổ sung ethyl axetat (100mL) vào sau đó bổ sung nhỏ giọt dung dịch axit clohydric 2N trong nước (100mL) ở nhiệt độ 0°C. Pha loãng hỗn hợp bằng ethyl axetat và tách pha. Chiết lớp nước hai lần bằng ethyl axetat và rửa các chất hữu cơ gom lại bằng nước muối, làm khô trên magie sulphat, lọc và cô trong chân không. Sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh trên silica gel (ethyl axetat 5-30% trong hexan làm chất rửa giải) để cho ra (3E)-3-[(2-clo-6-metoxi-phenyl)metylen]norbornan-2-on dưới dạng dầu màu đỏ sậm.

Bước 2: Điều chế (2Z)-2-[(2-clo-6-metoxi-phenyl)metylen]-3-oxabicyclo[3,2,1]octan-4-on



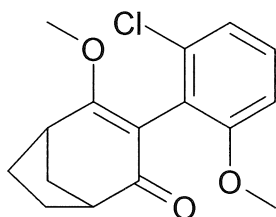
(3E)-3-[(2-clo-6-metoxi-phenyl)metylen]norbornan-2-on (11,93g, 45,41mmol) được khuấy trong 2-metylpropan-2-ol (59mL) ở nhiệt độ trong phòng và hydro peroxit (5mL, 77,19mmol) được bổ sung nhỏ giọt vào hỗn hợp này. Selen đioxit (0,20g, 1,82mmol) được bổ sung vào phản ứng này và khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 24 giờ. Một phần hydro peroxit khác (5mL, 77,19mmol) được bổ sung nhỏ giọt vào phản ứng này và khuấy thêm 24 giờ. Pentan được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng và lọc kết tủa. Rửa chất rắn thô bằng pentan bổ sung và làm khô bằng không khí để cho ra (2Z)-2-[(2-clo-6-metoxi-phenyl)metylen]-3-oxabicyclo[3,2,1]octan-4-on dưới dạng chất rắn không màu.

Bước 3: Điều chế 3-(2-clo-6-metoxi-phenyl)bicyclo[3,2,1]octan-2,4-dion



(2Z)-2-[(2-clo-6-metoxy-phenyl)metylen]-3-oxabixyclo[3,2,1]octan-4-on (8,74g, 31,4mmol) được hòa tan trong toluen (94mL). Chất phản ứng Eaton (94mL) được bổ sung vào trong một lần ở nhiệt độ trong phòng và khuấy ở 70 °C trong khí nitơ trong 1 giờ. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội bằng nước đá/NaOH 6M (300 g:300mL) và bazơ hóa cho đến khi dung dịch có độ pH 14. Khuấy hỗn hợp này trong 15 phút và tách các pha. Chiết lớp nước bằng etyl axetat bổ sung và axit hóa đến pH 1-3 nhờ sử dụng dung dịch axit clohydric đậm đặc trong nước. Chiết lớp nước axit hai lần bằng diclometan, làm khô trên magie sulphat, lọc và cô trong chân không để cho ra 3-(2-clo-6-metoxy-phenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion dưới dạng dầu màu be.

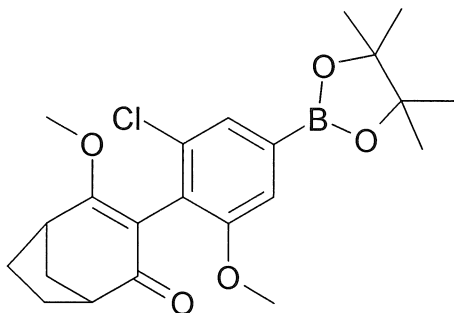
Bước 4: Điều chế 3-(2-clo-6-metoxy-phenyl)-2-metoxy-bixyclo[3,2,1]oct-2-en-4-on



3-(2-clo-6-metoxy-phenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion (5,75g, 20,6mmol) được hòa tan trong axeton (206mL), kali cacbonat (4,34g, 30,9mmol) được bổ sung vào đó. Iodometan (6,42mL, 103mmol) được bổ sung nhỏ giọt vào phản ứng này và khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong khí nitơ trong 22 giờ. Hỗn hợp phản ứng được cô trong chân không và bổ sung diclometan/nước (300mL). Chiết hỗn hợp hai lần bằng diclometan, làm khô trên magie sulphat, lọc và cô trong chân không để cho ra 3-(2-

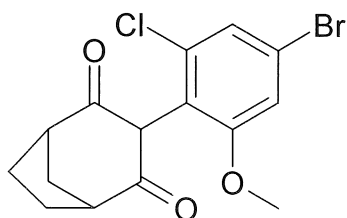
clo-6-metoxy-phenyl)-2-metoxy-bixyclo[3,2,1]oct-2-en-4-on dưới dạng dầu màu be sau khi nghiền với diethyl ete.

Bước 5: Điều chế 3-[2-clo-6-metoxy-4-(4,4,5,5-tetrametyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-2-metoxy-bixyclo[3,2,1]oct-2-en-4-on



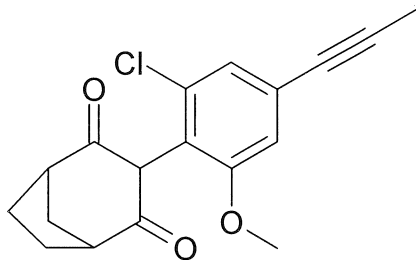
Hỗn hợp của 3-(2-clo-6-metoxy-phenyl)-2-metoxy-bixyclo[3,2,1]oct-2-en-4-on (25,00g, 85,39mmol), (1,5-xyclooctadien)(metoxy)iridi(I) dime (2,55g, 3,84mmol), 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-dipyridyl (2,11g, 7,69mmol) và bis(pinacolato)diboron (22,12g, 85,39mmol) được xả ký và sục ba lần bằng khí nitơ. Bổ sung *tert*-butyl metyl ete khan (85,39mL, 1M) vào hỗn hợp phản ứng và hồi lưu ở nhiệt độ 80 °C trong 4 giờ trong khí nitơ. Hỗn hợp phản ứng được cô trên silica gel để tinh chế bằng sắc ký nhanh (etyl axetat 10-100% trong hexan làm chất rửa giải) để cho ra 3-[2-clo-6-metoxy-4-(4,4,5,5-tetrametyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-2-metoxy-bixyclo[3,2,1]oct-2-en-4-on dưới dạng dầu màu vàng nhạt.

Bước 6: Điều chế 3-(4-bromo-2-clo-6-metoxy-phenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion



3-[2-clo-6-metoxy-4-(4,4,5,5-tetrametyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-2-metoxy-bixyclo[3,2,1]oct-2-en-4-on (5,00g, 11,94mmol) được hòa tan trong metanol (120mL) và bổ sung đồng dibromua (5,33g, 23,88mmol) trong nước (120mL) vào. Phản ứng này được hồi lưu ở nhiệt độ 80 °C trong khí nitơ trong 1 giờ. Hỗn hợp phản ứng được cô trong chân không để loại bỏ metanol và pha loãng bằng diclometan (100mL). Tách các pha và chiết hai lần bằng diclometan. Các chất hữu cơ được làm khô trên magie sulphat, lọc qua xelit và cô trong chân không. Cặn thô được hòa tan trong axeton (120mL) và bổ sung axit clohydric 2M trong nước (120mL) vào. Hỗn hợp phản ứng được làm nóng ở nhiệt độ 60°C trong 2 giờ. Chiết các pha ba lần bằng diclometan, làm khô trên magie sulphat, lọc và cô trong chân không. Sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh trên silica gel (etyl axetat 10-100% trong hexan làm chất rửa giải) để cho ra 3-(4-bromo-2-clo-6-metoxy-phenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion dưới dạng chất rắn không màu.

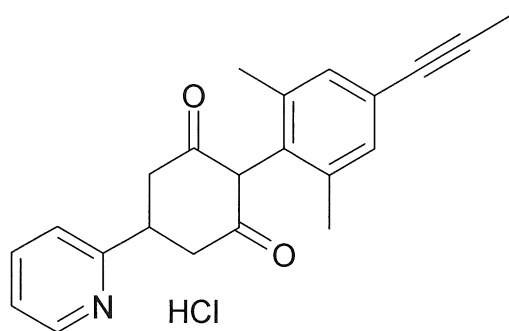
Bước 7: Điều chế 3-(2-clo-6-metoxy-4-prop-1-ynyl-phenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion



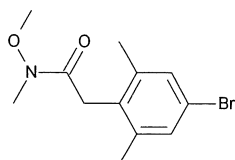
Hỗn hợp của 3-(4-bromo-2-clo-6-metoxy-phenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion (0,12g, 0,34mmol), diclobis(triphenylphosphin)paladi(II) (0,01g, 0,017mmol), 1,4-bis-(diphenylphosphino)butan (0,014g, 0,034mmol) và axit but-2-ynoic (0,034g, 0,40mmol) được xả khí và súc ba lần bằng khí nitơ. Dimetylsulfoxit (4mL) được bổ sung vào hỗn hợp phản ứng sau đó bổ sung tetrabutylamonium florua (1 M trong tetrahydrofuran, 1mL, 1,00mmol) vào và khuấy ở nhiệt độ 110°C trong khí nitơ trong 1 giờ. Hỗn hợp phản ứng được làm nguội bằng axit clohydric 2M trong nước và chiết ba lần bằng diclometan. Các chất hữu cơ được làm khô trên magie sulphat, lọc trên

xelit và cô trong chân không. Sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh trên silica gel (etyl axetat 10-100% trong hexan làm chất rửa giải) để cho ra 3-(2-clo-6-metoxi-4-prop-1-ynyl-phenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion dưới dạng gồm không màu.

Ví dụ 8 : Điều chế muối 2-(2,6-dimetyl-4-prop-1-ynylphenyl)-5-(pyridin-2-yl)xyclohexan-1,3-dion, hydroclorua



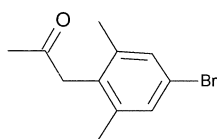
Bước 1: Điều chế 2-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)-N-metoxi-N-metylaxetamid



Bổ sung N-hydroxybenzotriazol (65,0g, 0,48mol) sau đó là 1-etyl-3-(3-dimetylaminopropyl)cacbodiimit hydroclorua (92,3g, 0,48mol) vào dịch huyền phù của axit (4-bromo-2,6-dimetylphenyl)axetic (78,0g, 0,32mol) (ví dụ, được mô tả trong DE 19603332) trong diclometan khan (1,3L) ở nhiệt độ 0°C trong khí nitơ. Diisopropyletylamin (165,8g, 1,28mol) sau đó được bổ sung vào và hỗn hợp phản ứng được khuấy khoảng 15 phút. N,O-dimetyl hydroxylamin hydroclorua (47,0g, 0,48mol) được tiếp tục bổ sung, sau đó là khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 4h. Sau khi pha loãng bằng diclometan (1L) hỗn hợp phản ứng được rửa bằng dung dịch axit clohydric

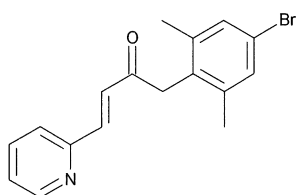
2% trong nước, nước, sau đó bằng nước muối. Làm khô lớp hữu cơ trên natri sulphat khan, loại bỏ dung môi trong chân không, và sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột nhanh trên silica gel (etylaxetat 10-15% trong hexan làm chất rửa giải). Nghiền thêm với n-pentan tạo ra 2-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)-N-metoxi-N-metylaxetamid dưới dạng chất rắn màu trắng ngà.

Bước 2: Điều chế 1-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)propan-2-on



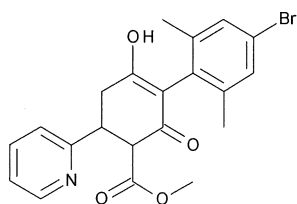
Bổ sung nhỏ giọt metyl magie bromua (355ml, 0,49mol, dung dịch 1,4M trong toluen) vào dung dịch chứa 2-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)-N-metoxi-N-metylaxetamid (71,0g, 0,25mol) trong tetrahydrofuran ở nhiệt độ 0°C. Sau khi khuấy trong 10 phút nữa, phản ứng này được làm nguội bằng cách bổ sung dung dịch amoni clorua bão hòa trong nước ở nhiệt độ 0-5°C. Chiết hợp chất thô này vào etyl axetat, rửa bằng nước muối, làm khô trên natri sulphat khan, và loại bỏ dung môi trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh trên silica gel (etylaxetat 3-5% trong hexan làm chất rửa giải), sau đó nghiền thêm với n-pentan tạo ra 1-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)propan-2-on dưới dạng chất rắn màu trắng ngà.

Bước 3: Điều chế 1-(4-bromo-2,6-dimetylphenyl)-4-(pyridin-2-yl)but-3-en-2-on



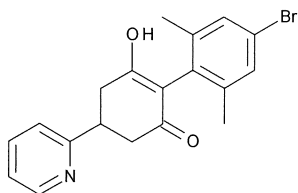
Bổ sung pyridin-2-carbaldehyt (11,9g, 110,72mmol) vào dung dịch chứa 1-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)propan-2-on (26,7g, 110,7mmol) trong etanol (250ml) ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó bổ sung nhỏ giọt dung dịch natri hydroxit 3,5M trong nước (220ml) ở nhiệt độ trong phòng, tiếp theo khuấy thêm trong 5 phút. Khối lượng phản ứng này được đổ vào nước, và chiết sản phẩm thô bằng etyl axetat (3x 100ml). Gom các phần hữu cơ lại sau đó rửa bằng nước muối, làm khô trên natri sulphat khan, và loại bỏ dung môi trong chân không. Tinh chế bằng sắc ký cột nhanh trên silica gel (etylaxetat 20% trong hexan làm chất rửa giải), sau đó nghiền thêm với n-pentan tạo ra 1-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-4-(pyridin-2-yl)but-3-en-2-on dưới dạng chất rắn màu trắng.

Bước 4: Điều chế methyl este của axit 3-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-2,4-dioxo-6-(pyridin-2-yl)xyclohexancacboxylic



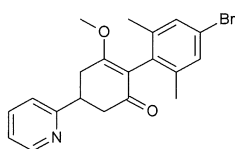
Bổ sung dimethyl malonat (17,6g, 133,24mmol) vào dung dịch chứa natri metoxit (7,2g, 33,2mmol) trong metanol khan (150ml), tiếp theo khuấy ở nhiệt độ trong phòng trong 10 phút. Sau đó 1-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-4-(pyridin-2-yl)but-3-en-2-on (20,0g, 60,6mmol) vào và hỗn hợp phản ứng được làm nóng ở nhiệt độ hồi lưu trong 24 giờ. Loại bỏ dung môi hữu cơ trong chân không, và phần còn lại được hòa tan trong nước thì rửa bằng dietyl ete. Pha nước được axit hóa đến pH 4-5 bằng cách bổ sung từ từ axit clohydric 2% trong nước, và chất rắn còn lại được hòa tan trong diclometan, rửa bằng nước muối, làm khô trên natri sulphat khan sau đó cô trong chân không. Sản phẩm thô được nghiền với dietylete 1% trong hexan để cho ra methyl este của axit 3-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-2,4-dioxo-6-(pyridin-2-yl)xyclohexancacboxylic dưới dạng chất rắn màu trắng.

Bước 5: Điều chế 2-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-5-(pyridin-2-yl)cyclohexan-1,3-dion



Dịch huyền phù của methyl este của axit 3-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-2,4-dioxo-6-pyridin-2-ylxyclohexanecarboxylic (23,0g, 53,5mmol) trong 5M axit sulfuric chứa nước (70ml) được làm nóng ở nhiệt độ hồi lưu trong 4 giờ. Sau đó làm mát hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ trong phòng và đổ vào nước đá, và điều chỉnh pH đến 4-5 bằng cách bổ sung dung dịch axit clohydric 5% trong nước. Sản phẩm thô được nghiền với diethylene để cho ra 2-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-5-(pyridin-2-yl)cyclohexan-1,3-dion dưới dạng chất rắn màu trắng ngà.

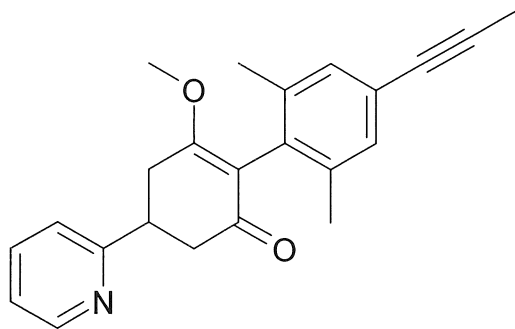
Bước 6: Điều chế 2-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-3-methoxy-5-(2-pyridyl)cyclohex-2-en-1-on



Bổ sung kali cacbonat (2,78g, 20,1mmol) sau đó bổ sung iodometan (9,53g, 4,18mL, 67,2mmol) vào dịch huyền phù được làm lạnh (trong chậu nước đá) của <47922-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-5-(2-pyridyl)cyclohexan-1,3-dion (5,00g, 13,4mmol) in axeton (250mL). Khuấy hỗn hợp này trong 10 phút và bỏ chậu làm lạnh và khuấy dung dịch ở nhiệt độ trong phòng trong 18 giờ. Loại bỏ axeton trong chân không và phần còn lại được tách lớp giữa nước và ethyl axetat. Tách các pha và chiết pha nước vào ethyl axetat (x2). Rửa các pha hữu cơ gom lại bằng nước muối, làm khô trên magie sulphat, lọc và cô để tạo ra gôm màu cam mà, sau khi sắc ký cột trên silica gel, tạo ra 2-(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-3-methoxy-5-(2-pyridyl)cyclohex-2-en-1-on

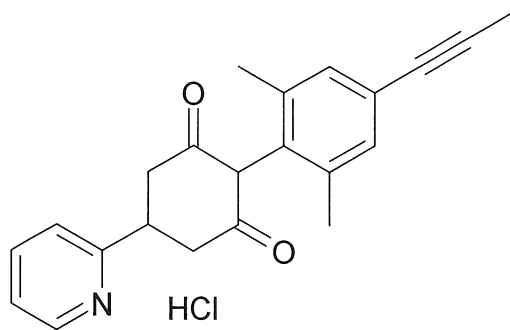
(4,97g, 12,9 mmol, 96%) dưới dạng chất rắn màu trắng.

Bước 7: Điều chế 2-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynyl-phenyl)-3-metoxo-5-(2-pyridyl)-xyclohex-2-en-1-on



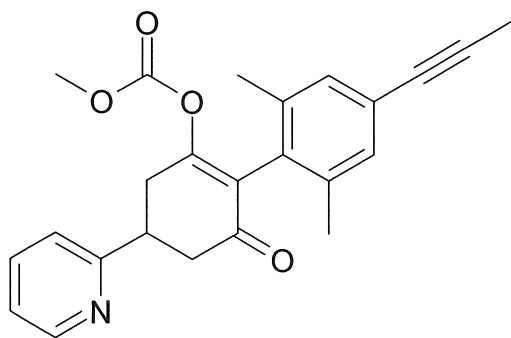
2-(4-bromo-2,6-dimethyl-phenyl)-3-metoxo-5-(2-pyridyl)xyclohex-2-en-1-on (0,250g, 0,647mmol), xesi florua (0,197g, 0,0478mL, 1,29mmol), cuprous iodua (0,0247g, 0,129mmol) và PdCl₂(dppf) (0,0710g, 0,0971mmol) được kết hợp trong lọ vi sóng 2-5 mL và lọ này được bịt kín và sục khí nitơ. Dimetylformamit (1,9g, 2mL, 26mmol) được bổ sung vào, sau đó bổ sung tributyl(prop-1-ynyl)stanan (0,852g, 0,787mL, 2,59mmol). Phản ứng này được làm nóng trong lò vi sóng ở nhiệt độ 120°C trong 60 phút. Hỗn hợp phản ứng được pha loãng bằng etyl axetat và sau đó đổ vào nước. Lọc hỗn hợp hai pha này qua đất diatomit và sau đó tách các pha. Chiết pha nước vào etyl axetat (x2) sau đó là rửa các phần chiết hữu cơ gom lại bằng nước muối, làm khô trên magie sulphat, lọc và cô thành cặn màu đen mà, sau khi sắc ký cột lặp lại trên silica gel, tạo ra 2-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynyl-phenyl)-3-metoxo-5-(2-pyridyl)xyclohex-2-en-1-on (0,216g, 0,6253 mmol, 97%) dưới dạng chất rắn màu trắng.

Bước 8: Điều chế muối 2-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynylphenyl)-5-(pyridin-2-yl)xyclohexan-1,3-dion, hydroclorua



2-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynyl-phenyl)-3-methoxy-5-(2-pyridyl)cyclohex-2-en-1-on (0,198g, 0,5732mmol) được hòa tan trong axeton (2,5mL) trong lọ vi sóng 0,5-2 mL. Bổ sung dung axit clohydric 2 trong nước (0,2mL, 0,4mmol) vào và làm nóng dung dịch thu được trong lò vi sóng ở nhiệt độ 70 đến 90°C cho đến khi phân tích LCMS (sắc ký lỏng khối phổ) chỉ ra rằng phản ứng đã hoàn thành. Hỗn hợp phản ứng được cô trong chân không để cho ra chất rắn màu be mà được chưng cất đẳng phí với toluen để cho ra 2-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynyl-phenyl)-5-(pyridin-2-yl)cyclohexan-1,3-dion hydroclorua (0,1864g, 0,5067 mmol, 88%) dưới dạng chất rắn màu hồng nhạt.

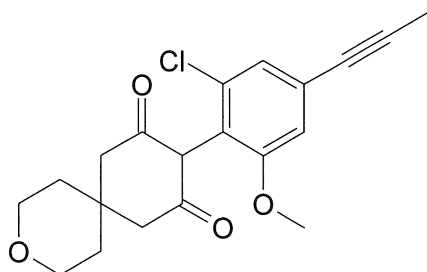
Ví dụ 9 : Điều chế 2-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynylphenyl)-3-(metoxycacbonoxy)-5-(pyridin-2-yl)cyclohex-2-en-1-on



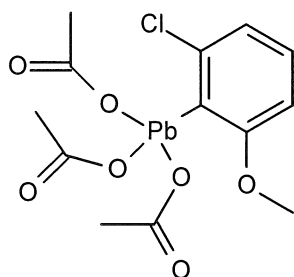
Bổ sung triethylamin (0,043g, 0,059mL, 0,425mmol) tiếp theo là methyl cacbonocloidat (0,022g, 0,232mmol) vào dung dịch chứa <48252-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynyl-phenyl)-5-(pyridin-2-yl)cyclohexan-1,3-dion hydroclorua (0,071g,

0,193mmol) trong diclometan (2,0mL) . Khuấy hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ trong phòng trong 18 giờ. Hỗn hợp phản ứng được pha loãng bằng diclometan (2mL) và nước (2mL) và sau đó chuyển lên ống tách pha, rửa bằng diclometan. Cô dịch lọc hữu cơ trong chân không để cho ra [2-(2,6-dimetyl-4-prop-1-ynyl-phenyl)-3-oxo-5-(pyridin-2-yl)xyclohexen-1-yl] metyl cacbonat, mà là còn được gọi là 2-(2,6-dimetyl-4-prop-1-ynylphenyl)-3-(metoxycacbonxyloxy)-5-(pyridin-2-yl)xyclohex-2-en-1-on, (0,072g, 0,1849 mmol, hiệu suất 96%) dưới dạng chất rắn màu cam.

Ví dụ 10: Điều chế 9-(2-clo-6-metoxi-4-prop-1-ynyl-phenyl)-3-oxa-spiro[5,5]undecan-8,10-dion (Hợp chất A-20)



Bước 1: Điều chế Diacetoxi-(2-clo-6-metoxi-phenyl)plumbyl axetat



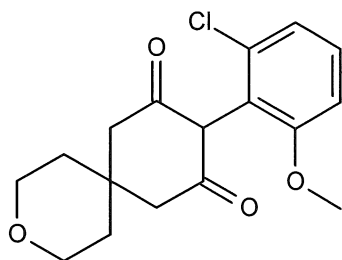
Dung dịch chứa thủy ngân (II) axetat (0,171g) và chì (IV) axetat (5,70g) trong clorofom (20mL) trong khí quyển nitơ được làm ấm đến nhiệt độ 40°C. Hỗn hợp này được bổ sung axit (2-clo-6-metoxi-phenyl)boronic (2,00g, CAS 385370-80-9) trong một phần và làm nóng đến nhiệt độ 40°C liên tục trong 4 giờ. Phản ứng này được để nguội và để yên qua đêm.

Pha loãng phản ứng bằng clorofom (50mL) và làm mát trong chậu nước đá. Bổ sung từ từ kali cacbonat (13,3g) kèm khuấy và khuấy hỗn hợp này trong 5 phút trong

khí nitơ. Lọc hỗn hợp này qua Xelit và rửa qua bằng clorofom khác (80mL). Cô dịch lọc trong chân không để cho ra khối dính màu nâu tối. Nghiền với iso-hexan (40mL) tạo ra chất rắn mà được lọc ra, rửa bằng một ít iso-hexan lạnh và làm khô bằng không khí để tạo ra diaxetoxy-(2-clo-6-metoxi-phenyl)plumbyl axetat (4,66g) dưới dạng dầu màu be.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 + một giọt d_6 -DMSO) 7,35-7,43 (m, 1H), 7,16 (t, 1H), 6,98-7,03 (dd, 1H), 3,88-3,93 (d, 3H), 2,08 (s, 9H).

Bước 2: Điều chế 9-(2-clo-6-metoxi-phenyl)-3-oxa-spiro[5,5]undecan-8,10-dion



Bổ sung toluen (3mL) sau đó là diaxetoxy-(2-clo-6-metoxi-phenyl)plumbyl axetat (1,4g) vào dịch huyền phù của 3-oxaspiro[5,5]undecan-8,10-dion (0,40g, CAS 1058731-65-9) và 4-(dimetylamin)pyridin (1,4g) trong clorofom (12mL), trong khí quyển nitơ. Làm nóng hỗn hợp này, trong khí nitơ, ở nhiệt độ 69°C (nhiệt độ bên trong) trong 3,5 giờ. Phản ứng này được để nguội và để yên qua đêm.

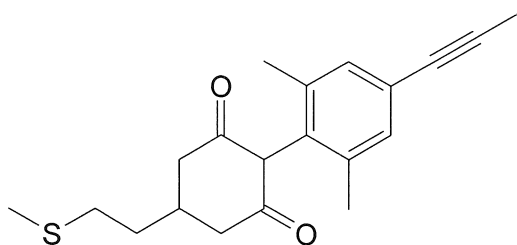
Pha loãng hỗn hợp phản ứng bằng clorofom (20mL), làm mát trong chậu nước đá và axit hóa từ từ bằng axit clohydric 2M trong nước (8mL). Sau khi khuấy mạnh trong 10 phút thu được dịch huyền phù màu cam nhạt. Lọc hỗn hợp này qua 'Xelit' được rửa bằng nước và rửa qua bằng clorofom. Tách lớp hữu cơ và chiết bằng dung dịch natri bicacbonat chứa nước.

Lớp nước được làm lạnh trong chậu nước đá, axit hóa bằng dung dịch axit clohydric 2M trong nước, chiết bằng diclometan (2x). Làm khô các lớp hữu cơ gom lại trên magie sulfat khan. Cô cho ra dầu đặc, mà được tinh chế bằng sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để tạo ra 9-(2-clo-6-metoxi-phenyl)-3-oxaspiro[5,5]undecan-8,10-dion (0,429g) dưới dạng chất rắn màu trắng nhạt.

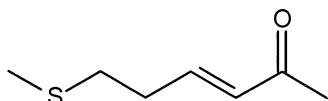
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 7,28 (t, 1H), 7,08 (d, 1H), 6,84 (d, 1H), 5,85 (brs, 1H), 3,73 (s, 3H), 3,70 (t, 4H), 2,59 (brs, 4H), 1,75 (t, 2H), 1,70 (t, 2H)

Các bước còn lại để tạo ra hợp chất mong muốn 9-(2-clo-6-metoxi-4-prop-1-ynyl-phenyl)-3-oxa-spiro[5,5]undecan-8,10-dion, hợp chất A-20, có thể được tiến hành gần như được mô tả trong Ví dụ 7.

Ví dụ 11: Điều chế 2-(2,6-dimetyl-4-prop-1-ynyl-phenyl)-5-(2-metylsulfanyl-ethyl)cyclohexan-1,3-dion, Hợp chất A-21



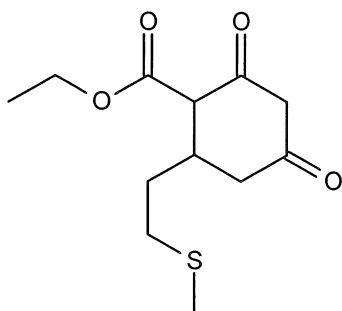
Bước 1: Điều chế (E)-6-metylsulfanylhex-3-en-2-on



Bổ sung 1-(triphenylphosphoranylidene)-2-propanon (CAS 1439-36-7, 17g) trong một phần vào dung dịch chứa 3-metylsulfanylpropanal (CAS 3268-49-3, 5,6g) trong diclometan (120mL). Làm nóng hỗn hợp phản ứng và khuấy ở nhiệt độ hồi lưu trong 5 giờ. Cô hỗn hợp phản ứng được làm mát này để cho ra chất rắn màu vàng nhợt mà được nghiền với hỗn hợp 1:1 của ete:iso-hexan (100mL). Gom chất rắn thu được bằng cách lọc và rửa bằng 1:1 ete:iso-hexan khác (50mL). Cô dịch lọc đến dầu màu vàng và tinh chế bằng sắc ký trên silica, rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để tạo ra (E)-6-metylsulfanylhex-3-en-2-on (5,890g) dưới dạng chất lỏng không màu.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 6,81 (dt, 1H), 6,08-6,15 (m, 1H), 2,61-2,67 (m, 2H), 2,49-2,58 (m, 2H), 2,24-2,27 (m, 3H), 2,10-2,15 (m, 3H)

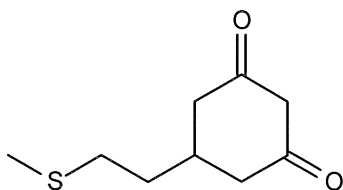
Bước 2: Điều chế Ethyl 2-(2-methylsulfanyletyl)-4,6-dioxo-xyclohexancacboxylat



Bổ sung natri metal (1,249g) trong các phần nhỏ vào etanol được làm lạnh trong nước đá (50mL) trong khí nitơ và khuấy dung dịch thu được trong 15 phút. Diethyl propandioat (7,901g) trong etanol (25mL) được bổ sung nhỏ giọt vào dung dịch được làm lạnh này trong 20 phút. Phản ứng này được để ấm đến nhiệt độ môi trường và khuấy trong 2 giờ nữa. Làm lạnh hỗn hợp trong chậu nước đá và bổ sung nhỏ giọt dung dịch chứa (E)-6-methylsulfanylhex-3-en-2-on (5,890g) trong etanol (25mL) vào. Phản ứng này được để ấm đến nhiệt độ môi trường, khuấy trong 4 giờ và sau đó để yên qua đêm. Phản ứng này được cô đến huyền phù đặc màu vàng mà được đổ vào dung dịch được làm lạnh của axit clohydric 2M và khuấy trong 5 phút. Dung dịch này được chiết bằng diclometan (x2) và các lớp hữu cơ gom lại được làm khô trên magie sulfat khan và cô để tạo ra ethyl 2-(2-methylsulfanyletyl)-4,6-dioxo-xyclohexancacboxylat (11,446g) dưới dạng dầu màu vàng.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 5,48-5,56 (m, 1H), 4,13-4,33 (m, 2H), 3,38-3,48 (m, 1H), 3,11-3,21 (m, 1H), 2,44-2,75 (m, 3H), 2,17-2,26 (m, 1H), 2,09 (s, 3H), 1,63-1,86 (m, 2H), 1,30 (t, 3H)

Bước 3: Điều chế 5-(2-methylsulfanyletyl)xyclohexan-1,3-dion

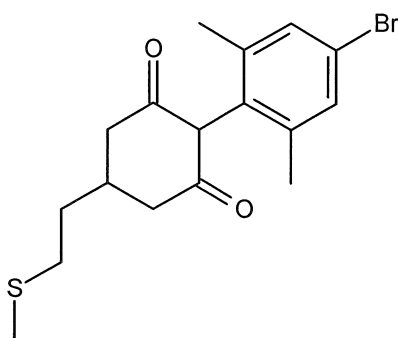


Dung dịch chứa ethyl 2-(2-methylsulfanyletyl)-4,6-dioxo-xyclohexancacboxylat

(11,446g) trong propan-2-ol (32mL) được khuấy với dung dịch natri hydroxit 2M (115,2mL) trong 4 giờ. Phản ứng này được cô để loại bỏ propan-2-ol và dung dịch nước còn lại được đưa về pH 1 bằng cách bổ sung axit clohydric đậm đặc. Làm nóng dung dịch này đến nhiệt độ 70°C trong 1,5 giờ, sau đó để nguội qua đêm. Gom chất rắn thu được bằng cách lọc và rửa bằng nước, sau đó bằng iso-hexan và làm khô bằng không khí để cho ra bột màu vàng nhạt. Bột này được rửa thêm bằng nước (x4) và làm khô bằng không khí để tạo ra 5-(2-metylsulfanyletyl)xyclohexan-1,3-dion (6,583g) dưới dạng chất rắn màu vàng

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 5,48 (s, 1H), 3,41 (d, 1H), 2,77 (dd, 3H), 2,45-2,61 (m, 2H), 2,25-2,43 (m, 2H), 2,08-2,18 (m, 3H), 1,63-1,74 (m, 2H)

Bước 4: Điều chế 2-(4-bromo-2,6-dimetyl-phenyl)-5-(2-metylsulfanyletyl)xyclohexan-1,3-dion

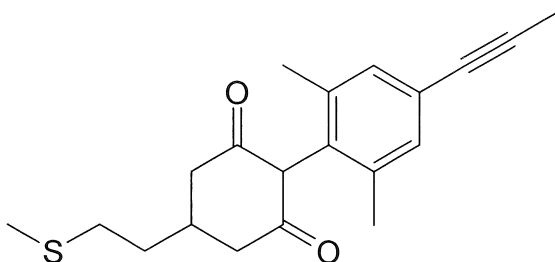


Hỗn hợp của 5-(2-metylsulfanyletyl)xyclohexan-1,3-dion (0,425g) và 4-(dimetylamino)pyridin (1,41g) trong clorofom (12mL) được khuấy trong khí nitơ trong 10 phút. Bổ sung toluen (3mL) sau đó bổ sung diaxetoxy-(4-bromo-2,6-dimetyl-phenyl)plumbyl axetat (1,56g, CAS 1160561-25-0) vào. Làm nóng dịch huyền phù màu vàng thu được trong khí nitơ ở nhiệt độ 75°C trong 3 giờ. Hỗn hợp phản ứng được làm mát trong chậu nước đá và pha loãng bằng diclometan (25mL) và axit hóa bằng dung dịch axit clohydric 2M trong nước (30mL). Sau khi khuấy mạnh trong 10 phút lọc dịch huyền phù màu trắng thu được qua 'Xelit' sau đó rửa qua bằng diclometan. Tách lớp hữu cơ, làm khô trên magie sulfat khan và cô để cho ra gôm màu cam. Gôm này được tinh chế bằng cách sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để tạo ra 2-(4-bromo-2,6-dimetyl-phenyl)-5-(2-metylsulfanyletyl)xyclohexan-1,3-dion

(0,496g) dưới dạng chất rắn màu trắng.

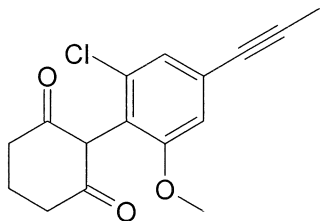
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7,28 (s, 2H), 5,46 (brs, 1H), 2,63-2,75 (m, 2H), 2,63-2,75 (m, 2H), 2,56-2,61 (m, 2H), 2,36-2,47 (m, 2H), 2,17-2,29 (m, 1H), 2,10-2,14 (m, 3H), 2,07-2,09 (m, 3H), 1,75-1,83 (m, 2 H)

Bước 5: Điều chế 2-(2,6-dimetyl-4-prop-1-ynyl-phenyl)-5-(2-metylsulfanyletyl)xyclohexan-1,3-dion, Hợp chất A-21

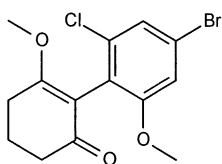


Bổ sung dimetyl sulfoxit (6,5mL) và tetrabutylamoni florua (1M trong tetrahydrofuran, 1,62mL) vào hỗn hợp của 2-(4-bromo-2,6-dimetyl-phenyl)-5-(2-metylsulfanyletyl)xyclohexan-1,3-dion (0,200g), bis(triphenylphosphin)paladi(II) diclorua (CAS 13965-03-2, 0,0192g), 1,4-bis(diphenylphosphino)butan (CAS 7688-25-7, 0,0231g) và axit but-2-ynoic (0,0546g) trong khí nitơ và khuấy hỗn hợp ở 110°C trong 2 giờ. Làm mát phản ứng và tách lớp giữa axit clohydric 2M và etyl axetat. Chiết lớp nước bằng etyl axetat khác. Làm khô các lớp hữu cơ gom lại trên magie sulfat khan, cô đến gôm màu cam và tinh chế bằng cách sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để tạo ra 2-(2,6-dimetyl-4-prop-1-ynyl-phenyl)-5-(2-metylsulfanyletyl)xyclohexan-1,3-dion (0,0548g) dưới dạng gôm màu vàng nhạt.

Ví dụ 12: Điều chế 2-(2-clo-6-metoxi-4-prop-1-ynyl-phenyl)xyclohexan-1,3-dion, Hợp chất A-22



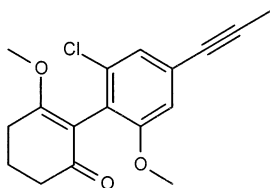
Bước 1: Điều chế 2-(4-bromo-2-clo-6-metoxi-phenyl)-3-metoxi-xyclohex-2-en-1-on



Bổ sung kali cacbonat (0,85g) tiếp theo là iodometan (0,81mL) và nước (2 μ L) vào dung dịch chứa 2-(4-bromo-2-clo-6-metoxi-phenyl)xyclohexan-1,3-dion (0,86g, mà có thể được điều chế ví dụ, thường theo các quy trình được mô tả trong Các ví dụ 10 và 11) trong axeton (20mL). Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ môi trường qua đêm. Tách lớp hỗn hợp này giữa diclometan và nước. Cô lớp hữu cơ trong chân không để tạo ra 2-(4-bromo-2-clo-6-metoxi-phenyl)-3-metoxi-xyclohex-2-en-1-on (0,7g) dưới dạng gồm màu vàng.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7,17-7,22 (m, 1H), 6,93 (s, 1H), 3,73 (s, 3H), 3,70 (s, 3H), 2,70 (t, 2H), 2,45-2,54 (m, 2H), 2,09-2,18 (m, 2H).

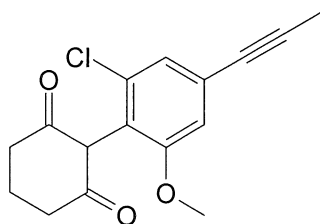
Bước 2: Điều chế 2-(2-clo-6-metoxi-4-prop-1-ynyl-phenyl)-3-metoxi-xyclohex-2-en-1-on



Bổ sung dimetyl sulfoxit (8mL) và tetrabutylamoni florua (1M trong tetrahydrofuran, 3,04mL) vào hỗn hợp của 2-(4-bromo-2,6-dimetyl-phenyl)-5-(2-metylsulfanyletyl)xyclohexan-1,3-dion (0,35g), bis(triphenylphosphin)paladi(II) diclorua (CAS 13965-03-2, 0,036g), 1,4-bis(diphenylphosphino)butan (CAS 7688-25-7, 0,043g) và axit but-2-ynoic (0,102g) trong khí nitơ và khuấy hỗn hợp ở 110°C trong 2 giờ. Làm mát phản ứng và tách lớp giữa axit clohydric 2M và chiết bằng etyl axetat. Chiết lớp nước bằng etyl axetat khác. Làm khô các lớp hữu cơ gom lại trên magie sulfat khan, cô thành gôm màu cam và tinh chế bằng cách sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để tạo ra 2-(2-clo-6-metoxi-4-prop-1-ynyl-phenyl)-3-metoxi-xyclohex-2-en-1-on (0,18g) dưới dạng gôm màu vàng.

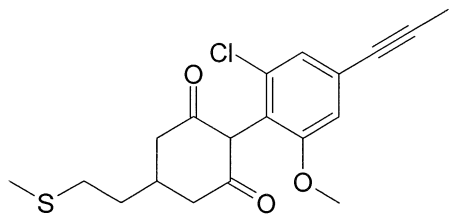
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7,06 (d, 1H), 6,81 (d, 1H), 3,71 (s, 3H), 3,67 (s, 3H), 2,69 (td, 2H), 2,46-2,51 (m, 2H), 2,08-2,17 (m, 2H), 2,02-2,05 (m, 3H).

Bước 3: Điều chế 2-(2-clo-6-metoxi-4-prop-1-ynyl-phenyl)xyclohexan-1,3-dion

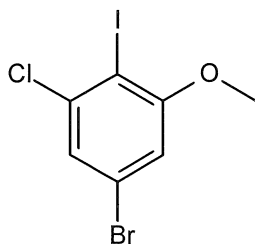


Bổ sung axit clohydric 2M (2mL) vào dung dịch chứa 2-(2-clo-6-metoxi-4-prop-1-ynyl-phenyl)-3-metoxi-xyclohex-2-en-1-on (0,18g) trong axeton (2mL) và làm nóng hỗn hợp đến 60°C trong 1 giờ. Cô hỗn hợp phản ứng trong chân không ở 500mbar. Dung dịch nước còn lại được tách lớp với diclometan. Cô lớp hữu cơ để tạo ra 2-(2-clo-6-metoxi-4-prop-1-ynyl-phenyl)xyclohexan-1,3-dion (0,18g) dưới dạng chất rắn màu kem.

Ví dụ 13: Điều chế 2-(2-clo-6-metoxi-4-prop-1-ynyl-phenyl)-5-(2-metylsulfanyletyl)xyclohexan-1,3-dion, hợp chất A-23



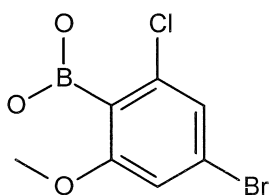
Bước 1: Điều chế 5-bromo-1-clo-2-iodo-3-metoxi-benzen



Metanol khô (160mL) được làm mát đến nhiệt độ 10°C và kali hydroxit (14,9g) được bổ sung từng phần trong 25 phút. Khi hòa tan, bổ sung dung dịch này trong 15 phút vào dung dịch hồi lưu của 5-bromo-1-clo-3-flo-2-iodo-benzen (CAS 83027-73-0, 40,0g) trong metanol khan (320mL). Sau 46 giờ hồi lưu hỗn hợp phản ứng được cô và tách lớp giữa nước (500mL) và etyl axetat (500mL). Chiết pha nước bằng etyl axetat khác (2 x 200mL). Rửa lớp hữu cơ gom lại bằng nước muối (400mL), làm khô trên magie sulfat, cô và tinh chế bằng cách sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để tạo ra 5-bromo-1-clo-2-iodo-3-metoxi-benzen (37,767g) dưới dạng chất rắn màu hồng nhạt

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7,28 (d, 1H), 6,82 (d, 1H), 3,90 (s, 3H).

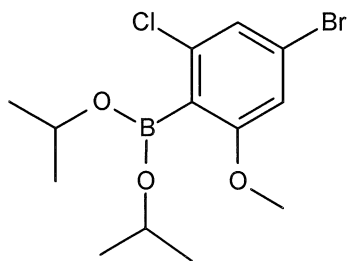
Bước 2: Điều chế axit (4-bromo-2-clo-6-metoxi-phenyl)boronic



Dung dịch chứa 5-bromo-1-clo-2-iodo-3-metoxi-benzen (15,0g) trong tetrahydrofuran khan (173mL) được làm mát đến nhiệt độ -78°C trong khí nitơ. Dung dịch chứa isopropyl magie clorua (2M trong tetrahydrofuran, 43,2mL) được bổ sung nhỏ giọt trong 30 phút, giữ nhiệt độ bên trong dưới -65°C . Khuấy hỗn hợp phản ứng ở -78°C trong 25 phút và sau đó để ấm đến nhiệt độ môi trường kèm khuấy. Sau gần 2 giờ dung dịch phản ứng này được làm mát đến nhiệt độ -70°C và bổ sung nhỏ giọt trimetyl borat (14,4g) trong 15 phút. Khi bổ sung xong, khuấy dung dịch ở -78°C trong 20 phút và sau đó loại bỏ việc làm lạnh và khuấy hỗn hợp trong 18 giờ. Pha loãng hỗn hợp phản ứng bằng nước (50mL) và axit hóa bằng axit clohydric 2M (150mL) và khuấy trong 2 giờ. Etyl axetat được bổ sung và tách các lớp. Chiết lớp nước bằng etyl axetat khác (x2) sau đó là rửa các pha hữu cơ gom lại bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat và cô để cho ra cặn màu nâu cam. Cặn này được hòa tan trong etyl axetat (200mL) và rửa lần lượt bằng 4:1 nước:dung dịch natri thiosulfat bão hòa trong nước (2 x 100mL), nước (100mL) và nước muối (100mL), làm khô trên magie sulfat và cô đến chất rắn màu vàng nhạt. Nghiền mẫu này với iso-hexan (100mL) và lọc chất rắn ra, rửa bằng iso-hexan khác và làm khô bằng không khí để tạo ra axit (4-bromo-2-clo-6-metoxi-phenyl)boronic (10,160g) dưới dạng chất rắn màu trắng.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 + 3 giọt CD_3OD) 7,11 (m, 1H), 6,87 (m, 1H), 3,77 (s, 3H)

Bước 3: Điều chế (4-bromo-2-clo-6-metoxi-phenyl)-diisopropoxy-boran

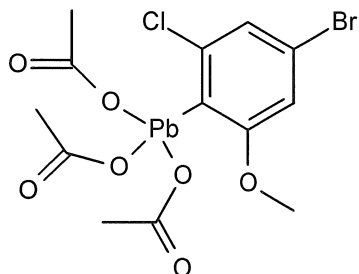


Dung dịch chứa axit (4-bromo-2-clo-6-metoxi-phenyl)boronic (2,00g) trong propan-2-ol (13mL) và toluen (13mL) được hồi lưu nhờ sử dụng thiết bị Dean-Stark trong 24 giờ. Hỗn hợp phản ứng được cô để tạo ra (4-bromo-2-clo-6-metoxi-phenyl)-diisopropoxy-boran (2,612g) dưới dạng dầu màu cam nhạt.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7,11 (s, 1H), 6,87 (s, 1H), 4,25 (sept, 2H), 3,78 (s,

3H), 1,19 (d, 6H).

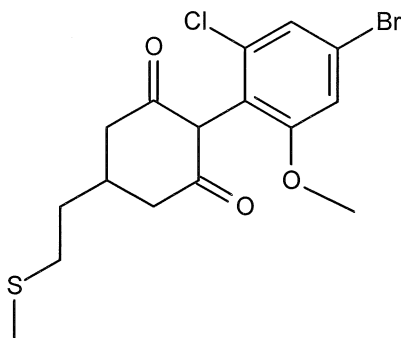
Bước 4: Điều chế Diacetoxymethyl-(4-bromo-2-chloro-6-methoxy-phenyl)plumbyl axetat



Hỗn hợp của thủy ngân (II) trifloaxetat (0,310g) và chì(IV) axetat (1,898g) trong clorofom (20mL) trong khí nitơ được làm ấm đến 40⁰C kèm khuấy. Loại bỏ dụng cụ làm nóng và bổ sung dung dịch chứa (4-bromo-2-chloro-6-methoxy-phenyl)-diisopropoxyboran (1,248g) trong clorofom (3mL) trong 5 phút. Làm nóng hỗn hợp này ở 55°C trong 3 giờ và để nguội qua đêm. Hỗn hợp phản ứng được làm mát trong chậu nước đá đến 5°C và bổ sung clorofom (20mL). Bổ sung kali cacbonat (2,221g) vào dịch huyền phù này và khuấy hỗn hợp này trong 10 phút. Lọc huyền phù này qua 'Xelit' được rửa bằng clorofom và rửa qua bằng clorofom mới (50mL). Cô dịch lọc màu vàng nhạt để cho ra chất rắn màu nâu nhạt. Nghiền chất rắn này với iso-hexan và một ít clorofom, lọc, rửa bằng iso-hexan và làm khô bằng không khí để tạo ra diacetoxymethyl-(4-bromo-2-chloro-6-methoxy-phenyl)plumbyl axetat (1,466g) dưới dạng chất rắn màu hồng be nhạt.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 7,32 (s, 1H), 7,10 (s, 1H), 3,92 (s, 3H), 2,10 (s, 9H).

Bước 5: Điều chế 2-(4-bromo-2-chloro-6-methoxy-phenyl)-5-(2-methylsulfonyl)ethyl)cyclohexan-1,3-dione

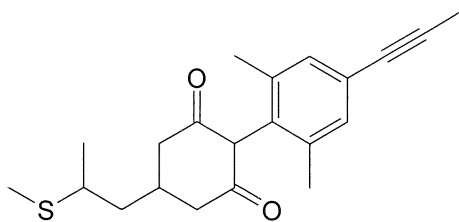


Hỗn hợp của 5-(2-methylsulfanylethyl)cyclohexan-1,3-dion (0,375g) và 4-(dimethylamino)pyridin (1,24g) trong clorofom (15mL) được khuấy trong khí nitơ trong 10 phút. Bổ sung toluen (4mL) tiếp theo là diacetoxyl-(4-bromo-2-chloro-6-methoxyphenyl)plumbyl axetat (1,46g). Làm nóng dịch huyền phù màu vàng thu được trong khí nitơ ở 75°C trong 5 giờ. Hỗn hợp phản ứng được làm mát trong chậu nước đá và axit hóa bằng dung dịch axit clohydric 2M trong nước. Sau khi khuấy mạnh trong 10 phút lọc dịch huyền phù màu trắng thu được qua ‘Xelit’ sau đó rửa qua bằng diclometan. Tách lớp hữu cơ, làm khô trên magie sulfat khan và cô để cho ra chất rắn màu cam. Tinh chế chất rắn bằng sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong isohexan để cho ra 2-(4-bromo-2-chloro-6-methoxyphenyl)-5-(2-methylsulfanylethyl)cyclohexan-1,3-dion (0,456g) dưới dạng bột màu trắng.

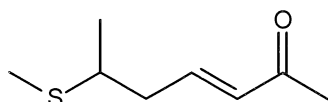
^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) 7,18-7,26 (m, 1H), 7,09 (t, 1H), 3,76 (d, 3H), 2,58-2,68 (m, 4H), 2,32-2,45 (m, 3H), 2,12-2,18 (m, 3H), 1,76-1,86 (m, 2H)

Bước còn lại để tạo ra sản phẩm mong muốn, 2-(2-chloro-6-methoxy-4-prop-1-ynylphenyl)-5-(2-methylsulfanylethyl)cyclohexan-1,3-dion, hợp chất A-23 có thể, ví dụ, được tiến hành gần như được mô tả trong Ví dụ 11.

Ví dụ 14: Điều chế 2-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynylphenyl)-5-(2-methylsulfanylethyl)cyclohexan-1,3-dion, Hợp chất A-24



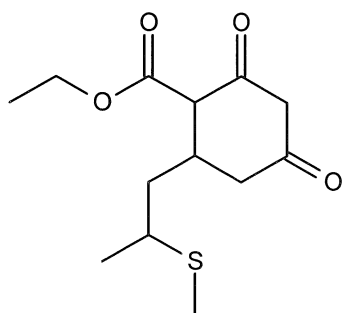
Bước 1: Điều chế (E)-6-methylsulfanylhept-3-en-2-on



Bổ sung 1-(triphenylphosphoranylidene)-2-propanon (CAS 1439-36-7, 17g) trong một phần vào dung dịch chứa 3-methylsulfanylbutanal (CAS 16630-52-7, 6,4g) trong diclometan (120mL). Làm nóng hỗn hợp phản ứng và khuấy ở nhiệt độ hồi lưu trong 7 giờ và để nguội qua đêm. Cô hỗn hợp phản ứng được làm nguội này để cho ra chất rắn màu vàng nhợt mà được nghiền với hỗn hợp 1:1 của ete:iso-hexan (100mL). Gôm chất rắn thu được bằng cách lọc và rửa bằng hỗn hợp 1:1 ete:iso-hexan khác (50mL). Cô dịch lọc đến dầu màu vàng và tinh chế bằng cách sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để tạo ra (E)-6-methylsulfanylhept-3-en-2-on (5,409g) dưới dạng chất lỏng màu vàng.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 6,82 (dt, 1H), 6,12 (d, 1H), 2,84 (sxt, 1H), 2,37-2,56 (m, 2H), 2,27 (s, 3H), 2,08-2,14 (m, 3H), 1,27-1,34 (m, 3H)

Bước 2: Điều chế Ethyl 2-(2-methylsulfanylpropyl)-4,6-dioxo-xyclohexanecarboxylat

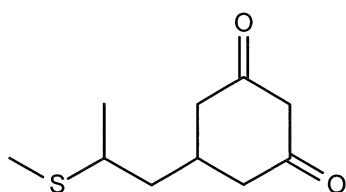


Bổ sung natri metal (1,045g) trong các phần nhỏ vào etanol được làm lạnh bằng

nước đá (50mL) trong khí nitơ, và khuấy dung dịch thu được trong 15 phút. Diethyl propandioat (6,613g) trong etanol (25mL) được bổ sung nhỏ giọt vào dung dịch được làm lạnh này trong 20 phút. Phản ứng này được để ấm đến nhiệt độ môi trường và khuấy trong 1 giờ nữa. Làm lạnh hỗn hợp trong chậu nước đá và bổ sung nhỏ giọt dung dịch chứa (E)-6-metylsulfanylhept-3-en-2-on (5,409g) trong etanol (25mL). Phản ứng này được để ấm đến nhiệt độ môi trường, khuấy trong 4 giờ và sau đó để yên qua đêm. Phản ứng này được cô đến huyền phù đặc màu vàng mà được đổ vào dung dịch được làm lạnh của axit clohydric 2M và khuấy trong 5 phút. Chiết hỗn hợp này bằng diclometan (x2) và làm khô các lớp hữu cơ gom lại trên magie sulfat khan, cô và tinh chế bằng cách sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để tạo ra etyl 2-(2-metylsulfanylpropyl)-4,6-dioxo-xyclohexanecarboxylat (3,227g) dưới dạng dầu màu vàng.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 5,38-5,43 (m, 1H), 4,13-4,31 (m, 2H), 3,86-3,96 (m, 2H), 3,05-3,18 (m, 1H), 2,53-2,88 (m, 2H), 2,12-2,37 (m, 1H), 1,99-2,09 (m, 3H), 1,44-1,75 (m, 2H), 1,22-1,41 (m, 6H).

Bước 3: Điều chế 5-(2-metylsulfanylpropyl)xyclohexan-1,3-dion

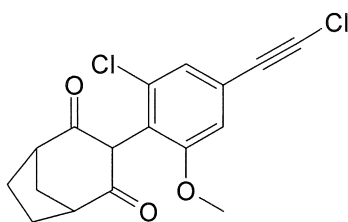


Hỗn hợp của 3-etoxy-5-(2-metylsulfanylpropyl)xyclohex-2-en-1-on (5,846g) được làm nóng và khuấy trong dung dịch axit clohydric 5M (30mL) trong 6 giờ và để yên qua đêm. Hỗn hợp phản ứng được chiết bằng etyl axetat (x2). Làm khô các lớp hữu cơ gom lại trên magie sulfat khan, cô và tinh chế bằng cách sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để cho ra 5-(2-metylsulfanylpropyl)xyclohexan-1,3-dion (1,734g) dưới dạng chất rắn màu trắng

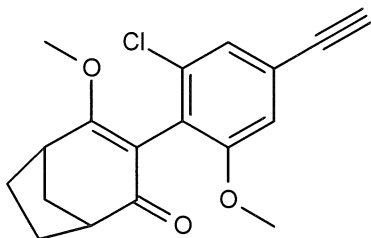
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 7,55 (brs, 1H), 3,41 (d, 1H), 2,65-2,82 (m, 2H), 2,33-2,55 (m, 3H), 2,01-2,16 (m, 4H), 1,42-1,67 (m, 2H), 1,24-1,33 (m, 3H)

Các bước còn lại để tạo ra 2-(2,6-dimethyl-4-prop-1-ynyl-phenyl)-5-(2-methylsulfanylpropyl)cyclohexan-1,3-dion, hợp chất A-24, có thể, ví dụ, được thực hiện nhờ sử dụng phương pháp gần như được mô tả trong Ví dụ 11.

Ví dụ 15: Điều chế 3-[2-clo-4-(2-cloetynyl)-6-metoxi-phenyl]bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion, hợp chất A-25



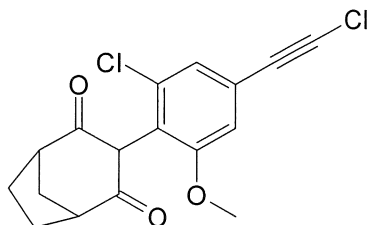
Bước 1: Điều chế 3-(2-clo-4-etynyl-6-metoxi-phenyl)-2-metoxi-bixyclo[3,2,1]oct-2-en-4-on



Bổ sung kali cacbonat (0,139g) vào dung dịch chứa 3-(2-clo-4-etynyl-6-metoxi-phenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion (0,200g, hợp chất B-3) trong axeton (6,6mL). Bổ sung iodometan (0,206mL) vào và khuấy hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ trong phòng trong 16 giờ. Cô lớp hữu cơ và tinh chế bằng cách sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để tạo ra 3-(2-clo-4-etynyl-6-metoxi-phenyl)-2-metoxi-bixyclo[3,2,1]oct-2-en-4-on (0,200g).

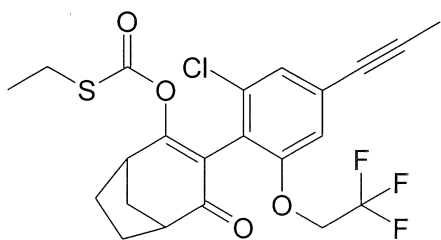
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7,16 (m, 1H), 6,88 (m, 1H), 3,73 (d, 3H), 3,64 (d, 3H), 3,20 (m, 1H), 3,07 (s, 1H), 3,02 (d, 1H), 2,25 (d, 1H), 2,07-2,17 (m, 2H), 1,78-2,02 (m, 2H), 1,63-1,71 (m, 1H).

Bước 2: Điều chế 3-[2-clo-4-(2-cloetynyl)-6-metoxi-phenyl]bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion, hợp chất A-25



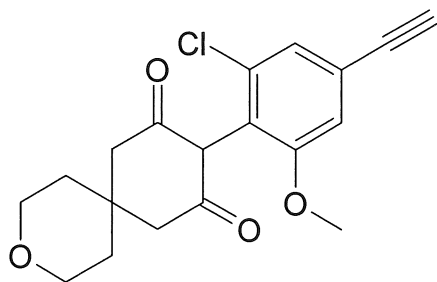
Bổ sung kali cacbonat (0,046g) và tetrabutylamoni florua trihydrat (0,019g) vào dung dịch chứa 3-(2-clo-4-etynyl-6-metoxi-phenyl)-2-metoxi-bixyclo[3,2,1]oct-2-en-4-on (0,095g) trong cacbon tetraclorea (0,9mL). Khuấy hỗn hợp này ở nhiệt độ trong phòng trong 3 giờ. Bổ sung thêm tetrabutylamoni florua trihydrat (0,020g) và khuấy tiếp trong 1 giờ. Sau thời điểm này, bổ sung thêm tetrabutylamoni florua trihydrat (0,020g), kali cacbonat (0,046g) và cacbon tetraclorea (1mL) vào và khuấy hỗn hợp này trong 1 giờ và sau đó để yên qua đêm. Hỗn hợp phản ứng được cô và phần còn lại được hòa tan trong axeton (3mL). Bổ sung axit clohydric 2M (3mL) vào hỗn hợp này và làm ấm hỗn hợp ở 60°C trong 3 giờ. Chiết hỗn hợp phản ứng bằng etyl axetat (x2) và rửa các lớp hữu cơ gom lại bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat khan và cô. Phần còn lại được tinh chế bằng sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để tạo ra 3-[2-clo-4-(2-cloetynyl)-6-metoxi-phenyl]bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion, hợp chất A-25 (0,0937g).

Ví dụ 16: Điều chế [3-[2-clo-4-prop-1-ynyl-6-(2,2,2-trifloetoxi)phenyl]-4-oxo-2-bixyclo[3,2,1]oct-2-enyl] etylsulfanylformat, Hợp chất P-6

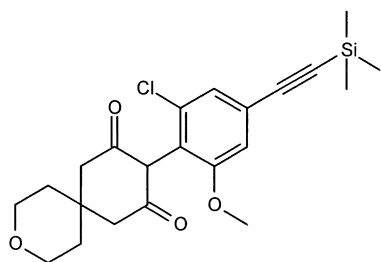


Bổ sung pyridin (0,0168mL) và 4-(dimethylamino)pyridin (0,001g) vào dịch huyền phù của 3-[2-clo-4-prop-1-ynyl-6-(2,2,2-trifloetoxy)phenyl]bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion (Hợp chất A-19, 0,04g) trong diclometan (2mL) và khuấy hỗn hợp này trong 5 phút. Bổ sung S-ethyl clothioformat (0,0169mL) vào và hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 2 giờ. Hỗn hợp phản ứng được làm bay hơi đến khi tạo gôm và tinh chế trên silica rửa giải bằng ete 10% trong iso-hexan để tạo ra [3-[2-clo-4-prop-1-ynyl-6-(2,2,2-trifloetoxy)phenyl]-4-oxo-2-bixyclo[3,2,1]oct-2-enyl] ethylsulfanylformat (0,041g) dưới dạng chất rắn màu trắng.

Ví dụ 17: Điều chế 9-(2-clo-4-etynyl-6-metoxo-phenyl)-3-oxaspiro[5,5]undecan-8,10-dion, Hợp chất B-1



Bước 1: Điều chế 9-[2-clo-6-metoxo-4-(2-trimetylsilyletynyl)phenyl]-3-oxaspiro[5,5]undecan-8,10-dion

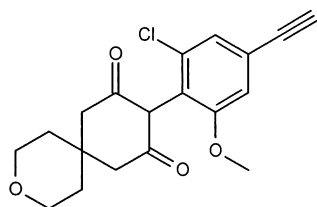


Bổ sung phức [1,1'-bis(diphenylphosphino)feroxen]diclo-paladi(II) diclometan (0,0051g) và trimetyl(2-tributylstanyletynyl)silan (0,072g) vào dịch huyền phù của 9-(4-bromo-2-clo-6-metoxo-phenyl)-3-oxaspiro[5,5]undecan-8,10-dion (0,050g, ví dụ, xem Ví dụ 10) trong toluen (2,1mL) và làm nóng hỗn hợp này ở nhiệt độ hồi lưu trong 3,5 giờ. Làm mát phản ứng, pha loãng bằng etyl axetat và lọc qua 'Xelit' được rửa bằng nước. Rửa qua bằng etyl axetat và nước khác. Các lớp được tách và chiết lớp nước

bằng etyl axetat khác. Rửa các lớp hữu cơ gom lại bằng nước, nước muối và làm khô trên magie sulfat khan, cô đến khi tạo gồm màu cam và tinh chế bằng cách sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để tạo ra 9-[2-clo-6-metoxi-4-(2-trimetylsilyletynyl)phenyl]-3-oxaspiro[5,5]undecan-8,10-dion (0,041g) dưới dạng gồm dính màu nâu.

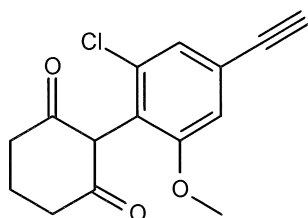
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7,20 (s, 1H), 6,90 (s, 1H), 5,90 (s, 1H), 3,74 (s, 3H), 3,70 (t, 4H), 2,59 (m, 4H), 1,75 (t, 2H), 1,68 (t, 2H), 0,25 (s, 9H).

Bước 2: Điều chế 9-(2-clo-4-etynyl-6-metoxi-phenyl)-3-oxaspiro[5,5]undecan-8,10-dion, hợp chất B-1

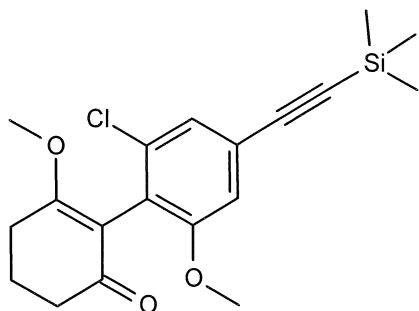


Bổ sung kali cacbonat (0,053g) vào dung dịch chứa 9-[2-clo-6-metoxi-4-(2-trimetylsilyletynyl)phenyl]-3-oxaspiro[5,5]undecan-8,10-dion (0,11g) trong metanol (5,25mL) và dịch huyền phù này được khuấy trong 2 giờ và để yên qua đêm. Bổ sung nước (25mL) vào và rửa hỗn hợp bằng etyl axetat. Axit hóa lớp nước bằng vài giọt axit clohydric đậm đặc và khuấy trong 15 phút. Chiết hỗn hợp nước bằng etyl axetat. Tách lớp hữu cơ, rửa bằng nước, làm khô trên magie sulfat khan và cô đến khi tạo gồm màu cam. Nghiền với ete lạnh cho ra chất rắn mà được lọc ra và làm khô bằng không khí để tạo ra 9-(2-clo-4-etynyl-6-metoxi-phenyl)-3-oxaspiro[5,5]undecan-8,10-dion (0,072g) dưới dạng dầu màu be.

Ví dụ 18: Điều chế 2-(2-clo-4-etynyl-6-metoxi-phenyl)-3-hydroxy-xyclohex-2-en-1-on, Hợp chất B-2



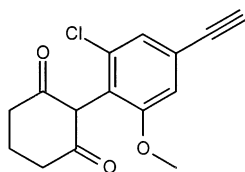
Bước 1: Điều chế 2-[2-clo-6-metoxi-4-(2-trimetylsilyletynyl)phenyl]-3-metoxi-xyclohex-2-en-1-on



Bổ sung phức [1,1'-bis(diphenylphosphino)feroxen]diclo-paladi(II) diclometan (0,042g) và trimetyl(2-tributylstanyletynyl)silan (0,5883g) vào dịch huyền phù của 2-(4-bromo-2-clo-6-metoxi-phenyl)-3-metoxi-xyclohex-2-en-1-on (0,35g, ví dụ, xem Ví dụ 12, Step 1) trong toluen (17,22mL) trong khí nitơ. Làm nóng hỗn hợp này ở nhiệt độ hồi lưu trong 3 giờ. Hỗn hợp phản ứng được tách lớp giữa diclometan và nước. Cô lớp hữu cơ và tinh chế bằng cách sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để tạo ra 2-[2-clo-6-metoxi-4-(2-trimetylsilyletynyl)phenyl]-3-metoxi-xyclohex-2-en-1-on (0,200g) dưới dạng gồm màu vàng.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 7,13-7,17 (m, 1H), 6,86 (s, 1H), 3,73 (s, 3H), 3,66 (s, 3H), 2,69 (t, 2H), 2,45-2,52 (m, 2H), 2,11-2,17 (m, 2H)

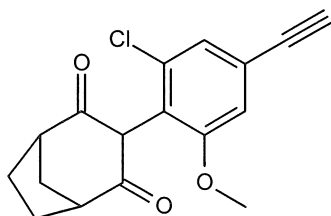
Bước 2: Điều chế 2-(2-clo-4-etynyl-6-metoxi-phenyl)-3-hydroxy-xyclohex-2-en-1-on



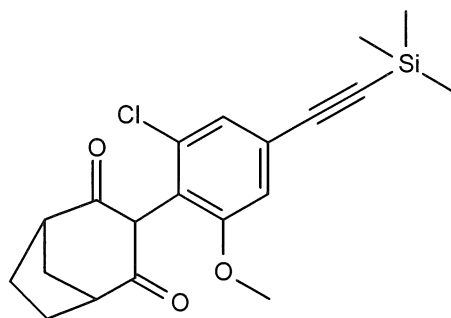
Bổ sung kali cacbonat (0,116g) vào dung dịch chứa 2-[2-clo-6-metoxi-4-(2-trimetylsilyletynyl)phenyl]-3-metoxi-xyclohex-2-en-1-on (0,200g) trong metanol (11,02mL). Sau khi khuấy trong 2 giờ hỗn hợp phản ứng được tách lớp giữa diclometan và nước. Axit hóa lớp nước bằng axit clohydric đậm đặc và chiết bằng diclometan. Cô lớp hữu cơ để tạo ra 2-(2-clo-4-etynyl-6-metoxi-phenyl)-3-hydroxy-

cyclohex-2-en-1-on, Hợp chất B-2 (0,064g) dưới dạng bột rắn màu cam.

Ví dụ 19: Điều chế 3-(2-clo-4-etylnyl-6-metoxi-phenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion, Hợp chất B-3



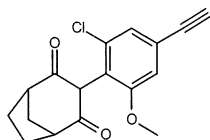
Bước 1: Điều chế 3-[2-clo-6-metoxi-4-(2-trimetylsilyletynyl)phenyl]bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion



Hỗn hợp của 3-(4-bromo-2-clo-6-metoxi-phenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion (Ví dụ 7 bước 6, 0,500g), trimetyl(2-tributylstanyletynyl)silan (0,812g) và phức [1,1'-bis(diphenylphosphino)feroxen]diclo-paladi(II) diclometan (0,0569g) được hòa tan trong toluen (17mL) và hồi lưu mạnh hỗn hợp này trong 3 giờ trong không khí. Hỗn hợp phản ứng được lọc qua 'Xelit', rửa qua bằng etyl axetat. Bổ sung nước vào dịch lọc và hỗn hợp được tách lớp. Chiết lớp nước bằng etyl axetat khác (x3). Rửa các lớp hữu cơ gom lại bằng nước muối, làm khô trên magie sulfat khan, cô và tinh chế bằng cách sắc ký trên silica rửa giải bằng etyl axetat trong iso-hexan để tạo ra 3-[2-clo-6-metoxi-4-(2-trimetylsilyletynyl)phenyl]bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion (0,305g).

^1H NMR (CDCl_3) 7,19 (m, 1H), 6,89 (m, 1H), 5,48-5,67 (m, 1H), 3,75 (d, 3H), 2,96-3,07 (m, 2H), 2,26 (d, 1H), 2,07-2,18 (m, 2H), 1,74-2,03 (m, 2H), 1,65 (dm, 1H), 0,25 (s, 9H).

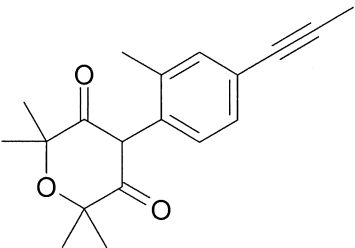
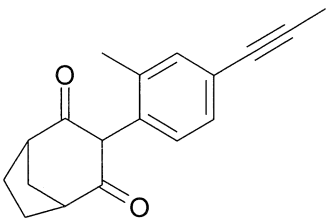
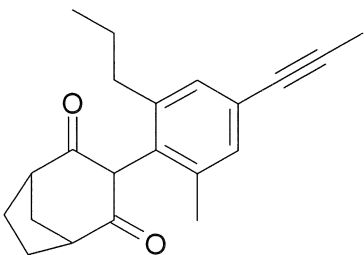
Bước 2: Điều chế 3-(2-clo-4-etynyl-6-metoxi-phenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion

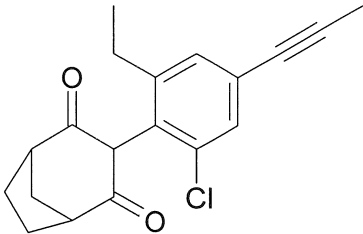
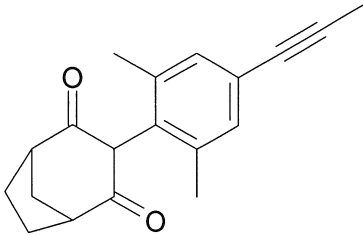
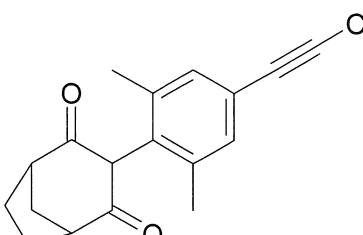
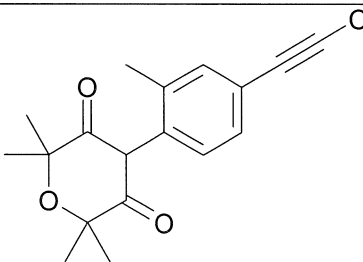


Bổ sung kali cacbonat (0,303g) vào dung dịch chứa 3-[2-clo-6-metoxi-4-(2-trimetylsilyletynyl)phenyl]bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion (0,270g) trong metanol (7,2mL) và khuấy hỗn hợp này trong 2 giờ. Hỗn hợp phản ứng được cô và tách lớp giữa nước và diclometan. Rửa lớp nước bằng diclometan khác và sau đó axit hóa nhờ sử dụng axit clohydric 2M và chiết bằng diclometan (x2). Làm khô các lớp hữu cơ gom lại trên magie sulfat khan và cô để tạo ra 3-(2-clo-4-etynyl-6-metoxi-phenyl)bixyclo[3,2,1]octan-2,4-dion, hợp chất B-3 (0,2165g) dưới dạng chất rắn màu vàng nhạt.

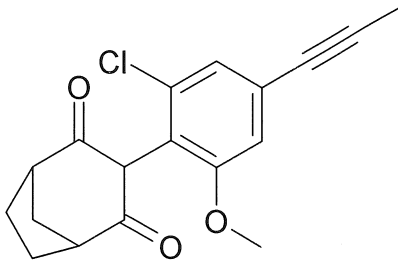
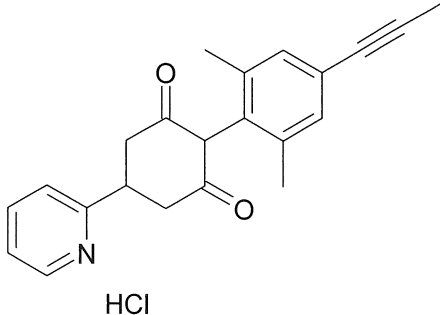
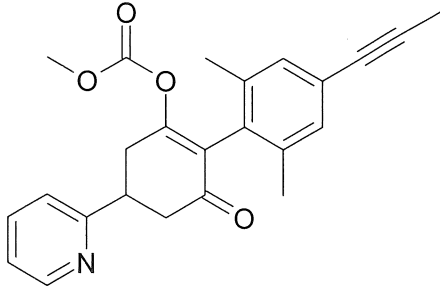
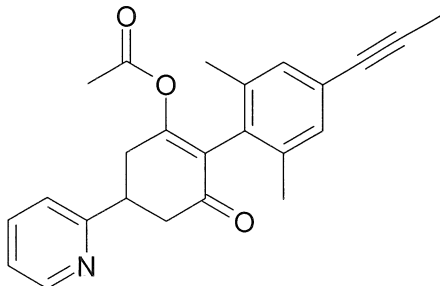
Các hợp chất khác trong bảng T1 dưới đây minh họa sáng chế, và là các phương án cụ thể của các hợp chất có công thức (I) theo sáng chế. Phần lớn là, các hợp chất này có thể được điều chế bằng các phương pháp tương tự với các phương pháp được thể hiện trong Các ví dụ và/hoặc thể hiện trong phần quy trình nêu trên nhờ sử dụng các vật liệu ban đầu thích hợp.

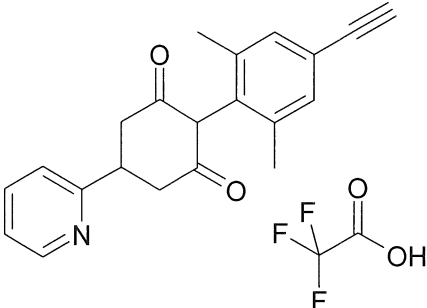
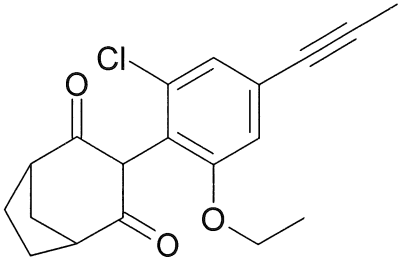
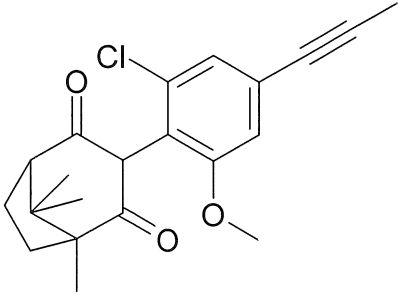
Bảng T1

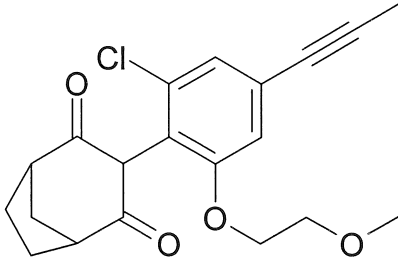
Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (trong dung môi CDCl_3 trừ khi được nói rõ) hoặc các dữ liệu vật lý khác
A-1		δ (delta) 7,34 (d, 1H), 7,29 (dd, 1H), 7,01 (d, 1H), 5,37-5,81 (br. s), 2,1 (s, 3H), 2,06 (s, 3H), 1,4-1,68 (m, 12H).
A-2		δ (delta) (d4-MeOD) 7,17 (m, 1H), 7,10 (m, 1H), 6,86 (d, 0,5H, đồng phân A), 6,81 (d, 0,5H, đồng phân B), 2,97 (q, 2H), 1,71-2,26 (m, 11H), 1,67 (m, 1H, đồng phân A hoặc B).
A-3		δ (delta) 7,16-7,13 (m, 2H), 5,31-5,27 (m, 1H), 3,11-3,03 (m, 2H), 2,37-2,15 (m, 6H), 2,08 (s, 2H), 2,04 (s, 3H), 1,96 (s, 1H), 1,86-1,67 (m, 2H), 1,48-1,32 (m, 2H), 0,92-0,85 (m, 3H).

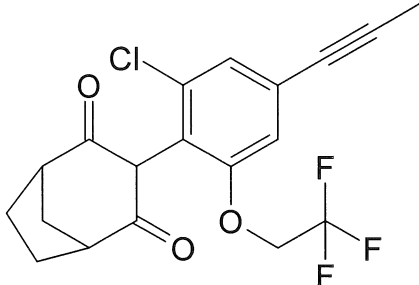
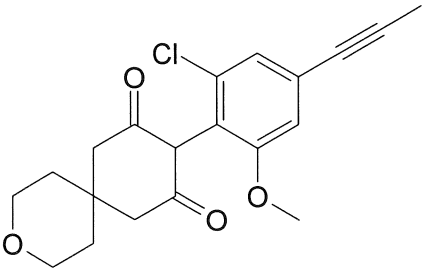
Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (trong dung môi CDCl_3 trừ khi được nói rõ) hoặc các dữ liệu vật lý khác
A-4		δ (delta) 7,35-7,31 (m, 1H), 7,23-7,20 (m, 1H), 5,40-5,33 (m, 1H), 3,12-3,01 (m, 2H), 2,51-2,26 (m, 3H), 2,24-2,12 (m, 3H), 2,01-1,86 (m, 2H), 1,74-1,67 (m, 1H), 1,28-1,24 (m, 2H), 1,13-1,04 (m, 3H).
A-5		δ (delta) ($\text{d}_4\text{-MeOD}$) 7,02-6,99 (m, 2H), 2,99-2,95 (m, 2H), 2,23-2,17 (m, 3H), 2,03 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 1,92 (s, 3H), 1,83-1,79 (m, 2H), 1,73-1,66 (m, 1H).
A-6		δ (delta) ($\text{d}_4\text{-MeOD}$) 7,10 (d, 2H), 3,01-2,95 (m, 2H), 2,25-2,18 (m, 3H), 2,06 (s, 3H), 1,94 (s, 3H), 1,86-1,79 (m, 2H), 1,73-1,66 (m, 1H).
A-7		δ (delta) 7,41 (d, 1H), 7,34 (dd, 1H), 7,05 (d, 1H), 2,1 (s, 3H), 1,37-1,83 (br s, 12H).

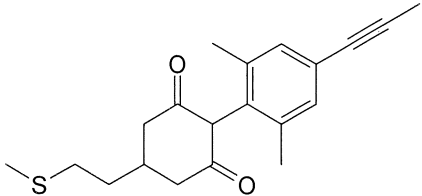
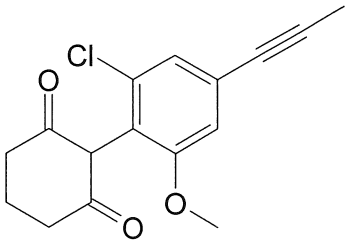
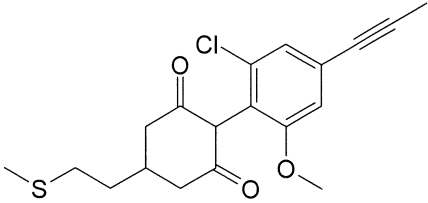
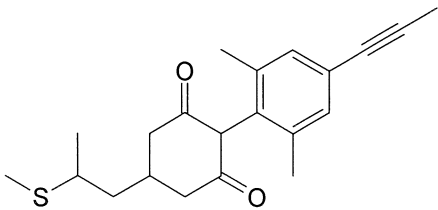
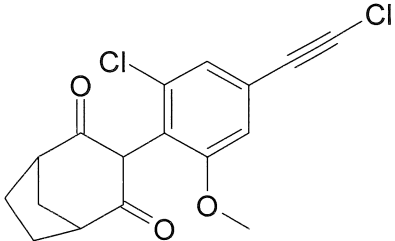
Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (trong dung môi CDCl_3 trừ khi được nói rõ) hoặc các dữ liệu vật lý khác
A-8		δ (delta) 7,20 (s, 2H), 3,96 (dd, 2H), 3,39 (dd, 2H), 2,62 (dd, 2H), 2,37 (dd, 2H), 2,20 (m, 1H), 2,07 (s, 3H), 2,04 (s, 3H), 1,62 (m, 3H), 1,42 (m, 2H), 1,32 (m, 2H).
A-9		δ (delta) 7,13 (s, 2H), 6,15-6,25 (br.s), 3,94 (dd, 2H), 3,39 (dd, 2H), 2,60 (dd, 2H), 2,34 (dd, 2H), 2,22 (m, 1H), 2,05 (s, 3H), 2,03 (s, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,62 (m, 3H), 1,40 (m, 2H), 1,31 (m, 2H).
A-10		δ (delta) 6,94-6,92 (m, 1 H), 6,79-6,78 (m, 1 H), 3,71-3,69 (m, 3 H), 3,02-3,01 (m, 2 H), 2,31-2,28 (m, 1 H), 2,20-2,13 (m, 2 H), 2,08-1,97 (m, 6 H), 1,93-1,81 (m, 2 H), 1,65 (dtd, $J = 11,3, 4,4, 1,4$ Hz, 1 H).
A-11		δ (delta) 7,48-7,46 (m, 1 H), 7,31-7,26 (m, 2 H), 7,08-7,01 (m, 1 H), 5,95 (br, 1 H), 3,05-3,02 (m, 2 H), 2,28-2,13 (m, 4 H), 2,05 (s, 3 H), 1,94 (br, 1 H), 1,69-1,62 (m, 1 H).

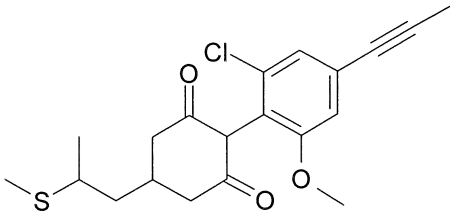
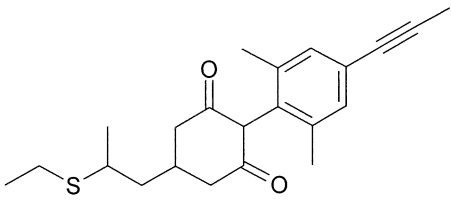
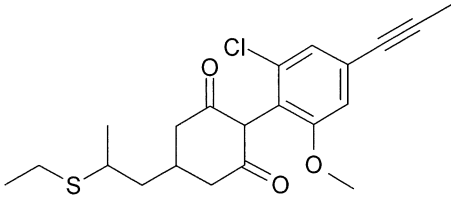
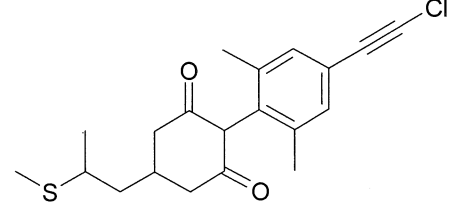
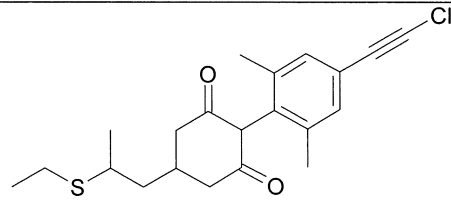
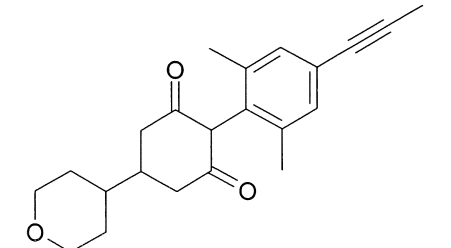
Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (trong dung môi CDCl_3 trừ khi được nói rõ) hoặc các dữ liệu vật lý khác
A-12		δ (delta) 7,12-7,09 (m, 1 H), 6,84-6,83 (m, 1 H), 5,66-5,53 (m, 1 H), 3,74-3,72 (m, 3 H), 3,04-3,01 (m, 2 H), 2,28-2,25 (m, 1 H), 2,13-2,09 (m, 2 H), 2,05 (s, 3 H), 2,04-1,94 (m, 1 H), 1,89-1,76 (m, 1 H), 1,67-1,63 (m, 1 H).
A-13		δ (delta) (d_4 MeOD): 8,80 (d, 1H), 8,59 (td, 1H), 8,14 (d, 1H), 7,97 (t, 1H), 7,07 (d, 2H), 4,05 - 3,98 (m, 1H), 3,11 (dd, 2H), 2,95 (dd, 2H), 2,09 (s, 3H), 2,00 (app. d, 6H).
A-14		δ (delta) 8,60 (d, 1H), 7,69 (td, 1H), 7,28 - 7,27 (m, 1H), 7,21 (dd, 1H), 7,08 (d, 2H), 3,78 - 3,74 (m, 1H), 3,66 (s, 3H), 3,38 (dd, 1H), 3,10 - 3,01 (m, 2H), 2,93 - 2,89 (m, 1H), 2,10 (s, 3H), 2,03 (s, 3H), 1,98 (s, 3H).
A-15		δ (delta) 8,60 (d, 1H), 7,69 (td, 1H), 7,28 - 7,27 (m, 1H), 7,21 (dd, 1H), 7,08 (d, 2H), 3,78 - 3,73 (m, 1H), 3,33 (dd, 1H), 3,06 (dd, 1H), 2,99 - 2,88 (m, 2H), 2,09 (s, 3H), 2,04 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 1,86 (s,

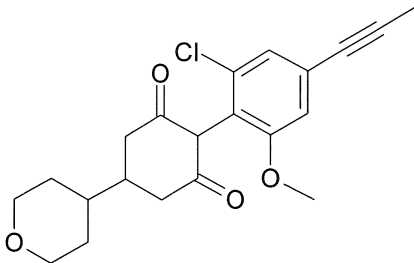
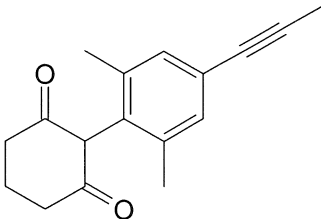
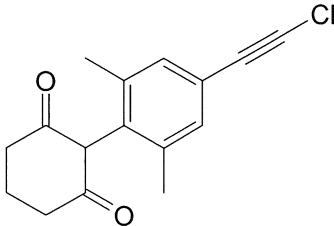
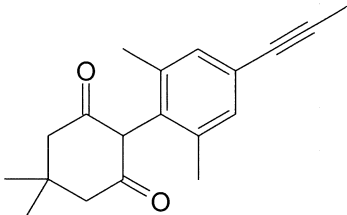
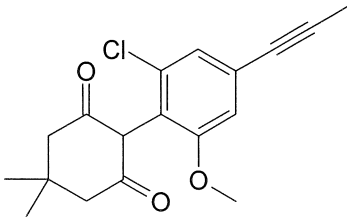
Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (trong dung môi CDCl_3 trừ khi được nói rõ) hoặc các dữ liệu vật lý khác
		3H).
X-4 (Hợp chất tham khảo; hợp chất so sánh; để so sánh với hợp chất A-13)		δ (delta) (d_4 MeOD): 8,70 (dd, 1H), 8,28 (td, 1H), 7,87 (d, 1H), 7,70 (ddd, 1H), 7,16 (d, 2H), 3,94 - 3,87 (m, 1H), 3,38 (s, 1H), 3,13 - 3,06 (m, 2H), 2,93 - 2,88 (m, 2H), 2,12 (s, 3H), 2,01 (s, 3H).
A-16		δ (delta) (d_4 MeOD): 6,99 (dd, 1 H), 6,81 - 6,87 (m, 1 H), 3,94 (dq, 2 H), 2,98 (br. s., 2 H), 2,13 - 2,27 (m, 3 H), 2,03 (s, 3 H), 1,79 - 1,91 (m, 2 H), 1,62 - 1,73 (m, 1 H), 1,30 (q, 3 H).
A-17		δ (delta) (d_4 MeOD): 7,02-7,01 (m, 1H), 6,89-6,87 (m, 1H), 3,72-3,70 (m, 3H), 2,53-2,51 (m, 1H), 2,37-2,30 (m, 1H), 2,04 (s, 3H), 2,00-1,92 (m, 1H), 1,89-1,76 (m, 2H), 1,20-1,09 (m, 6H), 1,02 (s, 3H).

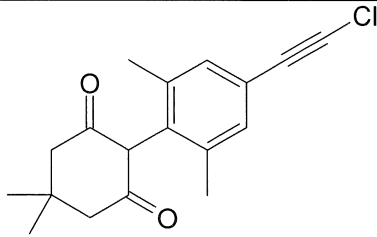
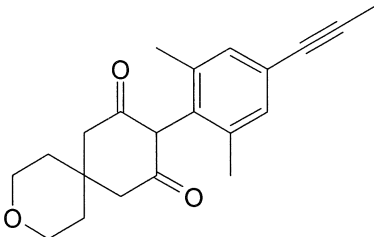
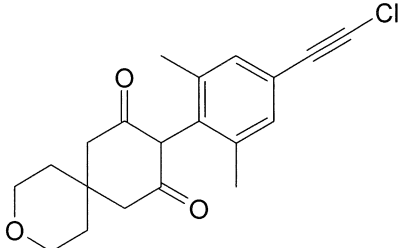
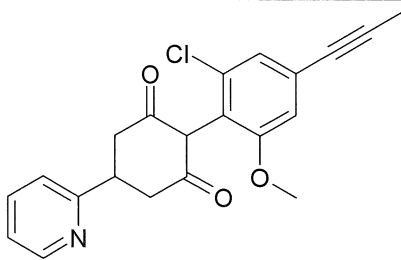
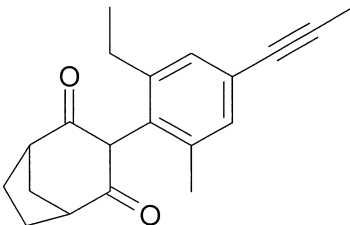
Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (trong dung môi CDCl_3 trừ khi được nói rõ) hoặc các dữ liệu vật lý khác
A-18		δ (delta) 7,12-7,10 (m, 1H), 6,86-6,82 (m, 1H), 6,01-5,80 (m, 1H), 4,11-3,97 (m, 2H), 3,65-3,60 (m, 2H), 3,37-3,34 (m, 3H), 3,03-2,99 (m, 2H), 2,27-1,78 (m, 5H), 2,04 (s, 3H), 1,37-1,30 (m, 1H).

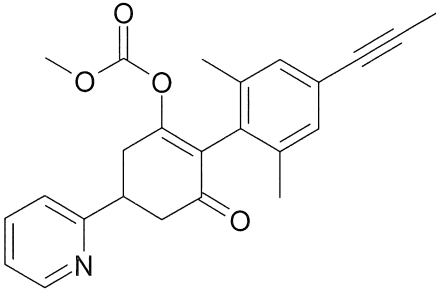
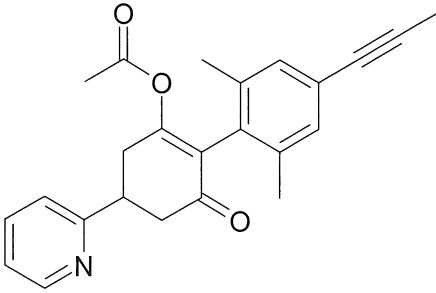
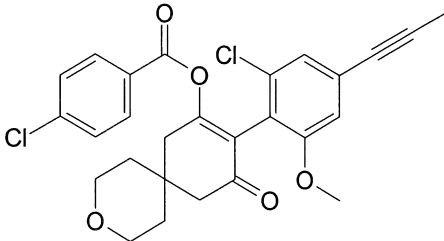
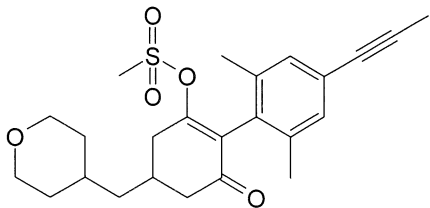
Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (400 MHz, trong dung môi CDCl_3 , trừ khi có quy định khác) hoặc các dữ liệu vật lý khác
A-19		δ (delta) (CD_3OD) 7,10 (s, 1H), 6,96-6,90 (m, 1H), 4,44-4,36 (m, 2H), 2,96 (br, 2H), 2,22-2,14 (m, 3H), 2,02 (s, 3H), 1,87-1,81 (m, 2H), 1,71-1,67 (m, 1H)
A-20		δ (delta) 7,12 (s, 1H), 6,84 (s, 1H), 6,00 (br s, 1H), 3,72 (s, 3H), 3,70 (m, 4H), 2,57 (br s, 4H), 2,05 (s, 3H), 1,73 (br t, 2H), 1,67 (br t, 2H)

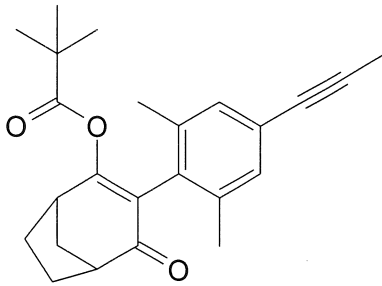
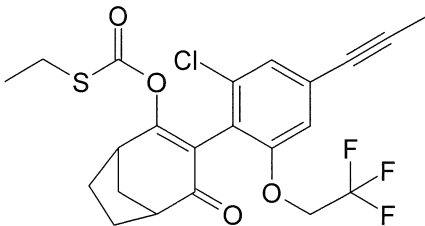
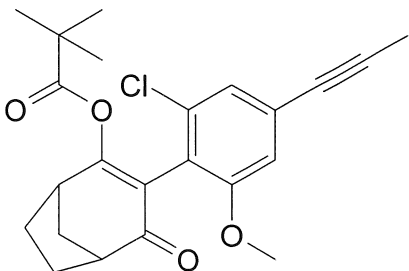
Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (400 MHz, trong dung môi CDCl_3 , trừ khi có quy định khác) hoặc các dữ liệu vật lý khác
A-21		δ (delta) (500 MHz) 7,16 (s, 2H), 5,38 (br s, 1H), 2,64-2,76 (m, 2H), 2,56-2,63 (m, 2H), 2,37-2,49 (m, 2H), 2,26 (dd, 1H), 2,13 (s, 3H), 2,01-2,07 (m, 9H), 1,76-1,83 (m, 2H)
A-22		δ (delta) (500 MHz) 7,12 (d, 1H), 6,80-6,89 (m, 1H), 5,74 (br s, 1H), 3,66-3,78 (m, 3H), 2,69 (br s, 4H), 2,00-2,15 (m, 5H)
A-23		δ (delta) (500 MHz, CD_3OD) 7,03 (s, 1H), 6,90 (d, 1H), 3,73 (d, 3H), 2,59-2,68 (m, 4H), 2,33-2,46 (m, 3H), 2,13 (d, 3H), 2,04-2,06 (m, 3H), 1,81 (quin, 2H)
A-24		δ (delta) (500 MHz) 7,26 (s, 1H), 7,15 (s, 1H), 2,45-2,81 (m, 4H), 2,17-2,39 (m, 2H), 1,99-2,11 (m, 12H), 1,66-1,75 (m, 1H), 1,56- 1,64 (m, 1H), 1,33 (d, 3H)
A-25		δ (delta) (500 MHz, CD_3OD) 7,09 (m, 1H), 6,95 (m, 1H), 3,72 (d, 3H), 2,95 (br s, 2H), 2,14-2,25 (m, 3H), 1,78-1,90 (m, 2H), 1,68 (m, 1H)

Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (400 MHz, trong dung môi CDCl_3 , trừ khi có quy định khác) hoặc các dữ liệu vật lý khác
A-26		
A-27		
A-28		
A-29		
A-30		
A-31		

Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (400 MHz, trong dung môi CDCl_3 , trừ khi có quy định khác) hoặc các dữ liệu vật lý khác
A-32		
A-33		
A-34		
A-35		
A-36		δ (delta) (400 MHz, CDCl_3 +1 giọt CD_3OD) 7,12 (d, 1H), 6,83 (d, 1H), 3,72 (s, 3H), 2,42 (brs, 4H), 2,05 (s, 3H), 1,19 (s, 3H), 1,16 (s, 3H)

Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (400 MHz, trong dung môi CDCl_3 , trừ khi có quy định khác) hoặc các dữ liệu vật lý khác
A-37		
A-38		
A-39		
A-40		
A-41		

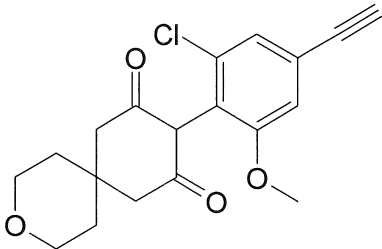
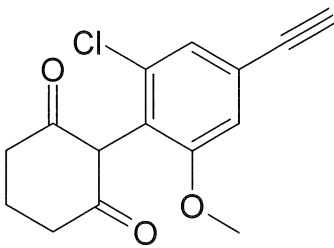
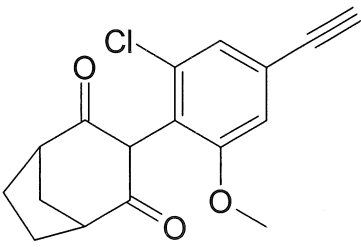
Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (400 MHz, trong dung môi CDCl_3 , trừ khi có quy định khác) hoặc các dữ liệu vật lý khác
P-1 (=A-14)		δ (delta) 8,60 (d, 1H), 7,69 (td, 1H), 7,28 - 7,27 (m, 1H), 7,21 (dd, 1H), 7,08 (d, 2H), 3,78 - 3,74 (m, 1H), 3,66 (s, 3H), 3,38 (dd, 1H), 3,10 - 3,01 (m, 2H), 2,93 - 2,89 (m, 1H), 2,10 (s, 3H), 2,03 (s, 3H), 1,98 (s, 3H).
P-2 (=A-15)		δ (delta) 8,60 (d, 1H), 7,69 (td, 1H), 7,28 - 7,27 (m, 1H), 7,21 (dd, 1H), 7,08 (d, 2H), 3,78 - 3,73 (m, 1H), 3,33 (dd, 1H), 3,06 (dd, 1H), 2,99 - 2,88 (m, 2H), 2,09 (s, 3H), 2,04 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 1,86 (s, 3H).
P-3		δ (delta) (500 MHz) 7,71(d, 2H), 7,35(d, 2H), 7,03(s, 1H), 6,72(3, 1H), 3,77(dd, 4H), 3,64(s, 3H), 3,07(d, 2H), 2,89(d, 2H), 2,67(dd, 2H), 2,02(s, 3H), 1,86-1,71(m, 4H).
P-4		δ (delta) (500 MHz) 7,11 (s, 2H) 3,97 (dd, 2H) 3,40 (tdd, 2H) 2,93 (dd, 1H) 2,64-2,74 (m, 2H) 2,45 (s, 3H) 2,29-2,37 (m, 1H) 2,06-2,10 (m, 3H) 2,05 (s, 3H) 2,03 (s,

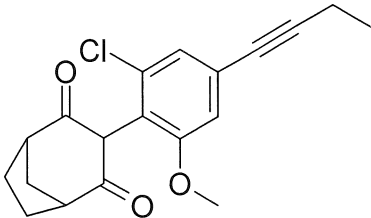
Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (400 MHz, trong dung môi CDCl_3 , trừ khi có quy định khác) hoặc các dữ liệu vật lý khác
		3H) 1,57-1,71 (m, 4H) 1,39-1,51 (m, 2H) 1,25-1,36 (m, 2H)
P-5		δ (delta) (500 MHz) 7,04 (s, 2H) 3,13-3,17 (m, 1H) 3,02 (t, 1H) 2,39 (d, 1H) 2,05-2,29 (m, 3H) 2,04 (s, 3H) 2,02 (s, 3H) 1,95-1,99 (m, 3H) 1,70-1,83 (m, 2H) 0,92 (s, 9H)
P-6		δ (delta) (500 MHz) 7,15 (s, 1H) 6,70-6,81 (m, 1H) 4,19-4,28 (m, 2H) 3,23 (dt, 1H) 3,12 (brs, 1H) 2,74-2,83 (m, 2H) 2,29-2,42 (m, 1H) 2,05-2,29 (m, 3H) 2,04 (s, 3H) 1,70-1,91 (m, 2H) 1,23 (t, 3H)
P-7		δ (delta) (500 MHz) 7,03 (s, 1H) 6,75-6,78 (m, 1H) 3,69 (d, 3H) 3,07-3,13 (m, 2H) 2,41 (d, 1H) 2,14-2,25 (m, 2H) 2,03-2,04 (m, 3H) 2,02-2,11 (m, 1H) 1,78-1,91 (m, 1H) 1,71 (dtd, 1H) 1,01 (d, 9H)

Cần lưu ý rằng một số hợp chất nhất định theo sáng chế có thể tồn tại dưới dạng hỗn hợp của các chất đồng phân, bao gồm đôi khi là các chất đồng phân đối ảnh quay,

ví dụ, như lưu ý ở trên, trong các điều kiện sử dụng để thu được dữ liệu ^1H NMR. Khi xảy ra, dữ liệu mô tả được thông báo cho tất cả các đồng phân có mặt ở nhiệt độ môi trường trong dung môi xác định. Trừ khi có quy định khác, phổ (^1H) NMR proton được bộc lộ ở đây được ghi nhận ở nhiệt độ môi trường.

Các hợp chất sau B-1, B-2, B-3 hoặc B-4 không phải là các hợp chất có công thức (I) theo sáng chế. Tuy nhiên, một khía cạnh độc lập khác theo sáng chế đề xuất hợp chất mà là một trong số các hợp chất B-1, B-2, B-3 hoặc B-4 hoặc muối (ví dụ, muối nông hóa dụng) của chúng:

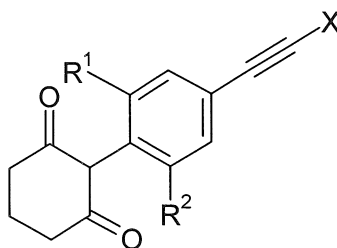
Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (400 MHz, trong dung môi CDCl_3 , trừ khi có quy định khác) hoặc các dữ liệu vật lý khác
B-1		δ (delta) (500 MHz) 7,15 (s, 1H), 6,87 (s, 1H), 5,69 (brs, 1H), 3,68 (s, 3H), 3,64 (t, 4H), 3,07 (s, 1H), 2,55 (brs, 2H), 2,48 (dd, 2H), 1,68 (t, 2H), 1,63 (t, 2H)
B-2		δ (delta) (500 MHz) 7,22 (d, 1H), 6,91-6,97 (m, 1H), 6,03 (brs, 1H), 3,74 (s, 3H), 3,09-3,16 (s, 1H), 2,39-2,66 (m, 4H), 2,06-2,16 (m, 2H)
B-3		δ (delta) (500 MHz, CD_3OD) 7,10 (m, 1H), 6,96 (m, 1H), 3,72 (d, 3H), 3,55 (d, 1H), 2,96 (brs, 2H), 2,12-2,26 (m, 3H), 1,79-1,91 (m, 2H), 1,68 (m, 1H)

Hợp chất Số	Cấu trúc	Dữ liệu ^1H NMR (400 MHz, trong dung môi CDCl_3 , trừ khi có quy định khác) hoặc các dữ liệu vật lý khác
B-4		

Các hợp chất của Bảng 1 đến 27

Các hợp chất của Bảng 1 đến 25 và Bảng 26 và 27 sau cũng minh họa sáng chế, và cũng là các phương án cụ thể của các hợp chất có công thức (I) theo sáng chế. Phần lớn là, các hợp chất này có thể được điều chế bằng các phương pháp tương tự hoặc tương đương với các phương pháp được thể hiện trong các Ví dụ và/hoặc ở phần quy trình nêu trên nhờ sử dụng các vật liệu ban đầu thích hợp.

Bảng 1 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



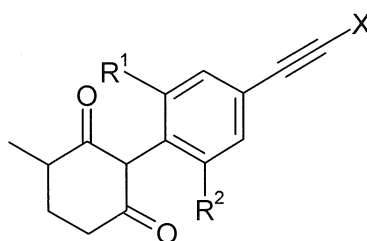
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1.

Bảng 1

Hợp chất số	R ¹	R ²	X
1,01	metyl	hydro	metyl
1,02	metyl	metyl	metyl
1,03	metyl	clo	metyl
1,04	metyl	metoxy	metyl
1,05	metyl	etynyl	metyl
1,06	metyl	etyl	metyl
1,07	metyl	vinyl	metyl
1,07A	metyl	2-metoxyetoxy	metyl
1,07B	metyl	etoxy	metyl
1,08	clo	hydro	metyl
1,09	clo	clo	metyl
1,10	clo	metoxy	metyl
1,11	clo	etynyl	metyl
1,12	clo	etyl	metyl
1,13	clo	vinyl	metyl
1,13A	clo	2-metoxyetoxy	metyl
1,13B	clo	etoxy	metyl
1,14	metyl	hydro	clo
1,15	metyl	metyl	clo
1,16	metyl	clo	clo
1,17	metyl	metoxy	clo
1,18	metyl	etynyl	clo
1,19	metyl	etyl	clo

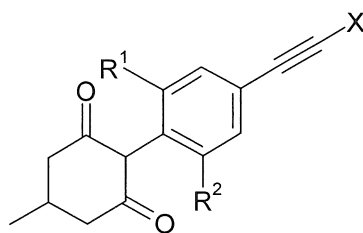
Hợp chất số	R ¹	R ²	X
1,20	metyl	vinyl	clo
1,20A	metyl	2-metoxietoxy	clo
1,20B	metyl	etoxy	clo
1,21	clo	hydro	clo
1,22	clo	clo	clo
1,23	clo	metoxy	clo
1,24	clo	etynyl	clo
1,25	clo	etyl	clo
1,26	clo	vinyl	clo
1,27	clo	2-metoxietoxy	clo
1,28	clo	etoxy	Clo

Bảng 2 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



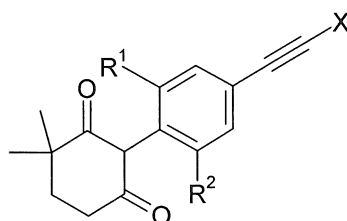
trong đó R₁, R₂ và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là các hợp chất 2,01 đến 2,07, 2,07A, 2,07B, 2,08 đến 2,13, 2,13A, 2,13B, 2,14 đến 2,20, 2,20A, 2,20B, và 2,21 đến 2,28.

Bảng 3 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



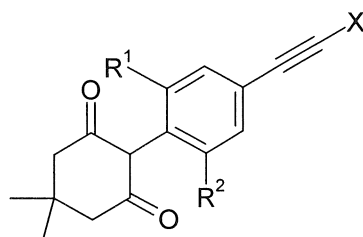
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là các hợp chất 3,01 đến 3,07, 3,07A, 3,07B, 3,08 đến 3,13, 3,13A, 3,13B, 3,14 đến 3,20, 3,20A, 3,20B, và 3,21 đến 3,28.

Bảng 4 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



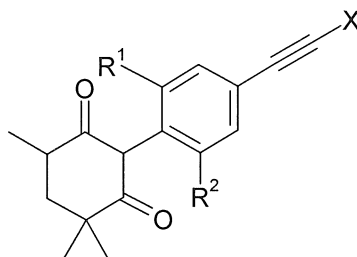
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là các hợp chất 4,01 đến 4,07, 4,07A, 4,07B, 4,08 đến 4,13, 4,13A, 4,13B, 4,14 đến 4,20, 4,20A, 4,20B, và 4,21 đến 4,28.

Bảng 5 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



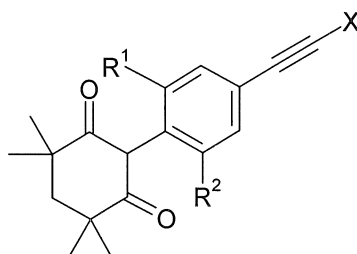
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là các hợp chất 5,01 đến 5,07, 5,07A, 5,07B, 5,08 đến 5,13, 5,13A, 5,13B, 5,14 đến 5,20, 5,20A, 5,20B, và 5,21 đến 5,28.

Bảng 6 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



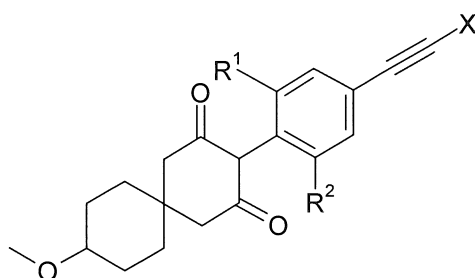
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là các hợp chất 6,01 đến 6,07, 6,07A, 6,07B, 6,08 đến 6,13, 6,13A, 6,13B, 6,14 đến 6,20, 6,20A, 6,20B, và 6,21 đến 6,28.

Bảng 7 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



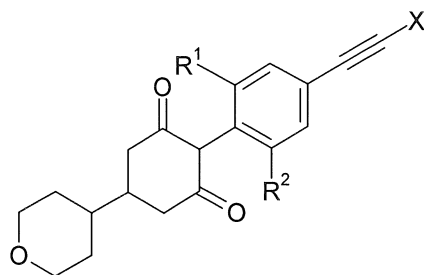
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là các hợp chất 7,01 đến 7,07, 7,07A, 7,07B, 7,08 đến 7,13, 7,13A, 7,13B, 7,14 đến 7,20, 7,20A, 7,20B, và 7,21 đến 7,28.

Bảng 8 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



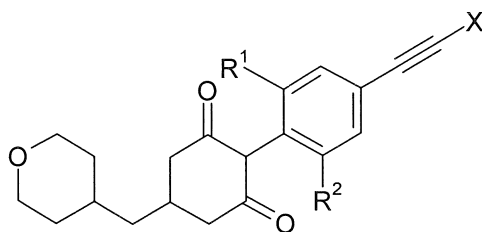
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là các hợp chất 8,01 đến 8,07, 8,07A, 8,07B, 8,08 đến 8,13, 8,13A, 8,13B, 8,14 đến 8,20, 8,20A, 8,20B, và 8,21 đến 8,28.

Bảng 9 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



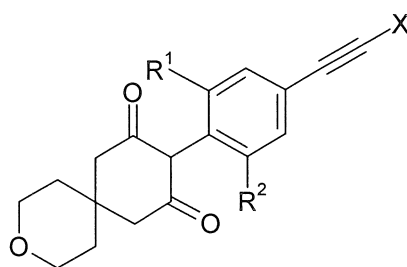
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là các hợp chất 9,01 đến 9,07, 9,07A, 9,07B, 9,08 đến 9,13, 9,13A, 9,13B, 9,14 đến 9,20, 9,20A, 9,20B, và 9,21 đến 9,28.

Bảng 10 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



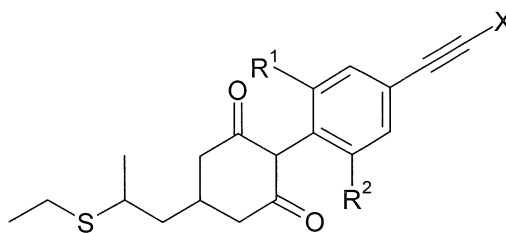
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này được đặt tên là các hợp chất 10,01 đến 10,07, 10,07A, 10,07B, 10,08 đến 10,13, 10,13A, 10,13B, 10,14 đến 10,20, 10,20A, 10,20B, và 10,21 đến 10,28.

Bảng 11 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



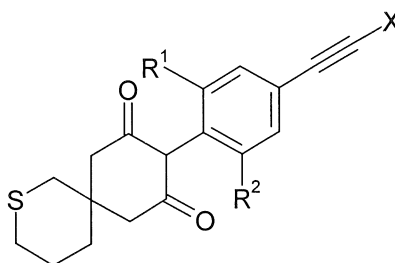
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này được đặt tên là các hợp chất 11,01 đến 11,07, 11,07A, 11,07B, 11,08 đến 11,13, 11,13A, 11,13B, 11,14 đến 11,20, 11,20A, 11,20B, và 11,21 đến 11,28.

Bảng 12 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



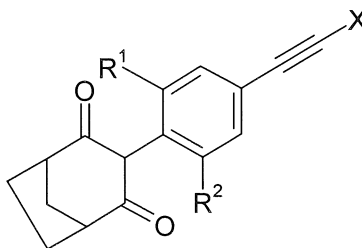
trong đó R¹, R² và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 12,01 đến 12,07, 12,07A, 12,07B, 12,08 đến 12,13, 12,13A, 12,13B, 12,14 đến 12,20, 12,20A, 12,20B, và 12,21 đến 12,28.

Bảng 13 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



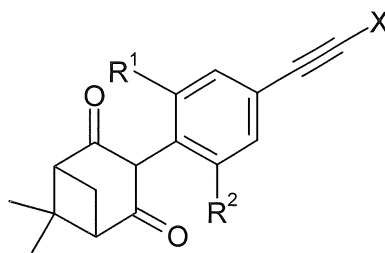
trong đó R¹, R² và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 13,01 đến 13,07, 13,07A, 13,07B, 13,08 đến 13,13, 13,13A, 13,13B, 13,14 đến 13,20, 13,20A, 13,20B, và 13,21 đến 13,28.

Bảng 14 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



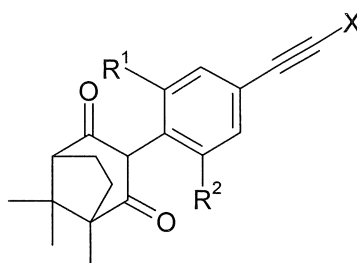
trong đó R¹, R² và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 14,01 đến 14,07, 14,07A, 14,07B, 14,08 đến 14,13, 14,13A, 14,13B, 14,14 đến 14,20, 14,20A, 14,20B, và 14,21 đến 14,28.

Bảng 15 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



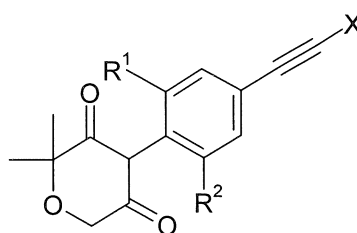
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 15,01 đến 15,07, 15,07A, 15,07B, 15,08 đến 15,13, 15,13A, 15,13B, 15,14 đến 15,20, 15,20A, 15,20B, và 15,21 đến 15,28.

Bảng 16 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



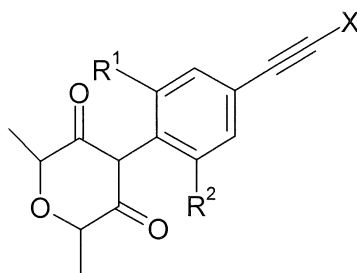
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 16,01 đến 16,07, 16,07A, 16,07B, 16,08 đến 16,13, 16,13A, 16,13B, 16,14 đến 16,20, 16,20A, 16,20B, và 16,21 đến 16,28.

Bảng 17 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



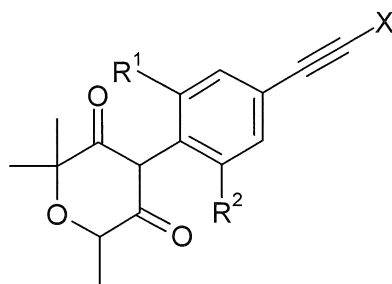
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 17,01 đến 17,07, 17,07A, 17,07B, 17,08 đến 17,13, 17,13A, 17,13B, 17,14 đến 17,20, 17,20A, 17,20B, và 17,21 đến 17,28.

Bảng 18 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



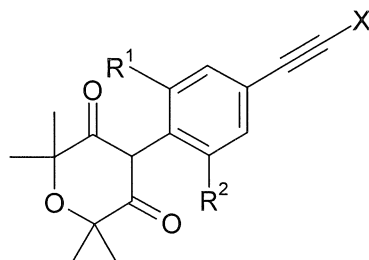
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 18,01 đến 18,07, 18,07A, 18,07B, 18,08 đến 18,13, 18,13A, 18,13B, 18,14 đến 18,20, 18,20A, 18,20B, và 18,21 đến 18,28.

Bảng 19 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



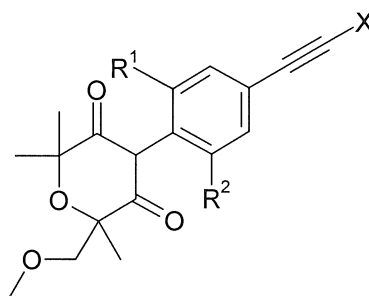
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 19,01 đến 19,07, 19,07A, 19,07B, 19,08 đến 19,13, 19,13A, 19,13B, 19,14 đến 19,20, 19,20A, 19,20B, và 19,21 đến 19,28.

Bảng 20 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



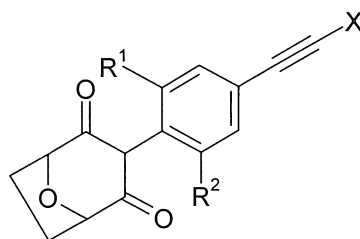
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 20,01 đến 20,07, 20,07A, 20,07B, 20,08 đến 20,13, 20,13A, 20,13B, 20,14 đến 20,20, 20,20A, 20,20B, và 20,21 đến 20,28.

Bảng 21 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



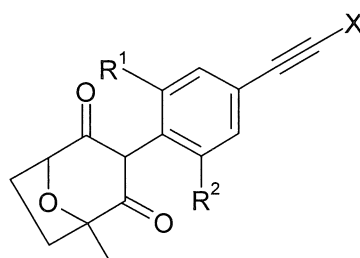
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 21,01 đến 21,07, 21,07A, 21,07B, 21,08 đến 21,13, 21,13A, 21,13B, 21,14 đến 21,20, 21,20A, 21,20B, và 21,21 đến 21,28.

Bảng 22 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



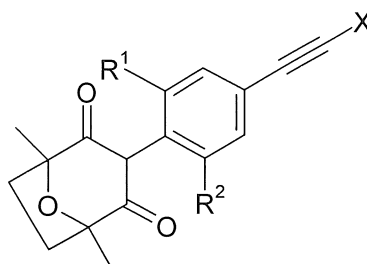
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 22,01 đến 22,07, 22,07A, 22,07B, 22,08 đến 22,13, 22,13A, 22,13B, 22,14 đến 22,20, 22,20A, 22,20B, và 22,21 đến 22,28.

Bảng 23 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



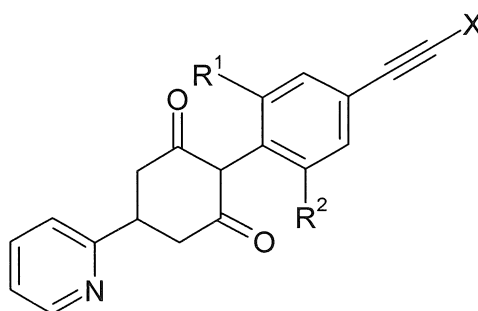
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 23,01 đến 23,07, 23,07A, 23,07B, 23,08 đến 23,13, 23,13A, 23,13B, 23,14 đến 23,20, 23,20A, 23,20B, và 23,21 đến 23,28.

Bảng 24 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



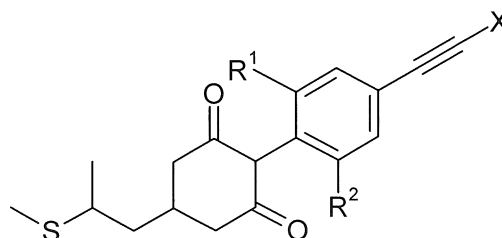
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 24,01 đến 24,07, 24,07A, 24,07B, 24,08 đến 24,13, 24,13A, 24,13B, 24,14 đến 24,20, 24,20A, 24,20B, và 24,21 đến 24,28.

Bảng 25 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



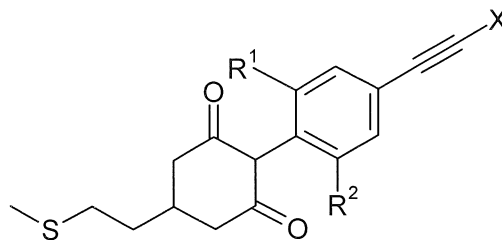
trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 25,01 đến 25,07, 25,07A, 25,07B, 25,08 đến 25,13, 25,13A, 25,13B, 25,14 đến 25,20, 25,20A, 25,20B, và 25,21 đến 25,28.

Bảng 26 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 26,01 đến 26,07, 26,07A, 26,07B, 26,08 đến 26,13, 26,13A, 26,13B, 26,14 đến 26,20, 26,20A, 26,20B, và 26,21 đến 26,28.

Bảng 27 bao gồm 34 hợp chất thuộc loại sau



trong đó R^1 , R^2 và X là như được xác định trong Bảng 1. 34 hợp chất này là được gọi là các hợp chất 27,01 đến 27,07, 27,07A, 27,07B, 27,08 đến 27,13, 27,13A, 27,13B, 27,14 đến 27,20, 27,20A, 27,20B, và 27,21 đến 27,28.

Ví dụ sinh học

Ví dụ sinh học 1A

Thử nghiệm 1A – Thử nghiệm trong nhà kính về hoạt tính diệt cỏ

Các hạt của các loài thử nghiệm khác nhau được gieo trong đất chuẩn trong chậu. Sau khi trồng trong một ngày (đối với trước nảy mầm) hoặc sau 8 ngày trồng (đối với sau nảy mầm) trong các điều kiện được kiểm soát trong nhà kính (ở 24/16°C, ngày/đêm; 14 giờ sáng; độ ẩm 65%), cây được phun bằng dung dịch phun trong nước có nguồn gốc từ chế phẩm chứa thành phần hoạt tính kỹ thuật trong dung dịch axeton / nước (50:50) chứa 0,5% Tween 20 (polyoxyetetylen sorbitan monolaurat, CAS RN 9005-64-5). Sau đó cây thử nghiệm được trồng trong nhà kính trong các điều kiện được kiểm soát trong nhà kính (ở nhiệt độ 24/16°C, ngày/đêm; 14 giờ sáng; độ ẩm 65%) và được tưới nước hai lần một ngày. Sau 13 ngày trước và sau nảy mầm, thử nghiệm được đánh giá bằng mắt về phần trăm độc tính thực vật đối với cây (trong đó 100 = thiệt hại toàn bộ cây; 0 = không có thiệt hại cho cây).

Ví dụ sinh học 1A – Hoạt tính diệt cỏ trước nảy mầm

Cây thử nghiệm:

Alopecurus myosuroides (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Solanum nigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE),

Ipomoea hederacea (IPOHE), và *Abutilon theopasti* Medik. (ABUTH, tên tiếng anh thông thường là “lá nhung“). Trong số này, *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), và *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) là cỏ một lá mầm.

Hợp chất Số	Tỉ lệ dùng g/ ha	SOLNI	AMARE	SET FA	ALOMY	ECHCG	IPOHE	ABUTH
A-1	250	0	0	90	90	80	0	-
A-2	250	0	0	70	90	100	10	-
A-3	250	0	0	100	100	100	40	-
A-4	250	0	0	70	100	100	0	-
A-5	250	-	0	90	100	100	-	0
A-6	250	20	30	100	100	100	10	-
A-7	250	40	60	30	80	80	20	-
A-8	250	70	90	90	90	100	30	-
A-9	250	70	100	100	100	100	20	-
A-10	250	-	0	100	100	100	-	0
A-11	250	-	70	80	100	100	-	50
A-12	250	-	0	100	100	100	-	0
A-12	62,5	-	0	100	90	90	-	0
Hợp chất tham khảo (so sánh) X-4	250	-	0	100	70	90	-	0

Hợp chất tham khảo (so sánh X-4)	30	-	0	40	0	30	-	0
A-13 (hợp chất theo sáng chế, để so sánh với X-4 ở trên)	250	-	80	100	100	100	-	70
A-13 (hợp chất theo sáng chế, để so sánh với X-4 ở trên)	30	-	100	70	70	100	-	30
A-14 (= P-1)	250	-	70	100	100	100	-	70
A-15 (= P-2)	250	-	40	100	100	100	-	50
A-16	250	-	80	100	100	100	-	70
A-17	250	-	60	90	90	100	-	70
A-19	250	-	0	60	40	60	-	0
A-20	250	-	90	100	100	100	-	80
A-21	250	-	90	100	100	100	-	10
A-22	250	-	70	100	90	100	-	60
A-23	250	-	70	90	90	100	-	30
A-24	250	-	80	100	90	100	-	20
P-3	250	-	100	100	100	100	-	80
P-4	250	-	20	80	80	100	-	10
P-5	250	-	0	100	100	100	-	0

P-6	250	-	20	10	10	-	-	0
P-7	250	-	0	100	100	100	-	0
B-1	250	-	20	80	90	100	-	0
B-2	250	-	10	90	60	90	-	10
B-3	250	-	90	100	80	90	-	100
B-4	250	-	40	70	100	100	-	10
Hợp chất Số	Tỉ lệ dùng g/ ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	IPOHE	ABUTH

Ghi chú: Dấu trừ (-) trong bảng trên chỉ ra rằng không có phép đo nào được thực hiện.

Ví dụ sinh học 1A - Hoạt tính diệt cỏ sau nảy mầm

Cây thử nghiệm:

Alopecurus myosuroides (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Solanumnigrum* (SOLNI), *Amaranthus retroflexus* (AMARE), *Ipomoea hederacea* (IPOHE), và *Abutilon theopasti* Medik. (ABUTH, tên tiếng anh thông thường là “lá nhung”). Trong số này, *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), và *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) là cỏ một lá mầm.

Hợp chất Số	Tỉ lệ dùng g / ha	SOLNI	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	IPOHE	ABUTH
----------------	-------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

A-1	250	30	10	70	90	100	90	-
A-2	250	20	0	100	90	100	30	-
A-3	250	20	10	90	90	100	0	-
A-4	250	0	0	80	90	100	0	-
A-5	250	-	0	100	100	100	-	60
A-5	30	-	10	70	80	100	-	0
A-6	250	20	0	90	70	100	20	-
A-6	62,5	20	10	90	70	100	30	-
A-7	250	50	0	80	80	80	20	-
A-8	250	80	40	90	80	100	70	-
A-9	250	80	30	90	100	100	50	-
A-10	250	-	50	100	100	100	-	80
A-11	250	-	30	100	100	100	-	80
A-12	250	-	0 đến 10	100	90 đến 100	100	-	50 đến 60
A-12	62,5	-	0	100	80	100	-	0
Hợp chất tham khảo (so sánh) X-4	250	-	0	100	80	100	-	80
Hợp chất tham khảo (so sánh) X-4	30	-	0	50	60	40	-	0

A-13 (hộp chất theo sáng chế, để so sánh với X-4 ở trên)	250	-	60	100	100	100	-	80
A-13 (hộp chất theo sáng chế, để so sánh với X-4 ở trên)	30	-	30	90	70	80	-	40
A-14 (= P-1)	250	-	20	100	100	100	-	80
A-15 (= P-2)	250	-	60	100	100	100	-	80
A-15	30	-	0	100	90	100	-	20
A-16	250	-	70	100	100	100	-	60
A-16	30	-	30	100	90	100	-	60
A-17	250	-	0	90	90	100	-	10
A-19	250	-	0	90	70	100	-	0
A-20	250	-	80	100	100	100	-	80
A-20	30	-	80	100	100	100	-	80
A-20	8	-	10	90	90	100	-	50
A-21	250	-	20	100	90	100	-	60
A-21	30	-	80	70	50	80	-	10
A-22	250	-	0	100	90	100	-	70
A-22	30	-	20	80	60	90	-	10
A-23	250	-	20	100	90	100	-	70

A-23	30	-	10	100	60	100	-	30
A-24	250	-	60	100	100	100	-	60
A-24	30	-	0	100	90	100	-	0
P-3	250	-	80	100	90	100	-	80
P-3	30	-	80	100	100	100	-	70
P-3	8	-	20	100	90	100	-	20
P-4	250	-	0	80	80	80	-	0
P-5	250	-	10	90	90	100	-	70
P-5	30	-	0	70	60	80	-	0
P-6	250	-	20	50	50	80	-	0
P-7	250	-	0	100	100	100	-	70
P-7	30	-	0	90	90	100	-	10
B-1	250	-	0	100	100	100	-	60
B-2	250	-	0	90	70	100	-	0
B-3	250	-	0	90	80	100	-	0
B-4	250	-	30	90	100	100	-	70
Hợp chất Số	Tỉ lệ dùng g/ ha	SOLNI	AMARE	SET FA	ALOMY	ECHCG	IPOHE	ABUTH

Ghi chú: Dấu trừ (-) trong bảng trên chỉ ra rằng không có phép đo nào được thực hiện.

Ví dụ sinh học 1B

Thử nghiệm 1B – Thử nghiệm trong nhà kính về hoạt tính diệt cỏ

Các hạt của các loài cây thử nghiệm một lá mầm và hai lá mầm khác nhau được gieo trong đất chuẩn trong chậu. Cây được trồng trong một ngày (trước nảy mầm) hoặc trong khoảng 12 ngày (khoảng = 10-13 ngày) (đối với sau nảy mầm) trong các điều kiện được kiểm soát trong nhà kính (loại khí hậu ấm ở 24/18°C, loại khí hậu lạnh ở 20/16°C, cả ở ngày/đêm; 16 giờ sáng; độ ẩm 65%).

“Chế phẩm dùng ngay”, được gọi là “IF50“, chứa 50 g/lit (tức là 5% khối lượng/thể tích) thành phần hoạt tính “kỹ thuật” (tức là không có công thức) được điều chế bằng cách hòa tan thành phần hoạt tính trong hỗn hợp của dung môi hữu cơ và chất nhũ hóa, chi tiết của chúng được đưa ra trong Bảng dưới đây. Sau đó IF50 này được trộn với lượng nhỏ thay đổi của axeton để giúp hòa tan, trước khi bổ sung 2% thể tích/thể tích dung dịch trong nước của chất hỗ trợ X-77 (mà là hỗn hợp của alkyl aryl polyoxyetylen glycol và axit béo tự do trong isopropanol, CAS Registry số 11097-66-8), làm chất pha loãng trong nước, để tạo ra dung dịch phun trong nước mà chứa nồng độ định trước của thành phần hoạt tính (mà thay đổi phụ thuộc vào tỉ lệ dùng thành phần hoạt tính cho cây) và 0,2% thể tích/thể tích chất hỗ trợ X-77. Dung dịch phun trong nước này sau đó được phun lên cây, sau một ngày trồng (đối với trước nảy mầm) hoặc sau 12 ngày trồng (đối với sau nảy mầm).

Bảng: Thành phần của hỗn hợp chứa dung môi hữu cơ và chất nhũ hóa dùng làm bazơ cho chế phẩm dùng ngay (IF50).

Thành phần	Nhà cung cấp	Mô tả hóa học	CAS Registry số	Lượng /% khối lượng
Emulsogen EL360 TM	Clariant	Etoxylat của dầu thầu dầu (làm chất nhũ	61791-12-6	11,12

		hóa)		
N-metylpyrrolidon	Được bán rộng rãi	1-metyl-2-pyrrolidon	872-50-4	44,44
Dowanol DPM TM glycol ete	Dow	dipropylen glycol monometyl ete	34590-94-8	44,44

Sau đó cây thử nghiệm được trồng, trong nhà kính trong các điều kiện được kiểm soát (ở 24/18°C hoặc 20/16°C (ngày/đêm) như được đề cập ở trên; 16 giờ chiếu sáng; độ ẩm 65%) và tưới nước hai lần một ngày. 15 ngày sau khi dùng thuốc diệt cỏ (15 DAA) (đối với sau nẩy mầm), hoặc 20 ngày sau khi dùng thuốc diệt cỏ (20 DAA) (đối với trước nẩy mầm), cây thử nghiệm được đánh giá bằng mắt, và điểm số phần trăm độc tính thực vật được đánh giá được đưa ra đối với mỗi lần dùng diệt cỏ trên mỗi loài cây (trong đó 100% = thiệt hại toàn bộ cây; 0% = không có thiệt hại đối với cây).

Một số cây thử nghiệm là như sau:

Cây trồng khí hậu mát: *Triticum aestivum* (TRZAW, lúa mì mùa đông), *Brassica napus* (BRSNN, cải dầu, còn gọi là hạt cải dầu), *Beta vulgaris* (BEAVA, củ cải đường).

Cây trồng khí hậu ấm: *Glycine max* (GLXMA, đậu nành).

Cỏ một lá mầm khí hậu mát (“mùa mát”): *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Avena fatua* (AVEFA), *Lolium perenne* (LOLPE).

Cỏ một lá mầm khí hậu ấm (“mùa ấm”): *Setaria faberi* (SETFA), SORVU (*Sorghum bicolor* (L.) Moench ssp. *Bicolor*, or *Sorghum vulgare* Pers.), *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), và *Brachiariaplantaginea* (BRAPL).

Ví dụ sinh học 1B – Hoạt tính diệt cỏ trước nẩy mầm

Hợp chất Số	Appl. Rate (g/ha)	TRZAW	GLXMA	BRNN	BEAVA	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	SORVU	DIGSA	ECHCG	BRAPL
A-1	500 g/ha	40	10	60	10	70	10	100	50	60	60	100	90
A-2	500 g/ha	60	0	40	0	100	80	100	90	80	100	100	100
A-5	500 g/ha	20	0	90	0	80	40	100	90	90	100	100	100
A-6	125 g/ha	10	0	70	0	60	40	80	80	80	100	60	80
A-9	125 g/ha	20	10	80	20	80	80	100	100	90	100	90	-
A-10	125 g/ha	20	0	0	0	80	60	100	80	80	90	90	80
A-12	250 g/ha	30	40	20	10	60	50	100	100	90	100	100	100
A-13	250 g/ha	20	20	70	10	80	30	100	80	80	100	90	90
A-14 (= P- 1)	250 g/ha	40	20	60	30	80	70	100	90	80	100	80	90
A-15 (= P- 2)	125 g/ha	0	10	80	0	80	50	90	80	80	100	80	90

A-16	250 g/ha	0	20	0	0	50	40	70	90	80	100	80	-
A-17	250 g/ha	0	10	0	0	0	60	50	50	50	100	100	-

Ghi chú: Dấu trừ (-) trong bảng trên chỉ ra rằng không có phép đo nào được thực hiện.

Ví dụ sinh học 1B - Hoạt tính diệt cỏ sau nảy mầm

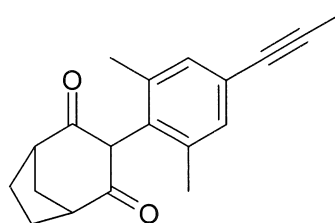
Hợp chất Số	Appl. Rate (g/ha)	TRZAW	GLXMA	BRSNN	BEAVA	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	SORVU	DIGSA	ECHCG	BRAPL
A-1	60 g/ha	80	70	70	30	80	60	80	70	0	80	90	90
A-2	60 g/ha	80	40	70	10	90	80	80	100	80	100	100	100
A-5	500 g/ha	80	40	80	30	90	80	80	100	100	100	100	100
A-5	125 g/ha	70	30	80	30	80	80	80	100	100	100	100	100
A-5	60 g/ha	30	20	70	40	80	30	70	90	80	100	100	100
A-5	30 g/ha	30	10	70	40	70	30	30	80	70	90	100	90
A-6	60 g/ha	40	0	60	50	50	60	70	100	90	100	90	100

A-6	30 g/ha	-	0	40	40	50	50	40	100	90	100	90	90
A-8	30 g/ha	50	50	70	30	80	70	40	90	90	100	100	90
A-9	30 g/ha	60	60	50	0	80	70	60	90	80	100	100	-
A-10	125 g/ha	80	20	60	20	100	40	80	100	100	100	100	100
A-10	30 g/ha	60	10	40	20	60	20	30	80	100	90	90	90
A-12	125 g/ha	60	10	80	20	70	30	70	80	100	100	100	100
A-12	30 g/ha	40	0	60	0	10	0	0	70	80	100	90	70
A-13	125 g/ha	30	60	70	20	30	20	70	80	80	80	80	100
A-14 (= P-1)	125 g/ha	80	70	70	40	80	60	80	90	100	100	100	100
A-14 (= P-1)	30 g/ha	60	40	60	30	70	20	70	80	80	80	80	70
A-15 (= P-2)	125 g/ha	80	60	70	30	80	80	90	100	100	100	100	100

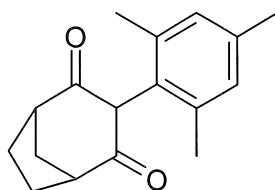
A-15 (= P-2)	30 g/ha	70	20	60	30	70	60	80	80	80	90	80	100
A-16	125 g/ha	60	30	50	0	80	60	70	100	100	100	100	-
A-16	30 g/ha	10	0	10	0	20	0	20	80	80	80	80	-
A-17	250 g/ha	10	10	10	10	50	0	20	80	80	70	90	-
A-18	250 g/ha	10	20	30	30	0	20	0	80	100	90	90	70
Hợp chất so sánh X-9	125 g/ha	0	0	20	-	40	0	40	80	-	80	60	80
Hợp chất so sánh X-9	60 g/ha	0	0	0	-	20	0	0	80	-	70	40	80
Hợp chất so sánh X-10	60 g/ha	20	0	0	-	80	50	70	100	-	100	70	90

Hợp chất Số	Tỉ lệ dùng (g/ ha)	TRZAW	GLXMA	BRNN	BEAVA	ALOMY	AVEFA	LOLPE	SETFA	SORVU	DIGSA	ECHCG	BRAPL
----------------	-----------------------------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

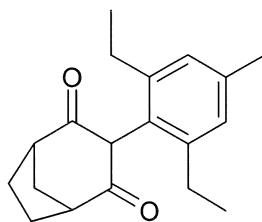
Ghi chú: Dấu trừ (-) trong bảng trên chỉ ra rằng không có phép đo nào được thực hiện.



Ghi chú: Hợp chất A-5 có cấu trúc sau:



Hợp chất so sánh X-9 là



Hợp chất so sánh X-10 là ; đây là hợp chất 21,115 được bộc lộ ở trang 105 của WO 01/17972 A2. Hợp chất so sánh X-10 cho thấy ở cái nhìn đầu tiên hoạt tính sau nảy mầm thấp hơn trên ECHCG (ở 60 g/ha) so với hợp chất A-5 của sáng chế.

Ghi chú: Dữ liệu hoạt tính diệt cỏ (ví dụ, sau nảy mầm) được thể hiện ở trên trong ví dụ sinh học 1B đối với các Hợp chất so sánh X-9 và X-10 được cho là có khả năng được đo cách đây vài năm, có thể sử dụng biến thể của phương pháp thử nghiệm nêu trên. Cũng như vậy, đối với hoạt tính sau nảy mầm của X-9 và X-10 hiện nay không biết chính xác bao nhiêu ngày sau khi dùng thuốc diệt cỏ, độc tính thực vật trên

cây được đo.

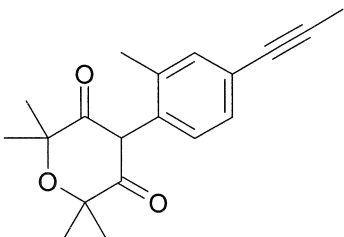
Ví dụ sinh học 2 – dữ liệu diệt cỏ so sánh

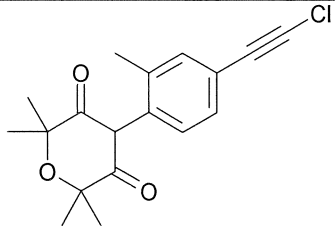
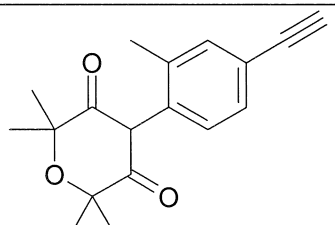
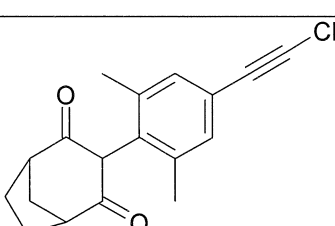
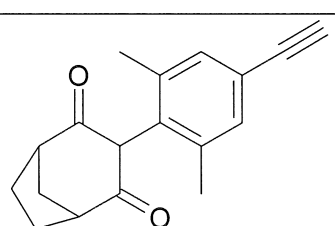
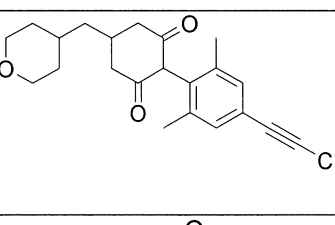
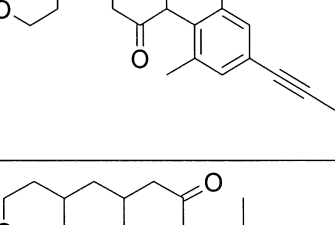
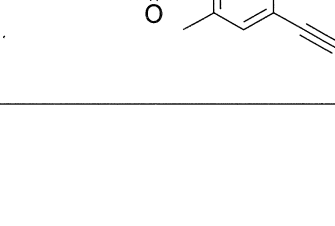
Dữ liệu diệt cỏ so sánh được đưa ra dưới đây đối với một số hợp chất ví dụ với các nhóm đầu 4-(prop-1-ynyl)-2,6-dimethylphenyl hoặc 4-(cloetynyl)-2,6-dimethylphenyl, so với các hợp chất tương đương với các nhóm đầu 4-etynyl-2,6-dimethylphenyl hoặc 2,4,6-trimethylphenyl như sau. Dữ liệu diệt cỏ so sánh cũng được đưa ra dưới đây đối với một số hợp chất ví dụ với các nhóm đầu 4-(prop-1-ynyl)-2-clo-6-metoxypheyl, so với các hợp chất tương đương với các nhóm đầu 4-etynyl-2-clo-6-metoxypheyl hoặc 4-(but-1-ynyl)-2-clo-6-metoxypheyl hoặc 4-metyl-2-clo-6-metoxypheyl hoặc 2-clo-6-metoxypheyl như sau.

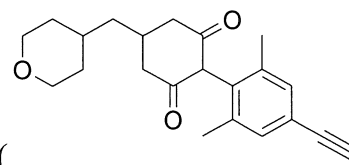
Trừ khi được quy định khác, tầm chắn nhà kính đối với hoạt tính diệt cỏ là gần như giống với loại được thể hiện ở ví dụ sinh học 1A (Thử nghiệm 1A) nêu trên. Tên viết tắt của cỏ là như được xác định trong ví dụ sinh học 1A.

Ví dụ sinh học 2: Hoạt tính diệt cỏ sau nảy mầm (dữ liệu so sánh)

Bảng B2(A) – Hoạt tính diệt cỏ sau nảy mầm (phần trăm độc tính thực vật) ở tỉ lệ dùng 62,5 g/ha là như sau:

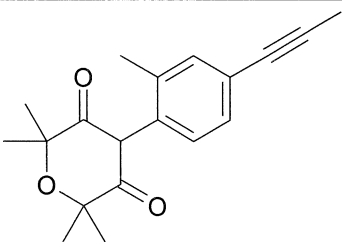
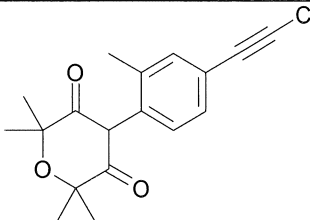
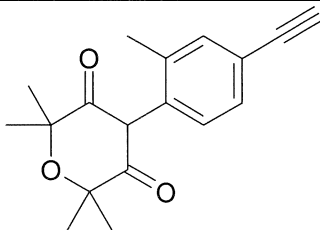
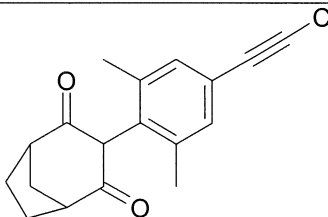
Hợp chất số	Cấu trúc	LOLPE	ALOM Y	ECHCG	AVEFA	SETFA
A-1		không được thử	80	90	không được thử	40

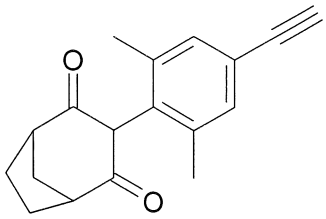
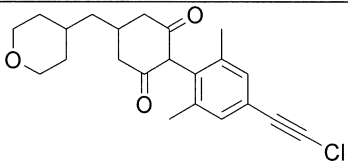
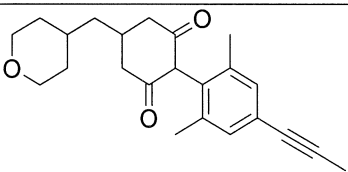
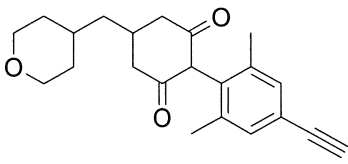
A-7		không được thử	50	60	không được thử	60
Ví dụ so sánh X-1		không được thử	10	0	không được thử	30
A-6		không được thử	70	100	không được thử	90
Ví dụ so sánh X-2		không được thử	10	70	không được thử	60
A-8		không được thử	80	100	không được thử	90
A-9		không được thử	90	100	không được thử	90
Ví dụ so sánh X-3		không được thử	60	50	không được thử	70

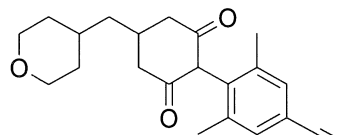


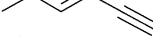
Ghi chú: Hợp chất của ví dụ so sánh X-3 () được bộc lộ dưới dạng hợp chất 13,041 trong Bảng 13 ở trang 78 của WO 2010/046194 A1 (Syngenta Limited), sau khi tham khảo chéo đến các phân tử thế phenyl được bộc lộ trong hợp chất 1,041 trong Bảng 1 ở các trang 67-69 của WO 2010/046194 A1.

Bảng B2(B) – Hoạt tính diệt cỏ sau nảy mầm (phần trăm độc tính thực vật) ở tỉ lệ dùng 15,625g/ha là như sau:

Hợp chất số	Cấu trúc	LOLPE	ALOM Y	ECHCG	AVEFA	SETFA
A-1		không được thử	10	20	không được thử	20
A-7		không được thử	30	0	không được thử	40
Ví dụ so sánh X-1		không được thử	20	0	không được thử	0
A-6		không được thử	70	90	không được thử	90

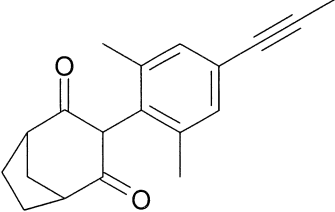
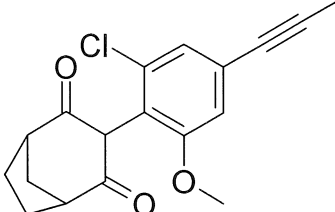
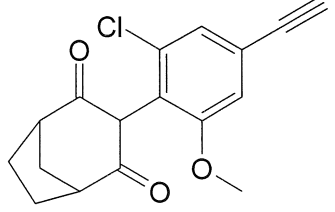
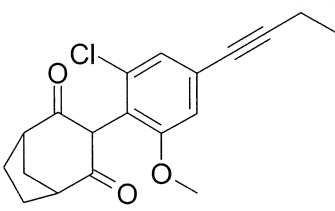
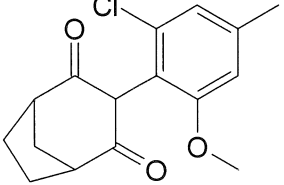
Ví dụ so sánh X-2		không được thử	0	0	không được thử	50
A-8		không được thử	70	90	không được thử	80
A-9		không được thử	80	100	không được thử	80
Ví dụ so sánh X-3		không được thử	30	20	không được thử	60

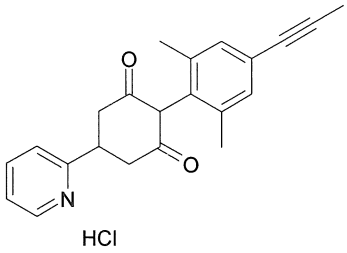
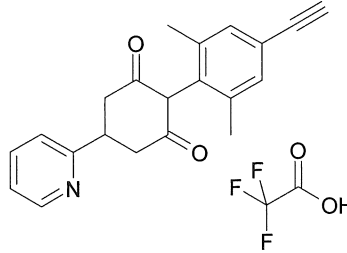
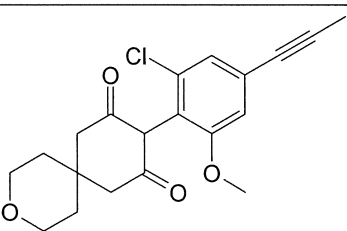
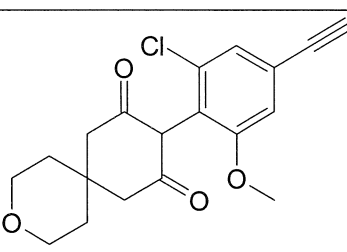
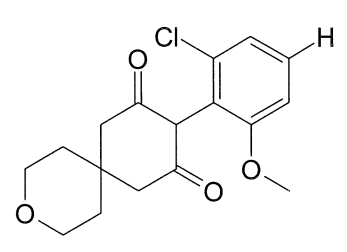


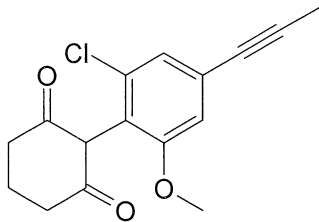
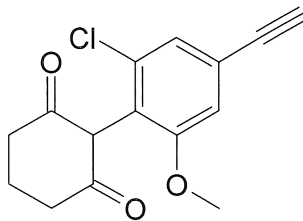
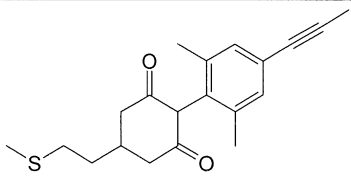
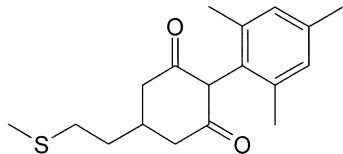
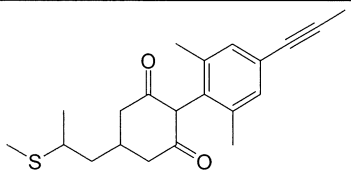
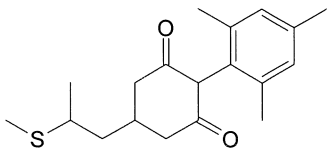
Ghi chú: Hợp chất của ví dụ so sánh X-3 () được bộc lộ là hợp chất 13,041 trong Bảng 13 ở trang 78 của WO 2010/046194 A1 (Syngenta Limited), sau khi tham khảo chéo đến các phần tử thế phenyl được bộc lộ trong hợp chất 1,041 trong Bảng 1 ở các trang 67-69 của WO 2010/046194 A1.

Bảng B2(C) – Hoạt tính diệt cỏ sau nảy mầm (phần trăm độc tính thực vật) ở tỉ lệ dùng 30 g/ha là như sau:

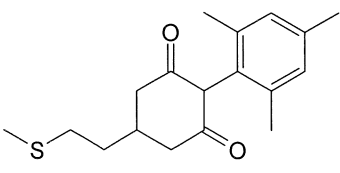
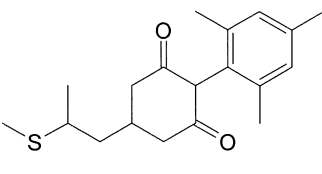
Cây thử nghiệm: *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG), *Amaranthus retroflexus* (AMARE), và *Abutilon theopasti* Medik. (ABUTH, tên tiếng anh thông thường là “lá nhung”). Trong số này, *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Setaria faberi* (SETFA), và *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) là cỏ một lá mầm.

Hợp chất số	Cấu trúc	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH
A-5		10	70	80	100	0
A-12		0	90	90	100	40
B-3		0	60	30	70	0
B-4		20	70	60	80	0
Hợp chất tham khảo (So sánh) X-5		30	60	30	80	10

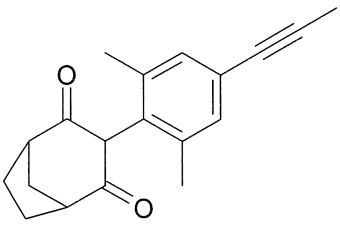
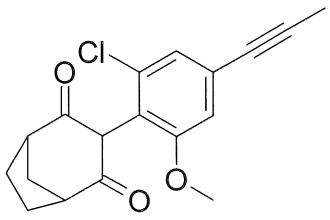
A-13		30	90	70	80	40
Hợp chất tham khảo (So sánh) X-4		0	50	60	40	0
A-20		80	100	100	100	80
B-1		0	70	70	80	10
Hợp chất tham khảo (So sánh) X-6		20	10	20	10	0

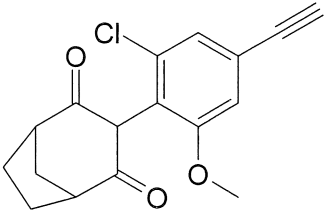
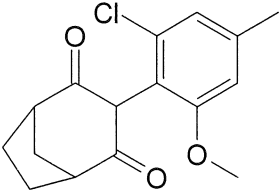
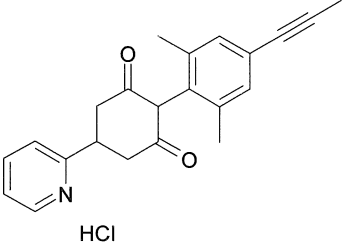
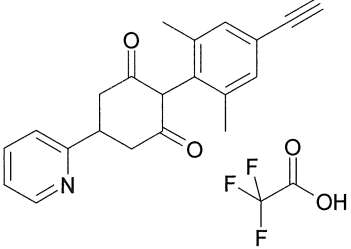
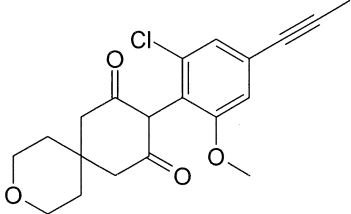
A-22		20	80	60	90	10
B-2		0	70	0	80	0
A-21		80	70	50	80	10
Hợp chất tham khảo (So sánh) X-7		0	20	30	10	0
A-24		0	100	90	100	0
Hợp chất tham khảo (So sánh) X-8		0	80	70	70	0

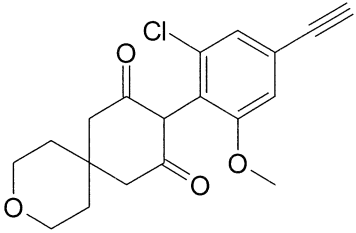
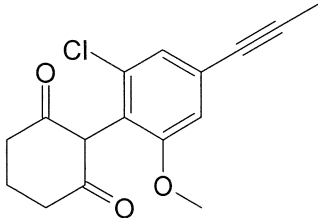
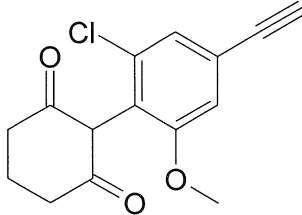
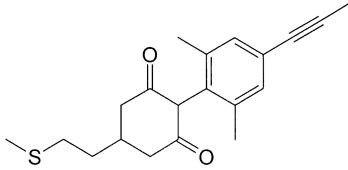
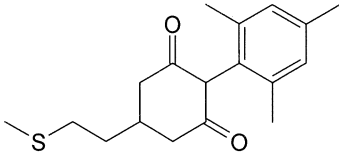
Hợp chất số	Cấu trúc	AMAR E	SETFA	ALOM Y	ECHCG	ABUTH
----------------	----------	-----------	-------	-----------	-------	-------

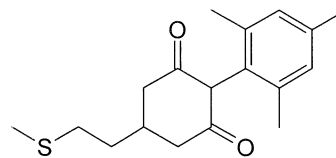
Ghi chú: Các hợp chất tham khảo (so sánh) X-7 () và X-8 () lần lượt được bộc lộ dưới dạng các hợp chất T12 và T18 ở trang 47 của WO 2008/110308 A1 (Syngenta Participations AG).

Bảng B2(D) – Hoạt tính diệt cỏ sau nảy mầm (phần trăm độc tính thực vật) ở tỉ lệ dùng 8 g/ha là như sau:

Hợp chất số	Cấu trúc	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH
A-5		0	30	50	80	0
A-12		0	50	40	90	10

B-3		0	20	0	20	0
Referen ce (Comp- arator) Com- pound X-5		30	20	0	0	0
A-13		0	80	60	80	0
Referen ce (Comp- arator) Com- pound X-4		0	40	40	20	0
A-20		10	90	90	100	50

B-1		0	30	10	20	0
A-22		0	70	10	80	0
B-2		0	10	0	0	0
A-21		30	50	50	80	70
Referen ce (Comp- arator) Com- pound X-7		0	0	0	0	0
Hợp chất số	Cấu trúc	AMARE	SETFA	ALOMY	ECHCG	ABUTH



Ghi chú: Hợp chất tham khảo (so sánh) X-7 () được bộc lộ là hợp chất T12 ở trang 47 của WO 2008/110308 A1 (Syngenta Participations AG).

Ví dụ sinh học 3

Thử nghiệm đối với ví dụ sinh học 3 – Thử nghiệm trong nhà kính về hoạt tính diệt cỏ, nhờ sử dụng các hệ chất bổ trợ khác nhau

Vật liệu và phương pháp

Ứng dụng diệt cỏ: Dùng phun lên lá sau nảy mầm, 200L/ha, thường là một hoặc hai lần lặp đối với cỏ dại (tùy thuộc vào tỉ lệ dùng), và hai lần lặp lại với đậu nành.

Khí hậu: Điều kiện ẩm chuẩn (nhiệt đới), trong nhà kính. Đặc biệt là, điều kiện trong nhà kính là 24 °C / 18 °C ngày/đêm; 16/8 giờ sáng/tối; độ ẩm 65%.

Cây: Ứng dụng diệt cỏ diễn ra ở các giai đoạn sinh trưởng sau đối với cây mà bao gồm *bên cạnh các loại khác* một hoặc nhiều các cây sau (thường là Quá trình dùng diệt cỏ diễn ra trên ít nhất sáu cây sau: DIGSA, ELEIN, SETFA, GLXMA Nikko, và GLXMA TMG133, và BRADC hoặc BRAPP):

Brachiaria decumbens (BRADC) – giai đoạn sinh trưởng (GS) 12 hoặc 13 (hoặc GS 12) – hoặc, nếu BRADC không được sử dụng, thì *Brachiaria platyphylla* (BRAPP) – giai đoạn sinh trưởng 12 hoặc 13

Digitaria sanguinalis (DIGSA) – giai đoạn sinh trưởng 12 hoặc 13

Eleusine indica (ELEIN) – giai đoạn sinh trưởng 12 hoặc 13

Setaria faberi (SETFA) – giai đoạn sinh trưởng 12 hoặc 13

Echinochloa crus-galli (ECHCG) – giai đoạn sinh trưởng 12 hoặc 13

Sorghum halepense (annual) (SORHA) – giai đoạn sinh trưởng 12 hoặc 13

Panicum dichotomiflorum (PANDI) – giai đoạn sinh trưởng 12 hoặc 13

Cây *Glycine max* (GLXMA, đậu nành) “Nikko” – giai đoạn sinh trưởng: Ba lá chết thứ nhất

Cây *Glycine max* (GLXMA, đậu nành) “TMG133” – là Roundup ReadyTM cây đậu nành chịu glyphosat TMG133 (thường được bán bởi hãng Monsanto ở Brazil) – giai đoạn sinh trưởng: Ba lá chết thứ nhất.

Các chế phẩm diệt cỏ được thử nghiệm:

Mỗi hợp chất thử nghiệm được dùng với một trong số các hệ chất bổ trợ sau (tất cả các trị số phần trăm là nồng độ cuối trong hỗn hợp phun chứa nước):

Hệ bổ trợ 1: 0,5% thể tích/thể tích AdigorTM *, 1,0% thể tích/thể tích AMS (amoni sulphat) và 12,5% thể tích/thể tích IPA (rượu isopropyl).

Hệ bổ trợ 2: 0,5% thể tích/thể tích AdigorTM * và 12,5% thể tích/thể tích IPA (rượu isopropyl).

Hệ bổ trợ 3: 0,5% thể tích/thể tích HexamollTM DINCH **, 1,0% thể tích/thể tích AMS (amoni sulphat) và 12,5% thể tích/thể tích IPA (rượu isopropyl).

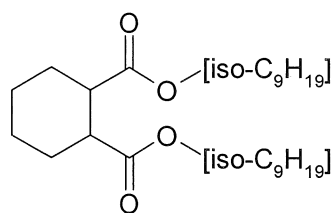
* AdigorTM (hiện bán sẵn ở nhiều nước từ hãng Syngenta) là chế phẩm cô nhũ hóa bao gồm:

(i) rượu được etoxyl hóa, phổ biến là bao gồm rượu bậc cao được etoxyl (ví dụ, etoxylat của rượu trong đó rượu này là rượu nằm trong khoảng C₁₂-C₂₂); và

(ii) hỗn hợp của hydrocacbon nặng thơm, phổ biến là bao gồm (ví dụ, bao gồm 50% hoặc nhiều hơn hydrocacbon nặng thơm của) hỗn hợp của naphtalen mà mỗi trong số đó được thế bằng một hoặc nhiều alkyl trong đó (các) alkyl này có tổng cộng 1-4 nguyên tử cacbon trên mỗi phân tử naphtalen (ví dụ, Solvesso 200 NDTM); và

(iii) khoảng 47% khối lượng và/hoặc 45% khối lượng/thể tích (đối với chế phẩm cô nhũ hóa) của dầu hạt cải dầu metyl hóa (metyl este của dầu hạt cải dầu) (ví dụ, Agnique ME 18 RD-FTM), làm chất bổ trợ.

** HexamollTM DINCHTM là di-isononyl este của axit 1,2-cyclohexan



dicarboxylic (, Đăng ký CAS số 166412-78-8), và thường được bán từ hãng BASF. “Isononyl” trong ngữ cảnh này được hiểu là hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất đồng phân phân nhánh của C₉H₁₉.

Phương pháp:

Hạt cây cỏ, phổ biến là bao gồm *bên cạnh các loại khác* [*Brachiaria decumbens* (BRADC) hoặc *Brachiaria platyphylla* (BRAPP)], *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Eleusine indica* (ELEIN), *Setaria faberi* (SETFA) được gieo trên các khay hạt (máng) chứa đất sét nhiều mùn (pH 7,0, 2,2% chất hữu cơ, “Trough Mix A”); và hạt đậu nành được gieo trong chậu chứa cùng loại đất với 3 cây đậu nành mỗi chậu. Các cây được phun thuốc diệt cỏ thử nghiệm khi chúng đạt các giai đoạn sinh trưởng nêu trên.

Các dung dịch diệt cỏ thử nghiệm được điều chế bằng cách trộn các phân phân ước thích hợp của (các) chất thử nghiệm và hệ hỗ trợ chỉ ra *** ở trên trong nước khử ion để tạo ra nồng độ xử lý mong muốn.

Ứng dụng diệt cỏ được thực hiện dưới dạng phun lên lá, nhờ sử dụng xe phun. Sau Quá trình dùng diệt cỏ, cây được tưới nước hai lần mỗi ngày suốt quá trình thử nghiệm.

Đánh giá bằng mất % thiệt hại diệt cỏ được thực hiện 7 và 14 ngày sau Quá trình dùng diệt cỏ (DAA) (hoặc, trong một số ít trường hợp, 7 và 15 DAA), và kết quả được ghi nhận dưới dạng % thiệt hại diệt cỏ biểu kiến trong đó 0% = không có thiệt hại cho cây và 100% = toàn bộ cây bị chết.

*** Hệ hỗ trợ = AdigorTM hoặc Hexamoll DINCHTM ở 0,5% thể tích, và 12,5% thể tích/thể tích IPA (rượu isopropyl), và trong hầu hết các trường hợp còn có 1,0% thể tích/thể tích AMS (amonit sunphat); tất cả trị số phần trăm là nồng độ cuối trong hỗn hợp phun chứa nước.

Ví dụ sinh học 3 – Hoạt tính sau nảy mầm – Kết quả ở 14 hoặc 15 Ngày sau Quá trình dùng diệt cỏ

Các hợp chất A-5, A-6, A-10, A-12, A-16, A-20, A-21, A-22, A-23 và A-25, là các hợp chất có công thức (I) theo sáng chế, và hợp chất B-1, được kiểm tra trong phương pháp thử nghiệm gần như được mô tả ở trên.

Các hợp chất A-5 và A-10 được thử nghiệm nhờ sử dụng 0,5% thể tích/thể tích AdigorTM + 12,5% thể tích/thể tích hệ thử nghiệm IPA. Các hợp chất A-6, A-12, A-20, A-21, A-22, A-23, A-25 và B-1 được thử nghiệm nhờ sử dụng 0,5% thể tích/thể tích AdigorTM + 1,0% thể tích/thể tích AMS + 12,5% thể tích/thể tích hệ hỗ trợ IPA. Hợp chất A-16 được thử nghiệm nhờ sử dụng 0,5% thể tích/thể tích Hexamol DinchTM + 1,0% thể tích/thể tích AMS + 12,5% thể tích/thể tích hệ hỗ trợ IPA.

Phần trăm thiệt hại do diệt cỏ / kiểm soát cây, ở 14 ngày sau quá trình dùng diệt cỏ (DAA) (hoặc, trong một số ít trường hợp, ở 15 DAA), đối với các hợp chất thử nghiệm và đối với một số cây thử nghiệm, là nằm trong khoảng sau.

Kiểm soát *Brachiaria decumbens* (BRADC) hoặc *Brachiaria platyphylla* (BRAPP), cả hai đều là cỏ dại khí hậu ẩm (mùa ẩm)

Ở 14 hoặc 15 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-12, A-16, A-22 hoặc A-23) cho thấy phần trăm kiểm soát (phần trăm độc tính thực vật trên) *Brachiaria decumbens* (BRADC) nằm trong khoảng từ 80% đến 95%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 14 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-5 hoặc A-10) thể hiện phần trăm kiểm soát *Brachiaria decumbens* (BRADC) nằm trong khoảng từ 65% đến 75%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 15 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-21 hoặc B-1) thể hiện phần trăm kiểm soát *Brachiaria decumbens* (BRADC) nằm trong khoảng từ 50% đến 55%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 14 DAA, Hợp chất A-25 thể hiện phần trăm kiểm soát *Brachiaria decumbens* (BRADC) là 15%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 14 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-6 hoặc A-20) thể hiện phần trăm kiểm soát *Brachiaria platyphylla* (BRAPP) nằm trong khoảng từ 95% đến 100%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Kiểm soát *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), cỏ dại khí hậu ẩm (mùa ẩm)

Ở 14 hoặc 15 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-5, A-6, A-10, A-12, A-16, A-21, A-22 hoặc A-23) cho thấy phần trăm kiểm soát (phần trăm độc tính thực vật trên) *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) nằm trong khoảng từ 85% đến 95%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 14 DAA, Hợp chất A-20 thể hiện phần trăm kiểm soát *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) là 100%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 15 DAA, Hợp chất B-1 thể hiện phần trăm kiểm soát *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) là 85%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 14 DAA, Hợp chất A-25 thể hiện phần trăm kiểm soát *Digitaria sanguinalis* (DIGSA) là 60%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Kiểm soát *Eleusine indica* (ELEIN), cỏ dại khí hậu ẩm (mùa ẩm)

Ở 14 hoặc 15 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-6, A-10, A-12, A-16, A-21, A-22, hoặc A-23) cho thấy phần trăm kiểm soát (phần trăm độc tính thực vật trên) *Eleusine indica* (ELEIN) nằm trong khoảng từ 80% đến 99%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 14 DAA, Hợp chất A-5 thể hiện phần trăm kiểm soát *Eleusine indica* (ELEIN) là 45%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 14 DAA, Hợp chất A-20 thể hiện phần trăm kiểm soát *Eleusine indica* (ELEIN) là 95%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 15 DAA, Hợp chất B-1 thể hiện phần trăm kiểm soát *Eleusine indica* (ELEIN) là 20%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Kiểm soát *Setaria faberi* (SETFA), cỏ dại khí hậu ẩm (mùa ẩm)

Ở 14 hoặc 15 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-5, A-6, A-10, A-12, A-16, A-21, A-22 hoặc A-23) cho thấy phần trăm kiểm soát (phần trăm độc tính thực vật trên) *Setaria faberi* (SETFA) nằm trong khoảng từ 85% đến 95%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 14 DAA, Hợp chất A-20 thể hiện phần trăm kiểm soát *Setaria faberi* (SETFA) là 98%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 15 DAA, Hợp chất B-1 thể hiện phần trăm kiểm soát *Setaria faberi* (SETFA) là 50%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 14 DAA, Hợp chất A-25 thể hiện phần trăm kiểm soát *Setaria faberi* (SETFA) là 40%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Kiểm soát *Echinochloa crus-galli*(ECHCG), cỏ dại khí hậu ẩm (mùa ẩm)

Ở 14 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-5, A-10, A-12 hoặc A-22) thể hiện phần trăm kiểm soát *Echinochloa crus-galli* (ECHCG)nằm trong khoảng từ 95% đến 98%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Ở 14 DAA, Hợp chất A-25 thể hiện phần trăm kiểm soát *Echinochloa crus-galli* (ECHCG)of 45%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Kiểm soát *Sorghum halepense* (quanh năm) (SORHA), cỏ dại khí hậu ẩm (mùa ẩm)

Ở 14 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-5, A-10, A-12, A-22 hoặc A-25) thể hiện phần trăm kiểm soát *Sorghum halepense* (quanh năm) (SORHA)nằm trong khoảng từ 70% đến 99%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Kiểm soát *Panicum dichotomiflorum* (PANDI), cỏ dại khí hậu ẩm (mùa ẩm)

Ở 14 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-5, A-10, A-12, A-22 hoặc A-25) thể hiện phần trăm kiểm soát *Panicum dichotomiflorum* (PANDI)nằm trong khoảng từ 85% đến 99%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 8g/ha.

Độc tính thực vật trên cây *Glycine max* (GLXMA, đậu nành) “Nikko”

Ở 14 hoặc 15 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-6, A-12, A-16, A-22 hoặc A-25) thể hiện phần trăm độc tính thực vật trên cây *Glycine max* (GLXMA, đậu nành) “Nikko” nằm trong khoảng từ 0% đến 30%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 120g/ha.

Ở 14 hoặc 15 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-5, A-10, A-23 hoặc B-1) thể hiện phần trăm độc tính thực vật trên cây *Glycine max* (GLXMA, đậu nành) “Nikko” nằm trong khoảng từ 50% đến 70%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 120g/ha.

Ở 14 hoặc 15 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-20 hoặc A-21) thể hiện phần trăm độc tính thực vật trên cây *Glycine max* (GLXMA, đậu nành) “Nikko” là 85%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 120g/ha.

Độc tính thực vật trên cây *Glycine max* (GLXMA, đậu nành) “TMG133”

Cây *Glycine max* (GLXMA, đậu nành) “TMG133” là Roundup ReadyTM cây đậu nành chịu glyphosat TMG133, và thường được bán bởi hãng Monsanto ở Brazil.

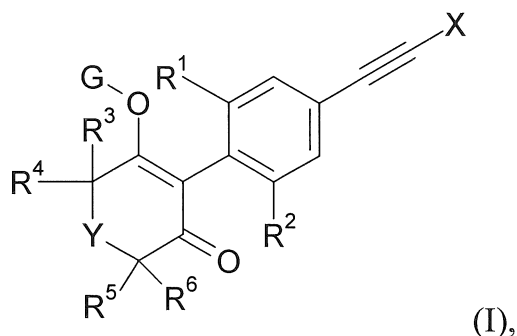
Ở 14 hoặc 15 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-6, A-12, A-16, A-22 hoặc A-25) thể hiện phần trăm độc tính thực vật trên cây *Glycine max* (GLXMA, đậu nành) “TMG133” nằm trong khoảng từ 5% đến 40%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 120g/ha.

Ở 14 hoặc 15 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-5, A-10, A-23 hoặc B-1) thể hiện phần trăm độc tính thực vật trên cây *Glycine max* (GLXMA, đậu nành) “TMG133” nằm trong khoảng từ 50% đến 65%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 120g/ha.

Ở 14 hoặc 15 DAA, một số hợp chất thử nghiệm (Hợp chất A-20 hoặc A-21) thể hiện phần trăm độc tính thực vật trên cây *Glycine max* (GLXMA, đậu nành) “TMG133” là 85%, khi dùng sau nảy mầm ở tỉ lệ dùng là 120g/ha.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất có công thức (I):



trong đó:

X là metyl hoặc clo;

R¹ là metyl hoặc clo;

R² là hydro, metyl, etyl, *n*-propyl, xyclopropyl, vinyl, etynyl, flo, clo, brom, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₂floalkoxy, C₁-C₂alkoxy-C₁-C₃alkoxy-, hoặc C₁floalkoxy-C₁-C₃alkoxy-; và

R³, R⁴, R⁵ và R⁶, độc lập với nhau, là hydro, C₁-C₅alkyl, C₂-C₄alkenyl, C₂-C₄alkynyl, C₁-C₂floalkyl, C₁-C₃alkoxyC₁-C₃alkyl, C₁-C₃alkylthioC₁-C₃alkyl, C₁-C₃alkylsulfinylC₁-C₃alkyl, C₁-C₃alkylsulfonylC₁-C₃alkyl; C₃-C₄xycloalkyl; hoặc heteroxyclyl vòng đơn có 4, 5 hoặc 6 cạnh không được thể có một nguyên tử khác loại trên vòng độc lập được chọn từ oxy, lưu huỳnh và nitơ, và được gắn ở nguyên tử cacbon trên vòng trong heteroxyclyl;

với điều kiện là không nhiều hơn một nhóm R³, R⁴, R⁵ và R⁶ là alkenyl, alkynyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, alkylsulfinylalkyl, alkylsulfonylalkyl, xycloalkyl hoặc heteroxyclyl;

hoặc R³ và R⁴ cùng là -(CH₂)_{n1}- hoặc -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}- và R⁵ và R⁶ như được định nghĩa ở đây, hoặc R⁵ và R⁶ cùng là -(CH₂)_{n1}- hoặc -(CH₂)_{n2}-X¹-(CH₂)_{n3}- và R³ và R⁴ như được định nghĩa ở đây;

trong đó X^1 là O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₂alkyl), N(C₁-C₂alkoxy), C(H)(C₁-C₂alkyl), C(C₁-C₂alkyl)₂ hoặc C(H)(C₁-C₂alkoxy);

n_1 là 2, 3, 4 hoặc 5; và

n_2 và n_3 độc lập là 1, 2 hoặc 3 với điều kiện là $n_2 + n_3$ là 2, 3 hoặc 4;

hoặc R^4 và R^5 cùng là $-(CH_2)_{n_4}-$ hoặc $-(CH_2)_{n_5}-C(R^{7a})(R^{7b})-(CH_2)_{n_6}-$ hoặc $-C(R^{7c})=C(R^{7d})-$;

trong đó R^{7a} là C₁-C₂alkyl hoặc C₁-C₂alkoxy; và R^{7b} là hydro hoặc C₁-C₂alkyl với điều kiện là R^{7b} là hydro khi R^{7a} là C₁-C₂alkoxy;

n_4 là 1, 2 hoặc 3; và

n_5 và n_6 độc lập là 0, 1 hoặc 2 với điều kiện là $n_5 + n_6$ là 0, 1 hoặc 2;

và R^{7c} và R^{7d} độc lập là hydro hoặc C₁-C₂alkyl; và

Y là O, S, S(O), S(O)₂, N(C₁-C₂alkyl), N(C₁-C₂alkoxy), C(O), CR⁸R⁹ hoặc -CR¹⁰R¹¹CR¹²R¹³-; và

R^8 và R^9 độc lập với nhau, là:

hydro, C₁-C₆alkyl, C₂-C₄alkenyl, C₂-C₄alkynyl, C₁-C₂floalkyl, C₁-C₃alkoxyC₁-C₃alkyl, C₁-C₃alkylthioC₁-C₃alkyl, C₁-C₃alkylsulfinylC₁-C₃alkyl, hoặc C₁-C₃alkylsulfonylC₁-C₃alkyl;

C₃-C₆xycloalkyl hoặc C₃-C₆xycloalkyl được thế bằng một hoặc hai phần tử thế mà độc lập là C₁-C₃alkyl hoặc C₁-C₂floalkyl; và trong đó một gốc CH₂ trên vòng của C₄-C₆xycloalkyl tùy ý được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₃alkyl), N(C₁-C₂floalkyl), N[C(O)C₁-C₃alkyl], N[C(O)C₁-C₂floalkyl] hoặc N(C₁-C₂alkoxy);

C₃-C₆xycloalkyl được thế bằng một phần tử thế là C₁-C₃alkoxy và còn tùy ý được thế bằng C₁-C₂alkyl;

C₅-C₆xycloalkenyl hoặc C₅-C₆xycloalkenyl được thế bằng một hoặc hai phần tử thế C₁-C₃alkyl;

C₃-C₆xycloalkylC₁-C₂alkyl- hoặc C₃-C₆xycloalkylC₁-C₂alkyl- được thế bằng một hoặc hai phần tử thế trên vòng mà độc lập là C₁-C₃alkyl hoặc C₁-C₂floalkyl; và trong đó một gốc CH₂ trên vòng của C₄-C₆xycloalkylC₁-C₂alkyl- tùy ý được thay thế bằng

nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₂alkyl), N(C₁-C₂floalkyl), N[C(O)C₁-C₃alkyl], N[C(O)C₁-C₂floalkyl] hoặc N(C₁-C₂alkoxy);

C₃-C₆xycloalkylC₁-C₂alkyl- được thế bằng một phần tử thế trên vòng là C₁-C₃alkoxy và còn tùy ý được thế bằng một phần tử thế trên vòng là C₁-C₂alkyl; hoặc

Het hoặc Het-CH₂-, trong đó Het là heteroaryl, được gắn ở cacbon trên vòng, mà tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3 phần tử thế ở cacbon trên vòng độc lập là C₁-C₃alkyl, C₁-C₂floalkyl, C₁-C₃alkyl-C(O)-, C₁-C₂floalkyl-C(O)-, hydroxy (bao gồm chất hỗ biến oxo bất kỳ), C₂-C₃alkenyl, C₂-C₃alkynyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₂floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro, với điều kiện là halogen không phải flo, alkoxy hoặc floalkoxy bất kỳ không được thế ở cacbon trên vòng bất kỳ liên kết trực tiếp với nitơ trên vòng của heteroaryl; và/hoặc, trong trường hợp của vòng heteroaryl 5 cạnh chứa nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng C=N, heteroaryl này tùy ý được thế trên nguyên tử nitơ trên vòng không tham gia vào liên kết đôi trên vòng C=N bởi một phần tử thế C₁-C₃alkyl, C₁-C₂floalkyl, C₁-C₃alkyl-C(O)-, C₁-C₂floalkyl-C(O)- hoặc C₁-C₂alkyl-S(O)₂-;

với điều kiện là không nhiều hơn một nhóm R⁸ và R⁹ là xycloalkyl tùy ý được thế; xycloalkyl tùy ý được thế trong đó một gốc CH₂ trên vòng được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₃alkyl), N(C₁-C₂floalkyl), N[C(O)C₁-C₃alkyl], N[C(O)C₁-C₂floalkyl] hoặc N(C₁-C₂alkoxy); xycloalkenyl tùy ý được thế; xycloalkyl-alkyl- tùy ý được thế; xycloalkyl-alkyl- tùy ý được thế trong đó một gốc CH₂ trên vòng được thay thế bằng nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh hoặc bằng gốc S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₃alkyl), N(C₁-C₂floalkyl), N[C(O)C₁-C₃alkyl], N[C(O)C₁-C₂floalkyl] hoặc N(C₁-C₂alkoxy); hoặc Het hoặc Het-CH₂-;

hoặc R⁸ là hydro hoặc C₁-C₂alkyl, và R⁹ là C₁-C₂alkoxy;

hoặc R⁸ và R⁹ cùng là -(CH₂)_{n7}- hoặc -(CH₂)_{n8}-X²-(CH₂)_{n9}-;

trong đó X² là O, S, S(O), S(O)₂, NH, N(C₁-C₃alkyl), N(C₁-C₂floalkyl), N[C(O)C₁-C₃alkyl], N[C(O)C₁-C₂floalkyl], N(C₁-C₂alkoxy), C(H)(C₁-C₃alkyl), C(C₁-C₂alkyl)₂ hoặc C(H)(C₁-C₃alkoxy);

n7 là 2, 3, 4, 5 hoặc 6; và

n8 và n9 độc lập là 0, 1, 2 hoặc 3 với điều kiện là n8 + n9 là 2, 3, 4 hoặc 5; và

R^{10} , R^{11} , R^{12} và R^{13} độc lập với nhau là hydro hoặc C_1 - C_4 alkyl với điều kiện là không nhiều hơn một nhóm R^{10} , R^{11} , R^{12} và R^{13} là C_3 - C_4 alkyl; và

và trong đó:

G là hydro; kim loại được chấp nhận dùng trong nông nghiệp, hoặc nhóm sulfoni hoặc amoni được chấp nhận dùng trong nông nghiệp; hoặc

G là $-C(X^a)-R^a$, $-C(X^b)-X^c-R^b$, $-C(X^d)-N(R^c)-R^d$, $-SO_2-R^e$, $-P(X^e)(R^f)-R^g$, $-CH_2-X^f-R^h$; hoặc phenyl- CH_2- hoặc phenyl- $CH(C_1-C_2alkyl)-$ (ở mỗi nhóm này phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_2 alkyl, C_1 floalkyl, C_1 - C_2 alkoxy, C_1 floalkoxy, flo, clo, brom, xyano hoặc nitro), hoặc heteroaryl- CH_2- hoặc heteroaryl- $CH(C_1-C_2alkyl)-$ (ở mỗi nhóm này heteroaryl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_2 alkyl, C_1 floalkyl, C_1 - C_2 alkoxy, C_1 floalkoxy, flo, clo, brom, xyano hoặc nitro), hoặc phenyl- $C(O)-CH_2-$ (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_2 alkyl, C_1 floalkyl, C_1 - C_2 alkoxy, C_1 floalkoxy, flo, clo, brom, xyano hoặc nitro); hoặc C_1 - C_6 alkoxy- $C(O)-CH_2-$, C_1 - C_6 alkoxy- $C(O)-CH=CH-$, C_2 - C_7 alken-1-yl- CH_2- , C_2 - C_7 alken-1-yl- $CH(C_1-C_2alkyl)-$, C_2 - C_4 floalken-1-yl- CH_2- , C_2 - C_7 alkyn-1-yl- CH_2- , hoặc C_2 - C_7 alkyn-1-yl- $CH(C_1-C_2alkyl)-$;

trong đó X^a , X^b , X^c , X^d , X^e và X^f độc lập với nhau là oxy hoặc lưu huỳnh; và trong đó:

R^a là H, C_1 - C_{21} alkyl, C_2 - C_{21} alkenyl, C_2 - C_{18} alkynyl, C_1 - C_{10} floalkyl, C_1 - C_{10} xyanoalkyl, C_1 - C_{10} nitroalkyl, C_1 - C_{10} aminoalkyl, C_1 - C_5 alkylamino(C_1 - C_5)alkyl, C_2 - C_8 dialkylamino(C_1 - C_5)alkyl, C_3 - C_7 xycloalkyl(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkoxy(C_1 - C_5)alkyl, C_3 - C_5 alkenyloxy(C_1 - C_5)alkyl, C_3 - C_5 alkynyloxy (C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylthio(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylsulfinyl(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylsulfonyl(C_1 - C_5)alkyl, C_2 - C_8 alkylidenaminoxy(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylcacybonyl(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkoxycacybonyl(C_1 - C_5)alkyl, aminocacybonyl(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylaminocacybonyl(C_1 - C_5)alkyl, C_2 - C_8 dialkylaminocacybonyl(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylcacybonylamino(C_1 - C_5)alkyl, N -(C_1 - C_5)alkylcacybonyl- N -(C_1 - C_5)alkylamino(C_1 - C_5)alkyl, C_3 - C_6 trialkylsilyl(C_1 - C_5)alkyl, phenyl(C_1 - C_5)alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 floalkyl, C_1 - C_3 alkoxy, C_1 - C_3 floalkoxy, C_1 - C_3 alkylthio, C_1 - C_3 alkylsulfinyl, C_1 - C_3 alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), heteroaryl(C_1 - C_5)alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế

bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), C₂-C₅floalkenyl, C₃-C₈xycloalkyl; phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; hoặc heteroaryl hoặc heteroaryl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃ alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro;

R^b là C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₈alkenyl, C₃-C₁₈alkynyl, C₂-C₁₀floalkyl, C₁-C₁₀xyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₂-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₇xycloalkyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkenyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkynyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylthio(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfinyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈alkylidenaminoxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxycacybonyl(C₁-C₅)alkyl, aminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylaminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylaminocacybonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacybonylamino(C₁-C₅)alkyl, *N*-(C₁-C₅)alkylcacybonyl-*N*-(C₁-C₅)alkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₆trialkylsilyl(C₁-C₅)alkyl, phenyl(C₁-C₅)alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), heteroarylC₁-C₅alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkyl-thio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), C₃-C₅floalkenyl, C₃-C₈xycloalkyl; phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; hoặc heteroaryl hoặc heteroaryl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃ alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; và

mỗi R^c và R^d độc lập với nhau là hydro, C₁-C₁₀alkyl, C₃-C₁₀alkenyl, C₃-C₁₀alkynyl, C₂-C₁₀floalkyl, C₁-C₁₀xyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₁-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylamino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₇xycloalkyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkenyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkynyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylthio(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfinyl(C₁-

C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfonyl(C₁-C₅alkyl, C₂-C₈alkylidenaminoxy(C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcacybonyl(C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxycacybonyl(C₁-C₅alkyl, aminocacybonyl(C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylaminocacybonyl(C₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylaminocacybonyl(C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcacybonylamino(C₁-C₅alkyl, N-(C₁-C₅alkylcacybonyl-N-(C₂-C₅alkylaminoalkyl, C₃-C₆trialkylsilyl(C₁-C₅alkyl, phenyl(C₁-C₅alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), heteroaryl(C₁-C₅alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), C₂-C₅floalkenyl, C₃-C₈xycloalkyl; phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; heteroaryl hoặc heteroaryl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; heteroarylamino hoặc heteroarylamino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; diheteroarylamino hoặc diheteroarylamino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; phenylamino hoặc phenylamino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc bằng nitro; diphenylamino hoặc diphenylamino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; hoặc C₃-C₇xycloalkylamino, di(C₃-C₇xycloalkyl)amino hoặc C₃-C₇xycloalkoxy;

hoặc R^c và R^d, cùng với nitơ mà chúng liên kết, để tạo ra vòng 4, 5, 6 hoặc 7 cạnh không được thế, tùy ý chứa một nguyên tử khác loại được chọn từ O hoặc S; và

R^e là C₁-C₁₀alkyl, C₂-C₁₀alkenyl, C₂-C₁₀alkynyl, C₁-C₁₀floalkyl, C₁-C₁₀xyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₁-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkylamino(C₁-C₅alkyl, C₂-C₈dialkylamino(C₁-C₅alkyl, C₃-C₇xycloalkyl(C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkoxy(C₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkenyloxy(C₁-C₅alkyl, C₃-C₅alkynyloxy(C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylthio(C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfinyl(C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylsulfonyl(C₁-C₅alkyl, C₂-C₈alkylidenaminoxy(C₁-C₅alkyl, C₁-C₅alkylcacybonyl(C₁-C₅alkyl, C₁-

C_5 alkoxycarbonyl(C_1 - C_5)alkyl, aminocarbonyl(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylaminocarbonyl(C_1 - C_5)alkyl, C_2 - C_8 dialkylaminocarbonyl(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonylamino(C_1 - C_5)alkyl, N -(C_1 - C_5)alkylcarbonyl- N -(C_1 - C_5)alkylamino(C_1 - C_5)alkyl, C_3 - C_6 trialkylsilyl(C_1 - C_5)alkyl, phenyl(C_1 - C_5)alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 floalkyl, C_1 - C_3 alkoxy, C_1 - C_3 floalkoxy, C_1 - C_3 alkylthio, C_1 - C_3 alkylsulfinyl, C_1 - C_3 alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), heteroaryl(C_1 - C_5)alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 floalkyl, C_1 - C_3 alkoxy, C_1 - C_3 floalkoxy, C_1 - C_3 alkylthio, C_1 - C_3 alkylsulfinyl, C_1 - C_3 alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), C_2 - C_5 floalkenyl, C_3 - C_8 xycloalkyl; phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 floalkyl, C_1 - C_3 alkoxy, C_1 - C_3 floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; heteroaryl hoặc heteroaryl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 floalkyl, C_1 - C_3 alkoxy, C_1 - C_3 floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; heteroaryl amino hoặc heteroaryl amino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 floalkyl, C_1 - C_3 alkoxy, C_1 - C_3 floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; diheteroaryl amino hoặc diheteroaryl amino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 floalkyl, C_1 - C_3 alkoxy, C_1 - C_3 floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; phenyl amino hoặc phenyl amino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 floalkyl, C_1 - C_3 alkoxy, C_1 - C_3 floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; diphenyl amino hoặc diphenyl amino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C_1 - C_3 alkyl, C_1 - C_3 floalkyl, C_1 - C_3 alkoxy, C_1 - C_3 floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; hoặc C_3 - C_7 xycloalkyl amino, di(C_3 - C_7 xycloalkyl)amino, C_3 - C_7 xycloalkoxy, C_1 - C_{10} alkoxy, C_1 - C_{10} floalkoxy, C_1 - C_5 alkyl amino hoặc di(C_1 - C_4 alkyl)amino;

mỗi R^f và R^g độc lập với nhau là C_1 - C_{10} alkyl, C_2 - C_{10} alkenyl, C_2 - C_{10} alkynyl, C_1 - C_{10} alkoxy, C_1 - C_{10} floalkyl, C_1 - C_{10} xyanoalkyl, C_1 - C_{10} nitroalkyl, C_1 - C_{10} aminoalkyl, C_1 - C_5 alkyl amino(C_1 - C_5)alkyl, C_2 - C_8 dialkyl amino(C_1 - C_5)alkyl, C_3 - C_7 xycloalkyl(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkoxy(C_1 - C_5)alkyl, C_3 - C_5 alkenyloxy(C_1 - C_5)alkyl, C_3 - C_5 alkynyloxy(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylthio(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylsulfinyl(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylsulfonyl(C_1 - C_5)alkyl, C_2 - C_8 alkylidenaminoxy(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonyl(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkoxycarbonyl(C_1 - C_5)alkyl, aminocarbonyl(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylaminocarbonyl(C_1 - C_5)alkyl, C_2 - C_8 dialkylaminocarbonyl(C_1 - C_5)alkyl, C_1 - C_5 alkylcarbonylamino(C_1 - C_5)alkyl, N -(C_1 - C_5)alkylcarbonyl- N -(C_2 -

C₅)alkylaminoalkyl, C₃-C₆trialkylsilyl(C₁-C₅)alkyl, phenyl(C₁-C₅)alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), heteroaryl(C₁-C₅)alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl, halogen, xyano, hoặc nitro), C₂-C₅floalkenyl, C₃-C₈xycloalkyl; phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; heteroaryl hoặc heteroaryl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; heteroaryl amino hoặc heteroaryl amino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; diheteroaryl amino hoặc diheteroaryl amino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; phenyl amino hoặc phenyl amino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; diphenyl amino hoặc diphenyl amino được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; hoặc C₃-C₇xycloalkyl amino, di(C₃-C₇xycloalkyl)amino, C₃-C₇xycloalkoxy, C₁-C₁₀floalkoxy, C₁-C₅alkyl amino hoặc di(C₁-C₄alkyl)amino; hoặc benzyloxy hoặc phenoxy, trong đó các nhóm benzyl và phenyl lần lượt tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; và

R^h là C₁-C₁₀alkyl, C₃-C₁₀alkenyl, C₃-C₁₀alkynyl, C₁-C₁₀floalkyl, C₁-C₁₀xyanoalkyl, C₁-C₁₀nitroalkyl, C₂-C₁₀aminoalkyl, C₁-C₅alkyl amino(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkyl amino(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₇xycloalkyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkenyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₃-C₅alkynyloxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylthio(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfinyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylsulfonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈alkylidenaminoxy(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacbonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkoxycacbonyl(C₁-C₅)alkyl, aminocacbonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylaminocacbonyl(C₁-C₅)alkyl, C₂-C₈dialkylaminocacbonyl(C₁-C₅)alkyl, C₁-C₅alkylcacbonylamino(C₁-C₅)alkyl, N-(C₁-C₅)alkylcacbonyl-N-(C₁-C₅)alkyl amino(C₁-

C₅)alkyl, C₃-C₆trialkylsilyl(C₁-C₅)alkyl, phenyl(C₁-C₅)alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃ alkylsulfonyl, halogen, xyano hoặc nitro), heteroaryl(C₁-C₅)alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃ alkylsulfonyl, halogen, xyano hoặc nitro), phenoxy(C₁-C₅)alkyl (trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃ alkylsulfonyl, halogen, xyano hoặc nitro), heteroaryloxy(C₁-C₅)alkyl (trong đó heteroaryl này tùy ý được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, C₁-C₃alkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃ alkylsulfonyl, halogen, xyano hoặc nitro), C₃-C₅floalkenyl, C₃-C₈xycloalkyl; phenyl hoặc phenyl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; hoặc heteroaryl hoặc heteroaryl được thế bằng 1, 2 hoặc 3, một cách độc lập, C₁-C₃alkyl, C₁-C₃floalkyl, C₁-C₃alkoxy, C₁-C₃floalkoxy, halogen, xyano hoặc nitro; C₁-C₆alkyl-C(O)-; hoặc phenyl-C(O)- trong đó phenyl tùy ý được thế bằng 1 hoặc 2, một cách độc lập, C₁-C₂alkyl, C₁floalkyl, C₁-C₂alkoxy, C₁floalkoxy, flo, clo, brom, xyano hoặc nitro;

trong đó "heteroaryl" nghĩa là hệ vòng thơm chứa ít nhất một nguyên tử khác loại trên vòng và gồm có một vòng hoặc hai vòng ngưng tụ;

và trong đó hợp chất có công thức (I) tùy ý có mặt (ví dụ, nếu có thể về mặt hóa học) dưới dạng muối nông hóa dụng của nó.

2. Hợp chất theo điểm 1, trong đó G là hydro; kim loại được chấp nhận dùng trong nông nghiệp, hoặc nhóm sulfoni hoặc amoni được chấp nhận dùng trong nông nghiệp; hoặc G là -C(X^a)-R^a hoặc -C(X^b)-X^c-R^b, trong đó X^a, R^a, X^b, X^c và R^b như được định nghĩa ở đây.

3. Hợp chất theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó X là metyl.

4. Hợp chất theo điểm 1, 2 hoặc 3, trong đó R¹ là clo.

5. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó R² là metyl hoặc metoxy.

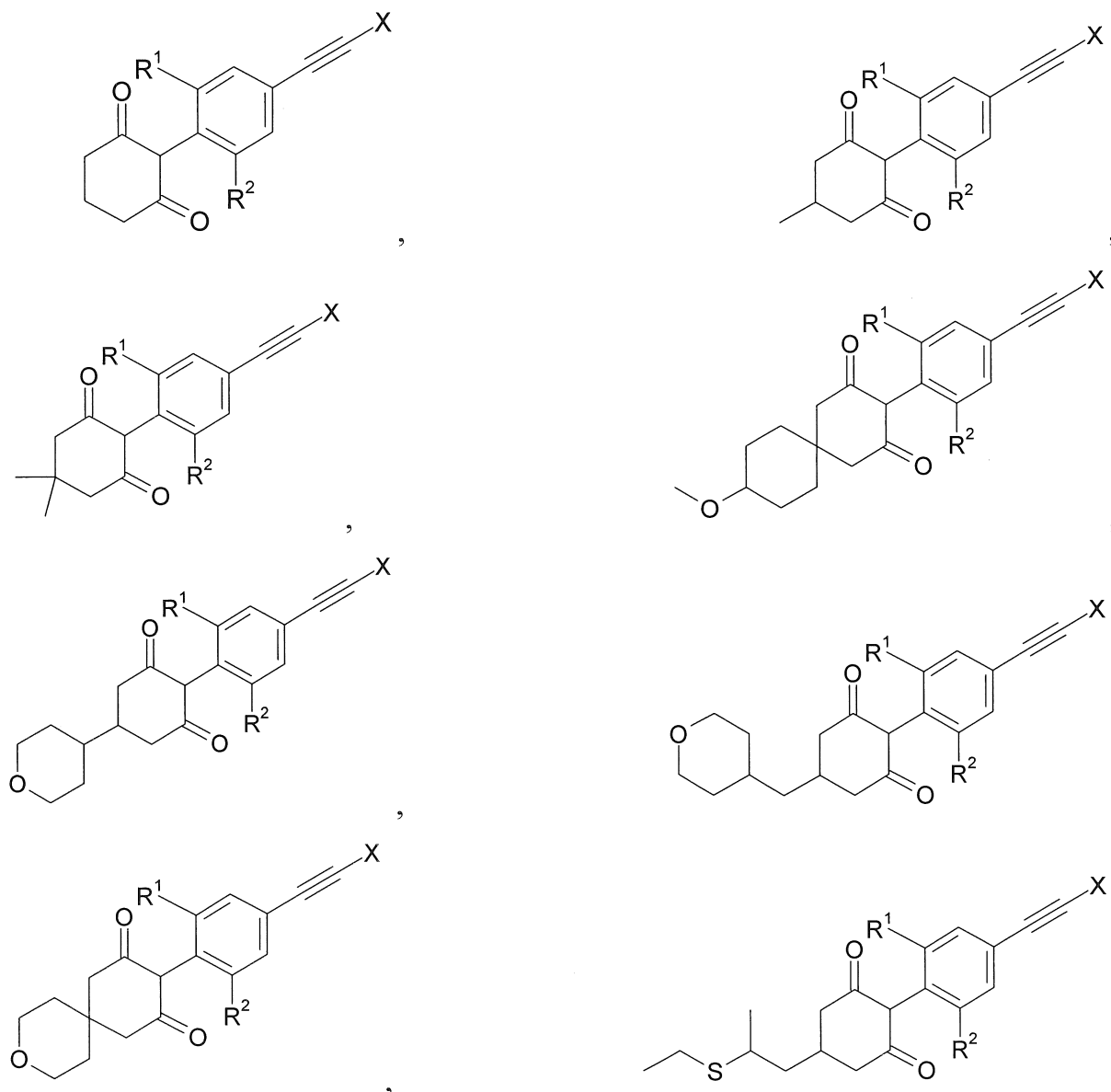
6. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, 2, 3, 4 hoặc 5, trong đó: R^1 là clo, và R^2 là metoxy.

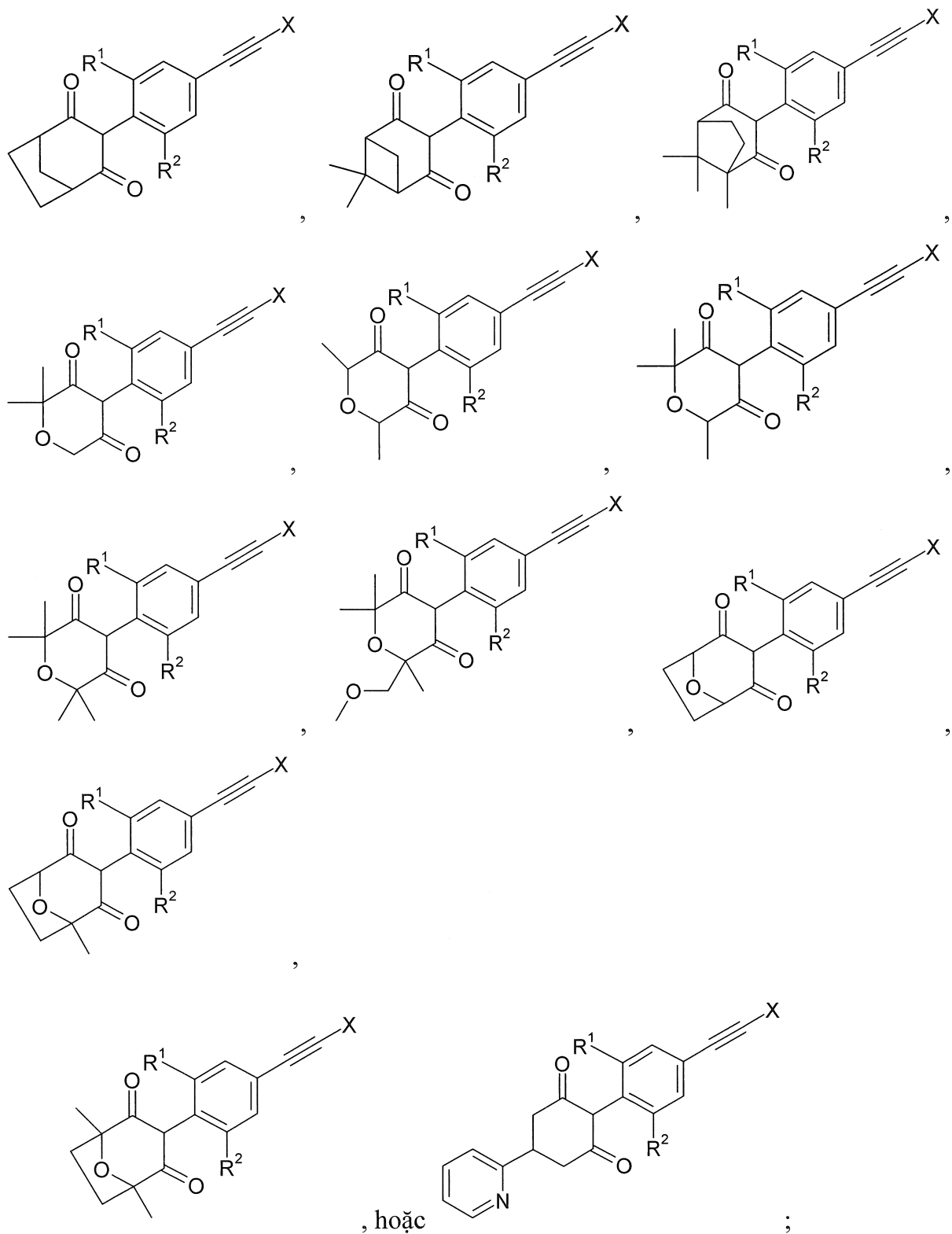
7. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó R^3 , R^4 , R^5 và R^6 , độc lập với nhau, là hydro hoặc C_1 - C_2 alkyl;

hoặc R^4 và R^5 đều là $-(CH_2)_{n4}-$ trong đó n_4 là 2 hoặc 3.

8. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó Y là CR^8R^9 .

9. Hợp chất theo điểm 1, trong đó hợp chất có công thức (I) là hợp chất trong số các loại sau, được mô tả và minh họa dưới đây, tùy ý có mặt dưới dạng muối nông hoá dụng của nó:





trong đó:

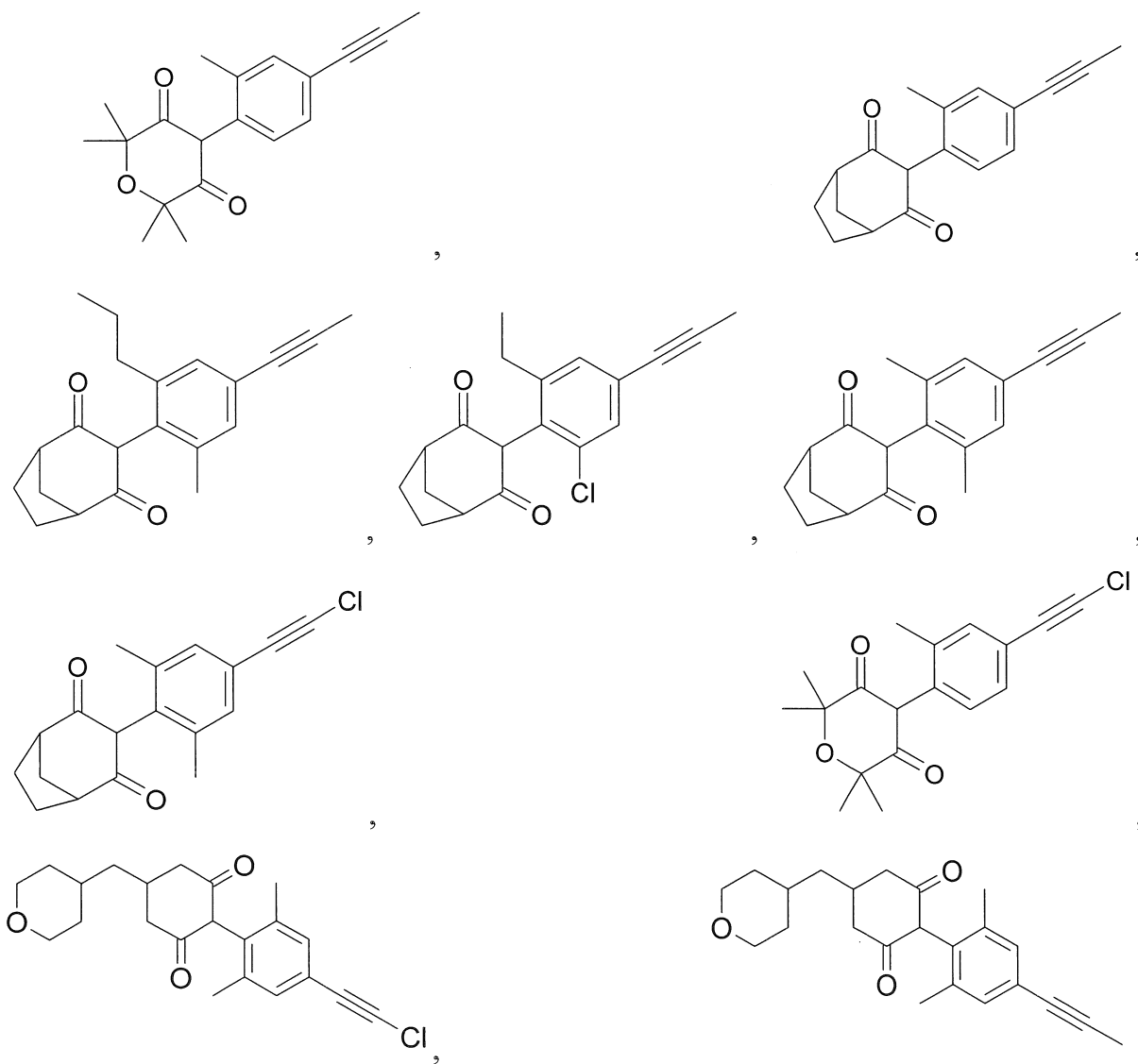
R¹ là methyl, X là methyl, và R² là hydro, methyl, clo, metoxy, etynyl, etyl, vinyl, 2-metoxymetoxi hoặc etoxi; hoặc

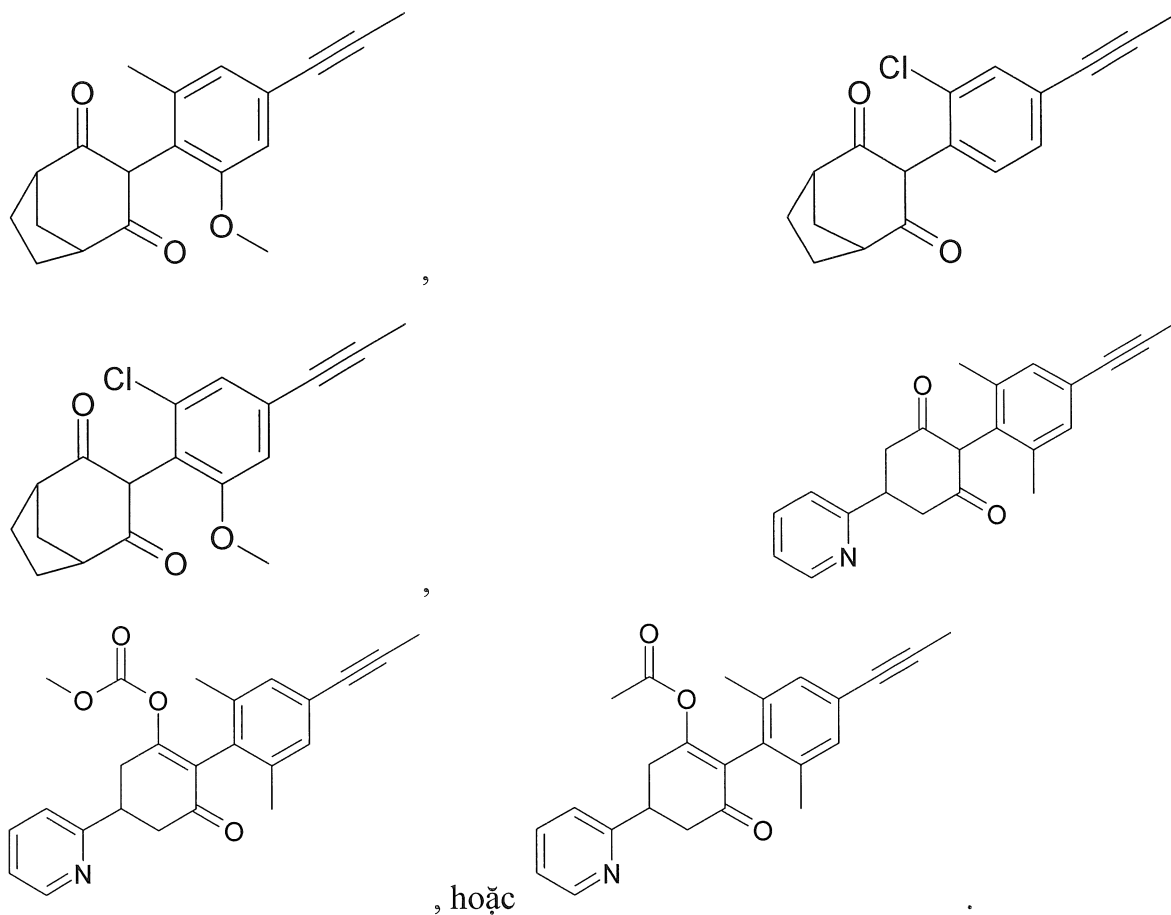
R^1 là clo, X là metyl, và R^2 là hydro, clo, metoxy, etynyl, etyl, vinyl, 2-metoxietoxy hoặc etoxy; hoặc

R^1 là metyl, X là clo, và R^2 là hydro, metyl, clo, metoxy, etynyl, etyl, vinyl, 2-metoxietoxy hoặc etoxy; hoặc

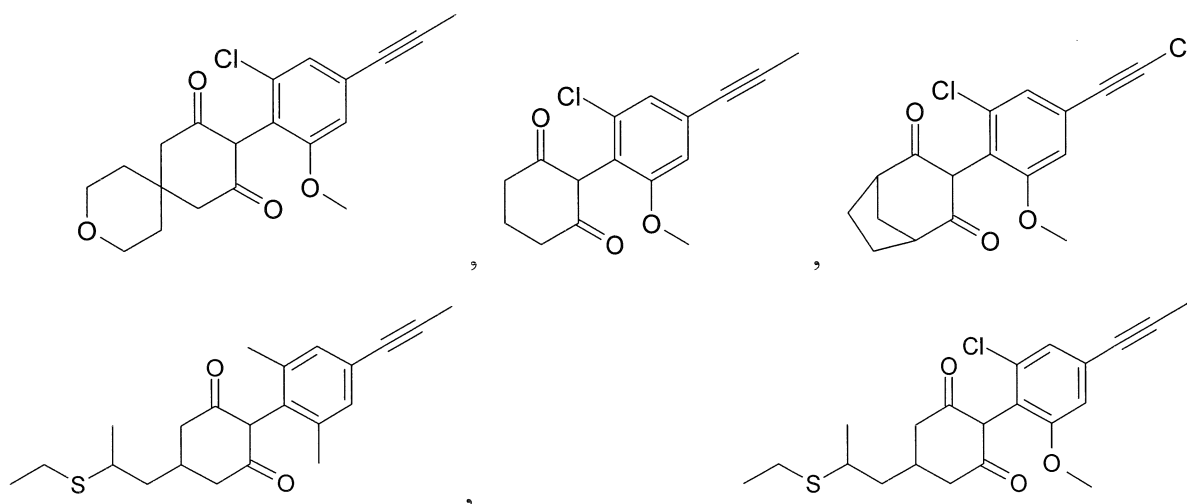
R^1 là clo, X là clo, và R^2 là hydro, clo, metoxy, etynyl, etyl, vinyl, 2-metoxietoxy hoặc etoxy.

10. Hợp chất theo điểm 1 trong đó, hợp chất này là hợp chất A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11, A-12, A-13, A-14 hoặc A-15, như được minh hoạ bên dưới, tuy ý có mặt dưới dạng muối nông hoá dụng của nó:





11. Hợp chất theo điểm 1 trong đó hợp chất này là hợp chất A-20, A-22, A-25, A-27, A-28, A-30, A-31, A-32, A-33, A-34, A-35, A-36, A-37, A-38, A-39, A-40 hoặc A-41, như được minh họa bên dưới, tùy ý có mặt dưới dạng muối nông hoá dụng của nó:



14. Phương pháp kiểm soát cỏ dại trong vụ mùa của cây trồng hữu ích, bao gồm bước dùng hợp chất có công thức (I), như được xác định theo điểm bất kỳ trong số các điểm

1 đến 11, hoặc chế phẩm diệt cỏ chứa hợp chất này, cho cây trồng hoặc vùng trồng chúng.