



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8400732**

Nederland

⑬ NL

-
- ⑤④ **N-pyridylpyrazoolderivaten, werkwijze voor het bereiden daarvan, deze derivaten bevattende herbicidepreparaten en werkwijze voor het bestrijden van onkruid daarmee.**
- ⑤① Int.Cl.: C07D 401/04, C07D 521/00, A01N 43/50.
- ⑦① Aanvrager: May & Baker Limited te Dagenham, Groot-Brittannië.
- ⑦④ Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8400732.
- ②② Ingediend 7 maart 1984.
- ③② Voorrang vanaf 9 maart 1983, 11 januari 1984.
- ③③ Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).
- ③① Nummers van de voorrangsaanvragen: 8306465 , 8400690 .
- ⑥② - -

-
- ④③ Ter inzage gelegd 1 oktober 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N-Pyridylpyrazoolderivaten, werkwijze voor het bereiden daarvan, deze derivaten bevattende herbicidepreparaten en werkwijze voor het bestrijden van onkruid daarmee.

De uitvinding heeft betrekking op N-pyridylpyrazool-derivaten, een werkwijze voor het bereiden daarvan, deze derivaten bevattende herbicidepreparaten en een methode voor het bestrijden van onkruid daarmee.

- 5 De uitvinding verschaft nieuwe N-pyridylpyrazool-derivaten met de formule I op het formuleblad waarin R^1 (i) een waterstofatoom, (ii) een $R^4C(=O)$ -groep waarin R^4 een waterstofatoom, rechte of vertakte alkylgroep met 1 - 7 koolstofatomen, rechte of vertakte alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen of rechte of vertakte alkenyloxygroep met 3 of 4 koolstofatomen voorstelt waarbij de alkyl- en alkoxygroepen R^4 al dan niet gesubstitueerd kunnen zijn door een rechte of vertakte alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen, rechte of vertakte alkoxycarbonylgroep met 2 - 8 koolstofatomen of door een of meer halogeenatomen zoals chlooratomen, R^4 een al dan niet door een methyl- of ethylgroep gesubstitueerde cycloalkylgroep met 3 - 6 koolstofatomen voorstelt, of R^4 een fenoxylgroep voorstelt, (iii) een groep R^5 waarin R^5 een rechte of vertakte alkylgroep met 1 - 8 en bij voorkeur 1 - 4 koolstofatomen of een rechte of vertakte alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 8 en bij voorkeur 2 - 4 koolstofatomen voorstelt waarbij de alkyl-, alkenyl- en alkynylgroepen R^5 al dan niet gesubstitueerd kunnen zijn door een cyanogroep, hydroxygroep, rechte of vertakte alkoxygroep met 1 - 6 koolstofatomen, carboxygroep, rechte of vertakte alkoxycarbonylgroep met 2 - 9 koolstofatomen, aminocarbonylgroep al dan niet gesubstitueerd door een of twee rechte of vertakte alkylgroepen met 1 - 8 koolstofatomen waarbij in het geval van twee alkylsubstituen-

8400732

ten deze gelijk of verschillend kunnen zijn, of gesubstitueerd door een of twee rechte of vertakte alkenyl- of alkynylgroepen met 2 - 8 koolstofatomen waarbij in het geval van twee alkenyl- of twee alkynylgroepen deze gelijk of verschillend kunnen zijn, alkoxyaminocarbonylgroep met in de rechte of vertakte alkoxyrest 1 - 8 koolstofatomen, alkaansulfonamido-carbonylgroep met in de rechte of vertakte alkaanrest 1 - 8 koolstofatomen, een $-C(=O)Het$ -groep waarin Het een verzadigde, stikstof bevattende heterocyclische groep met 3 - 7 ring-atomen met inbegrip van tot twee extra heteroatomen bestaande uit zuurstof, stikstof en/of zwavel, en met de $-C(=O)$ -rest in de $-C(=O)Het$ groep verbonden via het stikstofatoom, of een of meer halogeenatomen zoals chlooratomen voorstelt, of R^5 een cycloalkylgroep met 3 - 6 koolstofatomen en al dan niet gesubstitueerd door een of meer rechte of vertakte lage alkylgroepen met 1 - 4 koolstofatomen bijvoorbeeld een methyl- of ethylgroep voorstelt,

R^2 (i) wanneer R^1 een waterstofatoom voorstelt, een waterstofatoom, (ii) wanneer R^1 een $R^4C(=O)$ -groep waarin R^4 voornoemde betekenis heeft een waterstofatoom of een $R^4C(=O)$ -groep waarin R^4 voornoemde betekenis heeft, (iii) wanneer R^1 een groep R^5 waarin R^5 voornoemde betekenis heeft voorstelt een waterstofatoom of een groep R^5 waarin R^5 voornoemde betekenis heeft voorstelt, of R^1 en R^2 samen een groep $-CO-(CR^aR^b)_m-CO-$ vormen waarin R^a en R^b , die gelijk of verschillend kunnen zijn, elk een waterstofatoom of een rechte of vertakte alkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen voorstellen en m 2 of 3 is, of R^1 en R^2 samen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een groep vormen met de formule II waarin R^c , R^d , R^e , R^f , R^g en R^h , die gelijk of verschillend kunnen zijn, elk een waterstofatoom of rechte of vertakte alkylgroep met 1 - 6 koolstofatomen voorstellen en n 0, 1 of 2 is en waarbij wanneer n 1 of 2 is R^c en R^d in de resten $-\overline{[R^c]C(-R^d)}_1-$ en $\overline{[R^c]C(-R^d)}_2$ in de groep met de formule II gelijk of verschillend kunnen zijn, of R^1 een alkylthiogroep met in de

8400732

rechte of vertakte alkylrest 1 - 4 koolstofatomen en R^2 een waterstofatoom voorstellen, of R^1 en R^2 samen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een groep vormen met de formule XXXII waarin R^P een rechte of vertakte alkoxygroep met 1 - 4

5 koolstofatomen of een aminogroep gesubstitueerd door een of twee rechte of vertakte alkylgroepen met elk 1 - 4 koolstofatomen waarbij in het geval van twee alkylsubstituenten deze gelijk of verschillend kunnen zijn, voorstelt en R^q een waterstofatoom of rechte of vertakte alkylgroep met 1 - 4

10 koolstofatomen voorstelt, en

R^3 een groep voorstelt met de formule III waarin R^6 een chlooratoom voorstelt, en, wanneer R^5 een alkyl-, alkenyl- of alkynylgroep gesubstitueerd door een carboxylgroep voorstelt, zouten daarvan met voor de land-, tuin- en bosbouw aanvaardbare basen, en die waardevolle herbicide-eigenschappen bezitten.

Wanneer R^1 en R^2 elk een groep $R^4C(=O)-$ waarin R^4 voornoemde betekenis heeft, voorstellen, kunnen deze groepen gelijk of verschillend zijn.

20 De rest $-(CR^aR^b)_m-$ is een ongesubstitueerde ethyleen- of propyleengroep of een ethyleen- of propyleengroep waarin een of meer koolstofatomen vervangen kunnen zijn door een of twee rechte of vertakte alkylgroepen met 1 - 4 koolstofatomen.

Halogeenaatomen omvatten fluor, chloor, broom en jood
25 tenzij anders aangegeven.

Wanneer R^1 en R^2 elk een groep R^5 waarin R^5 voornoemde betekenis heeft, voorstellen, kunnen deze groepen gelijk of verschillend zijn.

Met "zouten met voor de land-, tuin- en bosbouw aanvaardbare basen" worden bedoeld zouten waarin de kationen bekend zijn en aanvaard voor de vorming van zouten van
30 pesticidezuren voor toepassing in de land-, tuin- en bosbouw.

De zouten zijn bij voorkeur in water oplosbaar. Geschikte zouten met basen omvatten alkalimetaal (bijvoorbeeld natrium
35 en kalium), aardalkalimetaal (bijvoorbeeld calcium en magnesium),

8400732

ammonium en amine (bijvoorbeeld diethanolamine, triethanol-
amine, octylamine, morfoline en dioctylmethylaniline) zouten.
Waar in de beschrijving sprake is van de verbindingen met de
formule I worden ook de zouten met voor de land-, tuin- en
5 bosbouw aanvaardbare basen bedoeld.

De onderstaande verbindingen met de formule I zijn
van bijzondere betekenis als herbiciden:

	<u>M&B</u>	<u>No.</u>	<u>Verbinding</u>
10	41812	1.	5-amino-4-cyano-1-(3-chloor-5-trifluor- methylpyrid-2-yl)pyrazool
	42527	2.	1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)- 4-cyano-5-diacetylaminopyrazool
	42528	3.	5-aceetamido-1-(3-chloor-5-trifluormethyl- pyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool
15	42628	4.	1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)- 4-cyano-5-ethylaminopyrazool
	42646	5.	1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)- 4-cyano-5-methoxymethyleenaminopyrazool
20		6.	1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)- 4-cyano-5-propionamidopyrazool
		7.	1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)- 4-cyano-5-dichlooraceetamidopyrazool
		8.	1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)- 4-cyano-5-succinimidopyrazool
25	42697	9.	1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)- 4-cyano-5-di(fenoxycarbonyl)aminopyrazool
	42699	10.	1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)- 4-cyano-5-isopropoxycarbonylaminopyrazool
30	42698	11.	1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4- cyano-5-methoxycarbonylaminopyrazool
	42683	12.	5-(3-chloor-2-methylpropionamido)-1- (3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)- 4-cyanopyrazool
35	42684	13.	1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)- 4-cyano-5-(3-methyl-2-oxo-azetidin-1-yl)-

8400732

<u>M&B</u>	<u>No.</u>	<u>Verbinding</u>
		pyrazool
42700	14.	1-3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-(2-propenyloxycarbonylamino)pyrazool
5	15.	1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-pentanamidopyrazool.

De uitvinding verschaft verder een methode voor het bestrijden van onkruid (dat wil zeggen de groei van planten op plaatsen waar dit niet gewenst is) door op de plaatsen waar onkruid groeit een herbicidewerkzame hoeveelheid van tenminste één N-pyridylpyrazoolderivaat met de formule I aan te brengen. Daartoe worden de N-pyridylpyrazoolderivaten gewoonlijk toegepast als herbicidepreparaten (dat wil zeggen in combinatie met verenigbare verdunningsmiddelen of dragers die geschikt zijn voor toepassing in herbicidepreparaten), bijvoorbeeld zoals hierna beschreven.

De verbindingen met de formule I vertonen herbicide-activiteit tegen tweezaadlobbig (dat wil zeggen breedbladig) en eenzaadlobbig (bijvoorbeeld grassen) wanneer aangebracht vóór en/of na het opkomen daarvan.

Met "aanbrengen vóór opkomen" wordt bedoeld aanbrengen op de bodem waarin de onkruidzaden of zaailingen aanwezig zijn maar nog niet boven de grond zijn gekomen. Met "aanbrengen na opkomen" wordt bedoeld aanbrengen op de plaatsen waar het onkruid boven de grond is gekomen of op de uitgekomen delen van het onkruid. Voorbeelden van breedbladig onkruid waarvan de groei met de verbindingen met de formule I kan worden beheerst, zijn Aethusa cynapium, Abutilon theophrasti, Amaranthus retroflexus, Amsinckia intermedia, Anagallis arvensis, Anthemis arvensis, Atriplex patula, Bidens pilosa, Brassica nigra, Capsella bursa-pastoris, Chenopodium album, Chrysanthemum segetum, Cirsium arvense, Datura stramonium, Desmodium tortuosum, Emex australia, Euphorbia helioscopia, Fumaria officinalis, Galeopsis tetrahit, Galium aparine, Geranium dissectum, Ipomea purpurea,

8400732

Lamium purpureum, Lapsana communis, Matricaria inodora,
Monochoria vaginalis, Papaver rhoeas, Physalis longifolia,
Plantago lanceolata, Polygonum spp., (bijvoorbeeld
5 Polygonum lapathifolium, Polygonum aviculare, Polygonum
convovulus and Polygonum persicaria), Portulaca oleracea,
Raphanus raphanistrum, Rotala indica, Rumex obtusifolius,
Saponaria vaccaria, Scandix pecten-veneris, Senecio vulgaris,
Sesbania florida, Sida spinosa, Silene alba, Sinapis arvensis,
Solanum nigrum, Sonchus arvensis, Spergula arvensis,
10 Stellaria media, Thlaspi arvense, Tribulus terrestris,
Urtica urens, Veronica hederifolia, Veronica persica,
Viola arvensis and Xanthium strumarium, en grasonkruid,
bijvoorbeeld Alopecurus myosuroides, Apera spica-venti,
Agrostis stolonifera, Avena fatua, Avena ludoviciana,
15 Brachiaria spp., Bromus sterilis, Bromus tectorum, Cenchrus
spp., Cynodon dactylon, Digitaria sanguinalis, Echinochloa
crus-galli, Eleusine indica, Setaria viridis and Sorghum
halepense en zegges, bijvoorbeeld Cyperus esculentus,
Cyperus iria en Cyperus rotundus, en Eleocharis acicularis.

20 De hoeveelheid waarin de verbindingen met de formule
I worden toegepast is afhankelijk van ondermeer de aard van
het onkruid, de gebruikte preparaten, de aanbrengingstijd,
de climatologische omstandigheden en (wanneer toegepast om de
groei van onkruid tussen cultuurgewassen te beheersen) de
25 aard van de cultuurgewassen. Wanneer toegepast op gebieden
waar cultuurgewassen groeien dient de aangebrachte hoeveel-
heid voldoende te zijn om de groei van het onkruid te be-
heersen zonder echter aanmerkelijke permanente schade aan de
gewassen zelf toe te brengen. In het algemeen worden met
30 hoeveelheden van 0,01 - 10 kg/hectare goede resultaten bereikt.
Maar kleinere of grotere hoeveelheden kunnen vanzelfsprekend
ook worden toegepast als de onkruidbestrijding bepaalde pro-
blemen met zich meebrengt.

35 De verbindingen met de formule I kunnen worden toege-
past voor het selectief bestrijden van onkruid zoals bijvoor-

8400732

beeld de bovengenoemde soorten, door vóór of na opkomen gericht of niet-gericht aanbrengen, bijvoorbeeld door gericht of niet-gericht versproeien op met onkruid besmette plaatsen waar cultuurgewassen groeien of die daarvoor bestemd zijn, 5 bijvoorbeeld granen zoals tarwe, gerst, haver, mais en rijst, sojabonen, slabonen, stambonen, erwten, Franse klaver, katoen, aardnoten, vlas, uien, wortelen, kool, zaadolierapen, zonnebloemen, suikerbieten, en permanent of gezaaid grasland vóór of na zaaien of vóór of na opkomen van het gras. Voor 10 de selectieve onkruidbestrijding op plaatsen waar onkruid zich tussen cultuurgewassen zoals de voornoemde heeft gevestigd, zijn hoeveelheden werkzame verbinding(en) van 0,01 - 4,0 kg en bij voorkeur 0,01 - 2,0 kg/hectare bijzonder geschikt. Meer in het bijzonder kunnen de verbindingen met de 15 formule I worden gebruikt voor de selectieve bestrijding van breedbladig onkruid zoals bijvoorbeeld de bovengenoemde soorten door niet-gericht aanbrengen zoals door niet-gericht versproeien op graanvelden vóór of na opkomen van zowel het graan als het onkruid. Bijzonder geschikte hoeveelheden werk- 20 zame verbinding(en) met de formule I voor dit doel bedragen 0,01 - 4,0 kg en bij voorkeur 0,01 - 2,0 kg/hectare.

De verbindingen met de formule I kunnen ook worden gebruikt voor het bestrijden van onkruid, in het bijzonder de bovengenoemde soorten, dat zich in boomgaarden heeft ge- 25 vestigd of in andere gebieden waar bomen groeien zoals bossen, wouden en parken, en plantages zoals suikerriet-, oliepalm- en rubberplantages. Daartoe kunnen zij gericht of niet-gericht worden aangebracht (bijvoorbeeld door gericht of niet-gericht versproeien) op het onkruid of de bodem waarin het 30 verwacht wordt dat het zich zal gaan vestigen, vóór of na het planten van de bomen of planten in hoeveelheden van 0,25 - 10,0 kg en bij voorkeur 1,0 - 4,0 kg/hectare.

Verder kunnen de verbindingen met de formule I worden gebruikt voor onkruidbestrijding op plaatsen waar geen 35 cultuurgewassen groeien of die daarvoor niet zijn bestemd

8400732

5 maar waar niettemin onkruidbestrijding gewenst is. Voor-
beelden van dergelijke plaatsen omvatten vliegvelden,
industrieterreinen, treinrails, wegbermen, rivieroeveren,
irrigatie- en andere waterwegen, afvalzuiveringsplaatsen en
10 braak- of ongecultiveerd land, in het bijzonder plaatsen
waar het gewenst is om de groei van onkruid te bestrijden
met het oog op brandgevaar. Voor dat doel is meestal een
totaal herbicide-effect gewenst en de werkzame verbinding(en)
worden dan ook gewoonlijk toegepast in grotere hoeveelheden
15 dan boven aangegeven voor selectieve onkruidbestrijding op
plaatsen waar cultuurgewassen groeien of die daarvoor bestemd
zijn. De preciese hoeveelheid is afhankelijk van de aard van
de vegetatie en het beoogde effect. Gericht of niet-gericht
aanbrengen (bijvoorbeeld door gericht of niet-gericht ver-
sproeien) vóór of na opkomen, en bij voorkeur na opkomen,
in hoeveelheden van 2,0 - 10,0 kg en bij voorkeur 4,0 - 10,0
kg/hectare zijn voor dit doel bijzonder geschikt.

20 Wanneer toegepast voor onkruidbestrijding vóór op-
komen kunnen de verbindingen met de formule I worden opge-
nomen in de bodem waar het onkruid wordt verwacht op te komen.
Bij onkruidbestrijding na opkomen door de verbindingen met de
formule I op de geteisterde plaats of opgekomen plantendelen
van het onkruid aan te brengen, komen zij echter normaal ook
in aanraking met de bodem zodat zij ook een "vóór-opkomst-
25 bestrijdende" werking op later ontkiemend onkruid kunnen
uitoefenen.

Voor langdurige onkruidbestrijding kunnen de ver-
bindingen met de formule I meerdere keren worden aangebracht
indien nodig.

30 De uitvinding verschaft voorts herbicide-preparaten
die een of meer N-pyridylpyrazoolderivaten met de formule I
bevatten samen met, en bij voorkeur homogeen gedispergeerd in,
een of meer verenigbare verdunningsmiddelen of dragers die
aanvaardbaar zijn (dat wil zeggen van het type dat algemeen
35 aanvaard is voor het bereiden van herbicide-preparaten en

8400732

verenigbaar met de verbindingen met de formule I). Met "homogeen gedispergeerd" worden ook bedoeld preparaten waarin de verbindingen met de formule I zijn opgelost in andere componenten. De uitdrukking "herbicide-preparaten" dient in
5 brede zin te worden verstaan als niet alleen betrekking hebbende op voor gebruik gereede preparaten maar ook op concentraten die vóór gebruik moeten worden verdund. Bij voorkeur bevatten de preparaten 0,05 - 90 gew.% van een of meer verbindingen met de formule I.

10 De herbicide-preparaten kunnen zowel een verdunningsmiddel of drager als een oppervlakteactieve stof (bijvoorbeeld een bevochtigingsmiddel, dispergeermiddel of emulgator) bevatten. Oppervlakteactieve stoffen die in de herbicidepreparaten volgens de uitvinding aanwezig kunnen zijn, kunnen van het
15 ionogene of niet-ionogene type zijn, bijvoorbeeld sulforicinoleaten, kwaternaire ammoniumderivaten, condensaten van etheenoxyside en alkyl- en polyarylfenolen bijvoorbeeld nonyl- of octylfenolen, carbonzsuuresters van anhydrosorbitolen die door verethering van de vrije hydroxylgroepen met etheen-
20 oxyde oplosbaar zijn gemaakt, alkali- en aardalkalimetaalzouten van zwavelzsuuresters en sulfonzuren zoals dinonyl- en dioctylnatriumsulfonsuccinaten, en alkali- en aardalkalimetaalzouten van hoogmoleculaire sulfonzsuurderivaten zoals natrium- en calciumlignosulfaten en natrium- en calciumalkyl-
25 benzeensulfonaten.

De hoeveelheid oppervlakteactieve stof in de herbicidepreparaten volgens de uitvinding kan geschikt tot 10 gew.%, bijvoorbeeld 0,05 - 10 gew.% bedragen, maar desgewenst meer, bijvoorbeeld tot 15 gew.% in vloeibare emulgeerbare concen-
30 traten en tot 25 gew.% in vloeibare water-oplosbare concentraten.

Voorbeelden van geschikte vaste verdunningsmiddelen of dragers zijn aluminiumsilicaat, talk, gecalcineerd magnesiumoxyde, kiezelgoer, tricalciumfosfaat, kurkpoeder, adsorberende
35 kool en klei zoals kaolien en bentoniet. De vaste preparaten

8400732

(die in de vorm van stuifpoeders, korrels of bevochtigbare poeders kunnen verkeren) worden bij voorkeur bereid door de verbindingen met de formule I te malen met vaste verdunningsmiddelen of de vaste verdunningsmiddelen of dragers te impregneren met oplossingen van de verbindingen met de formule I in vluchtige oplossingen, het oplosmiddel te verdampen, en, indien nodig, de produkten te verpoederen. Korrelvormige preparaten kunnen worden bereid door de verbindingen met de formule I (opgelost in een geschikt en eventueel vluchtig oplosmiddel) te absorberen aan vaste verdunningsmiddelen of dragers in korrelvorm en, desgewenst, het oplosmiddel te verdampen, of door poeders zoals boven beschreven te granuleren.

Vaste herbicidepreparaten, in het bijzonder bevochtigbare poeders en korrels, kunnen bevochtigingsmiddelen of disperseermiddelen (bijvoorbeeld van het bovengenoemde type) bevatten, die, wanneer vast, ook als verdunningsmiddel of drager kunnen dienen.

Vloeibare preparaten volgens de uitvinding kunnen in de vorm verkeren van waterige, organische of waterige-organische oplossingen, suspensies en emulsies die eventueel een oppervlakteaktieve stof bevatten. Geschikte vloeibare verdunningsmiddelen omvatten water, glycolen, tetrahydrofurfurylalcohol, acetofenon, cyclohexanon, isoforon, tolueen, xyleen, minerale, dierlijke en plantaardige oliën, en lichte aromatische en naphthenische petroleumfracties alsook mengsels daarvan. Oppervlakteaktieve stoffen die in de vloeibare preparaten aanwezig kunnen zijn, kunnen van het ionogene of niet-ionogene type (bijvoorbeeld de bovengenoemde typen) zijn, en, wanneer vloeibaar, tevens als verdunningsmiddel of drager dienen.

Bevochtigbare poeders, disperseerbare korrels en vloeibare concentraten kunnen worden verdund met water of andere geschikte verdunningsmiddelen bijvoorbeeld minerale of plantaardige oliën, in het bijzonder in het geval van vloeibare concentraten waarin het verdunningsmiddel of de drager

8400732

een olie is, om een voor gebruik gereed preparaat te verschaffen. Desgewenst kunnen vloeibare preparaten worden toegepast als zelf-emulgeerbare concentraten die de werkzame verbinding(en) bevatten opgelost in het emulgeermiddel of in een oplossing daarvan in een met de werkzame verbinding(en) verenigbaar oplosmiddel. Dergelijke concentraten kunnen door eenvoudig water toe te voegen voor gebruik gereed worden gemaakt.

Vloeibare concentraten waarin het verdunningsmiddel of de drager een olie is, kunnen zonder verdere verdunning worden gebruikt onder toepassing van de elektrostatistische sproei-techniek.

Herbicidepreparaten volgens de uitvinding kunnen desgewenst ook gebruikelijke toevoegingen bevatten zoals hechtmiddelen, beschermende colloïden, verdikkingsmiddelen, penetreermiddelen, stabilisatoren, sequestreermiddelen, anti-agglomeratiemiddelen, kleurstoffen en corrosieremmers. Deze toevoegingen kunnen ook als drager of verdunningsmiddel dienen.

Voorkeursherbicidepreparaten volgens de uitvinding zijn waterige suspensieconcentraten die 10 - 70% van een of meer verbindingen met de formule I, 2 - 10% oppervlakteactieve stof, 0,1 - 5 gew./vol.% verdikkingsmiddel en 15 - 87,9 vol.% water bevatten; bevochtigbare poeders die 10 - 90 gew.% van een of meer verbindingen met de formule I, 2 - 10 gew.% oppervlakteactieve stof en 10 - 88 gew.% vast verdunningsmiddel of drager bevatten; vloeibare in water oplosbare concentraten die 5 - 50% bijvoorbeeld 10 - 30 gew./vol.% van een of meer verbindingen met de formule I, 5 - 25 gew./vol.% oppervlakteactieve stof en 25 - 90 vol.% met water mengbaar oplosmiddel bijvoorbeeld dimethylformamide of een mengsel van water en een daarmee mengbaar oplosmiddel bevatten; vloeibare emulgeerbare suspensieconcentraten die 10 - 70 gew./vol.% van een of meer verbindingen met de formule I, 5 - 15 gew./vol.% oppervlakteactieve stof, 0,1 - 5 gew./vol.%

8400732

verdikkingsmiddel en 10 - 84,9 vol.% organisch oplosmiddel bevatten; granulaten die 1 - 90, bijvoorbeeld 2 - 10 gew.% van een of meer verbindingen met de formule I, 0,5 - 7 bijvoorbeeld 0,5 - 2 gew.% oppervlakteactieve stof en
 5 3 - 98,5% bijvoorbeeld 98 - 97,5 gew.% korrelvormige drager bevatten; en emulgeerbare concentraten die 0,05 - 90 gew./vol.% en bij voorkeur 1 - 60 gew./vol.% van een of meer verbindingen met de formule I, 0,01 - 10 gew./vol.% en bij voorkeur
 10 1 - 10 gew./vol.% oppervlakteactieve stof en 9,99 - 99,94% en bij voorkeur 39 - 98,99 vol.% organisch oplosmiddel bevatten.

Herbicidepreparaten volgens de uitvinding kunnen ook de verbindingen met de formule I samen met, en bij voorkeur homogeen gedispergeerd in, een of meer andere pesticideverbindingen bevatten, en desgewenst, een of meer verenigbare
 15 voor pesticidedoeleinden aanvaardbare verdunningsmiddelen of dragers, oppervlakteactieve stoffen en gebruikelijke toevoegingen zoals boven aangegeven. Voorbeelden van andere pesticideverbindingen die in de herbicidepreparaten volgens
 20 de uitvinding kunnen worden opgenomen of in combinatie daarmee kunnen worden toegepast omvatten herbiciden om bijvoorbeeld het werkingsspectrum te verbreden, bijvoorbeeld alachloor [2-chloor-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilide],
 25 asulam [methyl(4-aminobenzeensulfonyl)carbamaat], alloxymid Na [natriumzout van 2-(1-allyloxyaminobutylideen)-5,5-dimethyl-4-methoxycarbonylcyclohexaan-1,3-dion], atrazine [2-chloor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine], barban [4-chloor-but-2-ynyl N-(3-chloorfenyl)carbamaat], benzoylprop-ethyl
 [ethyl-N-benzoyl-N-(3,4-dichloorfenyl-2-aminopropionaat],
 30 broomxynil [3,5-dibroom-4-hydroxybenzonitril], butachloor [N-(butoxymethyl)-2-chloor-2',6'-diethylacetanilide], butylaat [S-ethyl-N,N-diisobutyl(thiocarbamaat)], carbetamide [D-N-ethyl-2-(fenylcarbamoxyl)propionamide], chloorfenprop-methyl [methyl-2-chloor-3-(4-chloorfenyl)propionaat],
 35 chloorprofam [isopropyl N-(3-chloorfenyl)carbamaat], chloor-

8400732

- toluron $\text{[N'-(3-chloor-4-methylfenyl)-N,N-dimethylureum]}$,
cyanazine $\text{[2-chloor-4-(1-cyano-1-methylethylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazine]}$, cycloaat $\text{[N'-cyclohexyl-N-ethyl-S-ethyl(thiocarbamaat)]}$, 2,4-D $\text{[2,4-dichloorfenoxya-}$
5 zijnzuur] , dalapon $\text{[2,2-dichloorpropionzuur]}$, 2,4-DB $\text{[4-(2,4-dichloorfenox-}$
 y)boterzuur] , desmedifam $\text{[3-(ethoxycarbonyl-amino)fenyl N-fenyl-carbamaat]}$, diallaat [S-2,3-dichloor-
 $\text{allyl-N,N-di-isopropyl(thiocarbamaat)]}$, dicamba [3,6-di-
 $\text{chloor-2-methoxybenzoëzuur]}$, dichloorprop $\text{[(\pm)-2-(2,4-di-}$
10 chloorfenox-
 y)propionzuur] , difenzoquat $\text{[1,2-dimethyl-3,5-}$
 $\text{difenyl-pyrazoliumzouten]}$, dimefuron 4- [2-chloor-4-(3,3-
 $\text{dimethylureido)fenyl]}$ -2-t-butyl-1,3,4-oxadiazolin-5-on,
dinitramine $\text{[N}^1\text{,N}^1\text{-diethyl-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-m-}$
 fenyleendiamine] , diuron $\text{[N'-(3,4-dichloorfenyl)-N,N-}$
15 dimethylureum] , EPTC $\text{[S-ethyl N,N-dipropyl(thiocarbamaat)]}$,
ethofumesaat $\text{[2-ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethylbenzofuran-5-yl}$
 $\text{methylsulfonaat}]}$, flampropisopropyl $\text{[isopropyl (\pm)-2-(N-}$
 $\text{benzoyl-3-chloor-4-fluoranilino)propionaat}]}$, flampropmethyl
 $\text{[methyl (\pm)-2-(N-benzoyl-3-chloor-4-fluoranilino)propionaat]}$,
20 fluometuron $\text{[N'-(3-trifluormethylfenyl)-N,N-dimethylureum]}$,
ioxynil $\text{[4-hydroxy-3,5-di-joodbenzonitril]}$, isoproturon
 $\text{[N'-(4-isopropylfenyl)-N,N-dimethylureum]}$, linuron [N-(3,4-
 $\text{dichloorfenyl-N-methoxy-N-methylureum}]}$, MCPA [4-chloor-2-
 methylfenoxya-
25 zijnzuur] , MCPB $\text{[4-(4-chloor-2-methylfenox-}$
 $\text{y)boterzuur}]}$, mecoprop $\text{[(\pm)-2-(4-chloor-2-methylfenox-}$
 y)propion-
 $\text{zuur}]}$, metamitron $\text{[4-amino-3-methyl-6-fenyl-1,2,4-triazin-5}$
 $\text{(4H)-on}]}$, methabenzthiazuron $\text{[N-(benzothiazol-2-yl)-N,N'-}$
 $\text{dimethylureum}]}$, metribuzin $\text{[4-amino-6-t-butyl-3-(methyl-}$
 $\text{thio)-1,2,4-triazin-5(4H)-on}]}$, molinaat $\text{[S-ethyl N,N-hexa-}$
30 $\text{methyleen(thiocarbamaat)]}$, oxadiazon $\text{[3-(2,4-dichloor-5-}$
 $\text{isopropoxyfenyl)-5-t-butyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on}]}$, paraquat
 $\text{[1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridyliumzouten]}$, pebulaat [S-propyl
 $\text{N-butyl-N-ethyl(thiocarbamaat)]}$, fenmedifam [3-(methoxy-
 $\text{carbonylamino)fenyl N-(3-methylfenyl)carbamaat]}$, prometryn
35 $\text{[4,6-bis-isopropylamino-2-methylthio-1,3,5-triazine]}$,

8400732

propachloor [2-chloor-N-isopropylaceetanilide], propanil
[N-(3,4-dichloorfenyl)-propionamide], profam [isopropyl-N-
fenylcarbamaat], pyrazool [5-amino-4-chloor-2-fenyl-
pyridazin-3(2H)-on], simazine [2-chloor-4,6-bisethylamino-
5 1,3,5-triazine], TCA (trichloorazijnzuur], thiobencarb [S-(4-
chloorbenzyl)-N,N-diethylthiolcarbamaat], tri-allaat
[S-2,3,3-trichloorallyl-N,N-di-isopropyl(thiocarbamaat)]
en trifluraline [2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluor-
methylaniline]; insecticiden, bijvoorbeeld carbaryl [naft-1-yl
10 N-methylcarbamaat]; synthetische pyrethroïden, bijvoorbeeld
permethrin en cypermethrin; en fungiciden, bijvoorbeeld
2,6-dimethyl-4-tridecyl-morfoline, methyl-N-(1-butyl-
carbamoylbenzimidazol-2-yl)carbamaat, 1,2-bis(3-methoxy-
carbonyl-2-thioureïdo)benzeen, isopropyl-1-carbamoyl-3-
15 (3,5-dichloorfenyl)hydantoïne en 1-(4-chloorfenoxy)-3,3-
dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-on. Andere biologisch
werkzame stoffen die in de herbicidepreparaten volgens de
uitvinding kunnen worden opgenomen of in combinatie daarmee
kunnen worden toegepast, zijn plantengroei-regulatoren
20 bijvoorbeeld succinamidezuur, (2-chloorethyl)trimethylammonium-
chloride en 2-chloorethaanfosfonzuur; of kunstmeststoffen
bijvoorbeeld stikstof, kalium en fosfor en spore-elementen
waarvan bekend is dat zij essentieel zijn voor de plantengroei,
bijvoorbeeld ijzer, magnesium, zink, mangaan, kobalt en koper.
25 Pesticideverbindingen en andere biologisch actieve
stoffen die in de herbicidepreparaten volgens de uitvinding
kunnen worden opgenomen of in combinatie daarmee worden toege-
past, bijvoorbeeld de bovengenoemde, en die zuren zijn, kunnen
desgewenst worden toegepast als gebruikelijke derivaten bijvoor-
30 beeld alkalimetaal- en aminezouten en esters.

De uitvinding verschaft tevens een houder die tenminste
één van de N-pyridylpyrazoolderivaten met de formule I bevat
of, bij voorkeur een herbicidepreparaat zoals boven beschreven,
of meer bij voorkeur een herbicideconcentraat dat vóór ge-
35 bruik moet worden verdund, welke houder is voorzien van

8400732

instructies om de N-pyridylpyrazoolderivaten of de preparaten te gebruiken voor onkruidbestrijding. De houders zijn gewoonlijk van het gebruikelijke type voor opslag van chemicaliën die bij omgevingstemperatuur vast zijn en herbicidepreparaten in het bijzonder concentraten, bijvoorbeeld blikken en vaten van metaal die van binnen kunnen zijn voorzien van een beschermende laag, of van kunststof, flessen van glas en kunststof, en, wanneer de inhoud van de houder vast is, bijvoorbeeld een granulair preparaat, dozen bijvoorbeeld van karton, kunststof en metaal, of zakken. De capaciteit van de houders is gewoonlijk voldoende om zoveel van de N-pyridylpyrazoolderivaten of herbicidepreparaten te bevatten dat daarmee een grondoppervlak van tenminste 4046 m^2 kan worden behandeld om onkruid te bestrijden, maar de afmetingen zijn zodanig dat de gebruikelijke handelingen niet worden belemmerd. De instructies kunnen rechtstreeks op de houder worden aangebracht of op een etiket of kaartje worden gedrukt. De richtlijnen geven gewoonlijk aan dat de inhoud van de houder, indien nodig na verdunnen, bestemd is voor onkruidbestrijding in hoeveelheden van 0,01 - 10 kg werkzame stof per hectare op de wijze en voor de doeleinden zoals boven aangegeven.

Preparaatvoorbeelden

Voorbeeld 1

Een bevochtigbaar poeder werd bereid uit:

5-amino-1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool	50 gew.%
Ethylan BCP (een nonylfenol/ethyleenoxydecondensaat met 9 mol ethyleenoxyde per mol fenol)	5 gew.%
Aerosil (siliciumdioxide met microfijne deeltjesgrootte)	5 gew.%
Celite PF (synthetisch magnesiumsilicaat, drager)	40 gew.%

35

6400732

door het Ethylan BCP te absorberen aan het Aerosil,
te mengen met de andere bestanddelen en het mengsel in een
hamermolen te malen tot een bevochtigbaar poeder. Het poeder
kan worden verdund met water en in een hoeveelheid van 1 kg
5 in 300 liter sproeivloeistof per hectare worden toegepast
voor het bestrijden van Galium aparine, Veronica persica en
Viola arvensis na ontwikkeling tussen opgekomen wintertarwe.

Soortgelijke bevochtigbare poeders kunnen worden bereid
zoals boven beschreven door het 5-amino-1-(3-chloor-5-
10 trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool te vervangen door
andere verbindingen met de formule I.

Voorbeeld 2

Een waterig suspensieconcentraat werd bereid uit:

5-amino-1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-	
15 4-cyanopyrazool	50 gew.%
Ethylan BCP	1,0 gew./vol.%
Sopropion T36 (natriumzout van polycarbon-	
zuur)	0,2 gew./vol.%
Ethyleenglycol	5 gew./vol.%
20 Rhodigel 23 (polysaccharide xanthangom,	
verdikkingsmiddel)	0,15 gew./vol.%
gedestilleerd water tot	100 vol.%

door de bestanddelen innig te mengen en 24 uren te
malen in een kogelmolen. Het aldus verkregen concentraat kan
25 worden gedispergeerd in water en in een hoeveelheid van
500g waterig suspensieconcentraat in 200 liter sproeivloeistof
per hectare worden toegepast voor het bestrijden van
Galium aparine, Veronica persica en Viola arvensis na ont-
wikkeling daarvan tussen opgekomen wintertarwe.

30 Soortgelijke waterige concentraten kunnen worden bereid
zoals boven beschreven door het 5-amino-1-(3-chloor-5-tri-
fluormethylpyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool te vervangen door andere
verbindingen met de formule I.

Testmethode

35 Testprocedure

8400732

Oplossingen van de proefverbindingen, in het onderstaande aangegeven met de boven aangegeven nummers voor de verbindingen, werden bereid door oplossen in aceton. Het opbrengen vond plaats vanuit een standaardlaboratorium-herbicidesproeier met behulp van een vlakke straalwaaier bedreven bij 2,9 km/uur onder afgifte van het equivalent van 540 liter sproeivloeistof per hectare onder een sproeidruk van 2,6 kg/cm². De oplossingen van de proefverbindingen werden bereid door 0,089g proefverbinding op te lossen in 24 ml (equivalent met een op te brengen hoeveelheid proefverbinding van 2000g/hectare (g/ha)) en oplossingen equivalent met 500, 125, 31 en 8g/ha werden bereid door vier achtereenvolgende verdunningen met aceton.

(b) Onkruidbestrijding: aanbrengen vóór uitkomen
onkruidzaden werden ingezaaid op het oppervlak van John Innes No.1 potcompost (7 vol.dln gesteriliseerde leem, 3 vol.dln turf en 2 vol.dln fijn grind) in 7 cm vierkante plastic potten. De hoeveelheid zaden per pot was als volgt:

Onkruid	Aantal zaden per pot, ongeveer
(i) <u>breedbladig onkruid</u>	
<u>Chenopodium album</u>	50
<u>Brassica kaber</u>	30-40
<u>Abutilon theophrasti</u>	15
<u>Ipomea purpurea</u>	8
(ii) <u>Grasonkruid</u>	
<u>Avena fatua</u>	15-20
<u>Echinochloa crus-galli</u>	30

De proefverbindingen werden aangebracht zoals boven beschreven en de zaden werden na besproeien bedekt met 25 ml scherp zand. Voor elke behandeling werd één enkele pot met elk onkruid gebruikt en als controle onbesproeide en alleen met aceton besproeide potten. Na de behandeling werden de potten in een kast gezet en van boven begoten met water.

20 Dagen na het besproeien werd het percentage verdelgd onkruid visueel vastgesteld in vergelijking met de onbesproeide con-

8400732

troles. Het percentage verdelgd onkruid werd grafisch uitgezet tegen de opgebrachte hoeveelheden om de werkzame dosis (ED_{90}) in g/ha (de dosis waarbij 90% onkruid wordt vernietigd) te bepalen. De resultaten zijn in onderstaande tabel A vermeld.

(c) Onkruidbestrijding: opbrengen na uitkomen

Onkruid werd gekweekt en in het zaailingstadium overgeplant in John Innes No. 1 potcompost in 7 cm vierkante plasticpotten, met uitzondering van Avena fatua dat rechtstreeks in de pot werd ingezaaid en niet werd overgeplant. De potten werden in een kast gezet totdat de planten voldoende ontwikkeld waren om met de proefverbindingen te worden besproeid. Het aantal planten per pot en het plantengroei stadium op het moment van besproeien waren als volgt:

	Onkruid	Aantal planten per pot	Groeistadium na besproeien
	(i) <u>breedbladig</u> <u>onkruid</u>		
	<u>Chenopodium album</u>	4	4 bladeren
20	<u>Brassica kaber</u>	4	2 bladeren
	<u>Abutilon theophrasti</u>	3	1- 2 bladeren
	<u>Ipomea purpurea</u>	3	2 bladeren
	(iii) <u>grasonkruid</u> <u>en zegges</u>		
25	<u>Avena fatua</u>	10	1-2 bladeren
	<u>Echinochloa crus-galli</u>	4	1-2 bladeren
	<u>Cyperus esculentus</u>	3	2-3 bladeren

De proefverbindingen werden opgebracht zoals boven beschreven. Voor elke behandeling werd één enkele pot met het betreffende onkruid gebruikt en als controle onbesproeide en alleen met aceton besproeide potten. Na besproeien werden de potten in een kast gezet en 24 uren na besproeien van boven begoten met water. 20 Dagen na het besproeien werd het percentage verdelgd onkruid visueel vastgesteld in vergelijking met de onbesproeide controles.

8400732

De ED₉₀ waarden in g/ha werden berekend zoals boven beschreven. De resultaten zijn in onderstaande tabel B vermeld.

5 Betekenis van de afkortingen voor de onkruidnamen in de tabellen A en B.

a) Breedbladig onkruid

Ca = Chenopodium album

Bk = Brassica kaber

At = Abutilon theophrasti

10 Ip = Ipomea purpurea

b) Grasonkruid

Af = Avena fatua

Ec = Echinochloa crus-galli

c) Zegges

15 Ce = Cyperus esculentus

Tabel A

Proefver- binding No.	bij opbrengen vóór opkomen ED ₉₀ g/ha						Opgebrachte hoeveelheid, g/ha
	Ca	Bk	At	Ip	Af	Ec	
20 1	19	64	60	71	125	95	8-2000
2	18	21	18	20	180	48	8-2000
3	12	49	14	50	172	59	8-2000

Tabel B

Proefver- binding No.	bij opbrengen na opkomen ED ₉₀ g/ha						Opgebrachte hoeveelheid, g/ha	
	Ca	Bk	At	Ip	Af	Ec	Ce	
25 1	75	100	125	22	2000	810	2000	8-2000
30 2	32	210	8	50	2000	88	2000	8-2000
3	48	172	48	48	615	49	956	8-2000

8400732

De uitvinding verschaft verder nog werkwijzen voor het bereiden van de verbindingen volgens de uitvinding.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 en R^2 elk een waterstofatoom voorstellen en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen verbindingen met de formule IA waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, worden bereid door cycliseren van een verbinding met de formule IV waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, (dat is 3-chloor-5-trifluor-methylpyrid-2-yl-hydrazinomethyleenmalononitril). De cyclisering kan worden uitgevoerd in een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een alkanol met 1 - 4 koolstofatomen zoals ethanol, azijnzuur of ethoxyethanol, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.

De uitgangsverbindingen met de formule IV kunnen worden bereid door reactie van een verbinding met de formule V waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft (dat is 3-chloor-2-hydrazino-5-trifluormethylpyridine) of een zuur-additiezout daarvan, met een verbinding met de formule VI waarin R^7 een rechte of vertakte alkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen, bij voorkeur een ethylgroep, voorstelt.

Deze reactie kan worden uitgevoerd in een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een alkanol met 1 - 4 koolstofatomen zoals ethanol, azijnzuur of ethoxyethanol bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel, en eventueel in aanwezigheid van een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) acetaat, -carbonaat, -waterstofcarbonaat, of -alkoxyde met 1 - 4 koolstofatomen bijvoorbeeld ethoxyde. Wanneer een zuur-additiezout van een verbinding met de formule V wordt gebruikt, wordt de reactie met de verbinding met de formule VI uitgevoerd in aanwezigheid van een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) acetaat, -carbonaat of -waterstofcarbonaat.

Verbindingen met de formule IA waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, kunnen ook worden bereid door re-

8400732

aktie van een verbinding met de formule V met een verbinding met de formule VI zoals boven beschreven maar zonder het tussenprodukt met de formule IV uit het reaktiemengsel te isoleren. Wanneer de reactie van een verbinding met de
5 formule V met een verbinding met de formule VI wordt uitgevoerd in azijnzuur, en al dan niet in aanwezigheid van een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) acetaat, kan het tussenprodukt met de formule IV zich uit het reaktiemengsel afscheiden, afhankelijk van zijn oplosbaarheid in het
10 reaktiemedium, en kan het desgewenst worden geïsoleerd alvorens te worden gecycliseerd tot een verbinding met de formule IA zoals boven beschreven, bij voorkeur door verwarmen in een inert organisch oplosmiddel (bijvoorbeeld ethoxyethanol) bij de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.

15 Het tussenprodukt met de formule IV vertoont evenals de overeenkomstige verbinding met de formule IA waarin het kan worden gecycliseerd, herbicidewerking waarvan wordt aangenomen dat deze het gevolg is van cycliseren tot een verbinding met de formule IA.

20 Verbindingen met de formule I waarin R^1 een $R^8C(=O)$ -groep voorstelt waarin R^8 de boven voor R^4 aangegeven betekenis heeft behoudens die van een waterstofatoom, R^2 een waterstofatoom voorstelt of een $R^8C(=O)$ -groep waarin R^8 voornoemde betekenis heeft en die dezelfde is als
25 de door R^1 voorgestelde $R^8C(=O)$ -groep, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen verbindingen met de formule IB waarin R^9 een $R^8C(=O)$ -groep voorstelt waarin R^8 voornoemde betekenis heeft, R^{10} een waterstofatoom voorstelt of een $R^8C(=O)$ -groep waarin R^8 voornoemde betekenis heeft en
30 die dezelfde is als de door R^9 voorgestelde groep, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, worden bereid door reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, met een verbinding met de formule VII waarin X een chloor- of broomatoom voorstelt en R^8 de
35 boven aangegeven betekenis heeft, of met een verbinding met de

8400732

formule VIII waarin R^8 voornoemde betekenis heeft, al dan niet in aanwezigheid van een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een keton zoals aceton, aromatische koolwaterstof bijvoorbeeld benzeen of toluen, chloroform, dichloormethaan of dimethylformamide, en eventueel in aanwezigheid van een zuurbindend middel, bijvoorbeeld pyridine, triethylamine of een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) carbonaat of -waterstofcarbonaat, bij een temperatuur tussen 0°C en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel, onder vorming van een verbinding met de formule IB waarin R^9 de boven aangegeven betekenis heeft en R^{10} een waterstofatoom voorstelt of een $R^8\text{C}(=\text{O})$ -groep waarin R^8 voornoemde betekenis heeft, afhankelijk van de gekozen reactieomstandigheden en/of de toepassing van een overmaat verbinding met de formule VII of VIII. Desgewenst kan een alkalimetaalderivaat van de verbinding met de formule IA worden gebruikt.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een $R^{4a}\text{C}(=\text{O})$ -groep voorstelt waarin R^{4a} een waterstofatoom is, R^{2a} een waterstofatoom voorstelt en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen verbindingen met de formule IC waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, worden bereid door reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, met mierzuur, bij voorkeur in een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een keton zoals methylisobutylketon of een aromatische koolwaterstof zoals benzeen of toluen, bij de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een $R^{4a}\text{C}(=\text{O})$ -groep waarin R^{4a} waterstof is, voorstelt, R^{2a} een waterstofatoom voorstelt of een $R^{4a}\text{C}(=\text{O})$ -groep waarin R^{4a} waterstof is, voorstelt en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen verbindingen met de formule ID waarin R^{11} een waterstofatoom of een $\text{HC}(=\text{O})$ -groep voorstelt en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, worden bereid door reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de boven aangegeven

8400732

- betekenis heeft, met formylazijnzuuranhydride (dat kan worden bereid uit mierzuur en azijnzuuranhydride), al dan niet in een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een keton zoals aceton of een aromatische koolwaterstof zoals benzeen of toluen, en eventueel in aanwezigheid van een zuurbindend middel, bijvoorbeeld pyridine, triethylamine of een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) carbonaat of -waterstofcarbonaat, bij een temperatuur tussen 0°C en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel, onder vorming van een verbinding met de formule ID waarin R³ de boven aangegeven betekenis heeft en R¹¹ een waterstofatoom of een HC(=O)-groep voorstelt, afhankelijk van de gekozen reactieomstandigheden en/of de toepassing van een overmaat formylazijnzuuranhydride.
- 15 Verbindingen met de formule I waarin R¹ een R⁴C(=O)-groep waarin R⁴ de boven aangegeven betekenis heeft, voorstelt, R² een waterstofatoom voorstelt en R³ de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen verbindingen met de formule IE waarin R¹² een R⁴C(=O)-groep waarin R⁴ de boven aangegeven betekenis heeft, voorstelt en R³ de boven aangegeven betekenis heeft, worden bereid door selectief verwijderen door hydrolyse onder milde omstandigheden van een door R¹⁰ in de formule IB (waarin R³ en R⁹ de boven aangegeven betekenis hebben), voorgestelde R⁸C(=O)-groep of een door R¹¹ in de formule ID (waarin R³ de boven aangegeven betekenis heeft) voorgestelde HC(=O)-groep, dat wil zeggen selectieve hydrolyse onder milde omstandigheden van een verbinding met de formule I waarin R¹ en R² elk een R⁴C(=O)-groep voorstellen en R³ en R⁴ de boven aangegeven betekenis hebben, om een van de R⁴C(=O)-groepen te vervangen door een waterstofatoom. De hydrolyse kan bijvoorbeeld worden uitgevoerd met een waterige-ethanolische oplossing of suspensie van een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) waterstofcarbonaat of met ammoniak.
- 30 Verbindingen met de formule I waarin R¹ een R^{4b}C(=O)-groep voorstelt waarin R^{4b} een al dan niet gesubstitueerde,
- 35

8400732

rechte of vertakte alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen
zoals boven aangegeven voor R^4 voorstelt, R^2 een waterstof-
aatom voorstelt en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft,
dat wil zeggen verbindingen met de formule IF waarin R^{13}
5 een $R^{14}C(=O)$ -groep voorstelt waarin R^{14} de boven voor R^4
aangegeven betekenis heeft, en R^3 de boven aangegeven
betekenis heeft, worden bereid door reactie van een verbinding
met de formule IG waarin R^{15} een $R^{16}C(=O)$ -groep voorstelt
waarin R^{16} de boven voor R^{14} aangegeven betekenis heeft of
10 een fenoxgroep is, en R^3 de boven aangegeven betekenis
heeft, met een verbinding met de formule IX waarin R^{14} de
boven aangegeven betekenis heeft, om een van de groepen
 R^{15} te vervangen door een waterstofaatom en de andere door een
boven voor R^{13} aangegeven groep wanneer R^{15} een $R^{16}C(=O)$ -
15 groep waarin R^{16} een fenoxgroep is, voorstelt, en desgewenst
om de andere groep R^{15} te vervangen door een andere boven
voor R^{13} aangegeven groep wanneer R^{15} een $R^{16}C(=O)$ -groep
waarin R^{16} de boven voor R^{14} aangegeven betekenis heeft,
voorstelt. Het is duidelijk dat de gewenste verbinding met de
20 formule IF wordt verkregen door de verbindingen met de formule
IG en IX passend te kiezen. De reactie kan worden uitgevoerd
in water of een inert organisch oplosmiddel bijvoorbeeld een
alkanol met 1 - 4 koolstofatomen zoals ethanol of een
aromatische koolwaterstof zoals benzeen of tolueen, of een
25 waterig organisch oplosmiddel van de voornoemde soort, of,
en dat heeft de voorkeur, een overmaat van een verbinding met
de formule IX, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur
en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel, en, indien
nodig, onder verhoogde druk, en eventueel in aanwezigheid van
30 een base, bijvoorbeeld een alkalimetaalalkoxyde dat bijvoor-
beeld is afgeleid van de verbinding met de formule IX.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een $R^4C(=O)$ -
groep waarin R^4 de boven aangegeven betekenis heeft, voorstelt,
 R^2 een $R^4C(=O)$ -groep waarin R^4 de boven aangegeven betekenis
35 heeft, voorstelt en die gelijk aan of verschillend kan zijn van

8400732

- de door R^1 en R^3 voorgestelde $R^4C(=O)$ -groep zoals boven aangegeven, dat wil zeggen verbindingen met de formule IH waarin R^3 en R^{12} de boven aangegeven betekenis hebben en R^{17} een $R^4C(=O)$ -groep waarin R^4 de boven aangegeven betekenis heeft, voorstelt en die gelijk aan of verschillend kan zijn van de door R^{12} voorgestelde $R^4C(=O)$ -groep, worden bereid door reaktie van een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) derivaat van een verbinding met de formule IB waarin R^3 en R^9 de boven aangegeven betekenis hebben en R^{10} een waterstofatoom voorstelt, of van een verbinding met de formule IC waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen een verbinding met de formule IE waarin R^3 en R^{12} de boven aangegeven betekenis hebben, met mierzuur, formyl-azijnzuuranhydride of een verbinding met de formule VII waarin R^8 en X de boven aangegeven betekenis hebben. De reaktie kan worden uitgevoerd in een aprotisch oplosmiddel bijvoorbeeld dimethylformamide, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.
- Verbindingen met de formule I waarin R^1 en R^2 samen een $-CO-(CR^aR^b)_m-CO-$ groep waarin R^3 , R^a , R^b en m de boven aangegeven betekenis hebben, voorstellen, worden bereid door reaktie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, met een verbinding met de formule X waarin X, R^a , R^b en m de boven aangegeven betekenis hebben, of met een verbinding met de formule XI waarin R^a , R^b en m de boven aangegeven betekenis hebben, al dan niet in een inert organisch oplosmiddel bijvoorbeeld een keton zoals aceton, aromatische koolwaterstof zoals benzeen of toluen, chloroform, dichloormethaan of dimethylformamide, en eventueel in aanwezigheid van een zuurbindend middel, bijvoorbeeld pyridine, triethylamine of een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) carbonaat of -waterstofcarbonaat, bij een temperatuur tussen $0^\circ C$ en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel. Desgewenst kan een

8400732

alkalimetaalderivaat van een verbinding met de formule IA worden gebruikt.

Alkalimetaalderivaten van verbindingen met de formule IA en IE kunnen in situ worden bereid door reactie van
5 verbindingen met de formule IA en IE waarin R^3 en R^{12} de
boven aangegeven betekenis hebben, met een alkalimetaal-
(bijvoorbeeld natrium of kalium) hydride, in een inert
aprotisch oplosmiddel bijvoorbeeld dimethylformamide, bij
een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de reflux-
10 temperatuur van het reaktiemengsel.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5
zoals boven aangegeven, voorstelt, R^2 een waterstofatoom of
een groep R^5 zoals boven aangegeven, voorstelt en R^3 de
boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen verbindingen
15 met de formule IJ waarin R^{17} een waterstofatoom of een groep
 R^5 zoals boven aangegeven, voorstelt en R^3 en R^5 de boven
aangegeven betekenis hebben, worden bereid door reactie van een
verbinding met de formule XII waarin R^5 en R^{17} de boven
aangegeven betekenis hebben en R^{18} een rechte of vertakte
20 alkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen, bij voorkeur een
ethylgroep, voorstelt, met een verbinding met de formule V
waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft of een zuur-
additiezout daarvan bijvoorbeeld het hydrochloride.

De reactie van een verbinding met de formule XII met
25 een verbinding met de formule V kan worden uitgevoerd in een
inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een alkanol met
1 - 4 koolstofatomen zoals ethanol, azijnzuur of ethoxy-
ethanol, en bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur
en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel, en eventueel
30 in aanwezigheid van een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium
of kalium) acetaat, -carbonaat of -waterstofcarbonaat. Wanneer
een zuuradditiezout van een verbinding met de formule V wordt
gebruikt, wordt de reactie van de verbinding met de formule
XII uitgevoerd in aanwezigheid van een alkalimetaal- (bij-
35 voorbeeld natrium of kalium) acetaat, -carbonaat of -waterstof-

8400732

carbonaat.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5 zoals boven aangegeven, voorstelt, R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, en R^2 een waterstofatoom voorstelt of een
5 zelfde groep als de door R^1 voorgestelde groep R^5 , dat wil zeggen verbindingen met de formule IK waarin R^3 en R^5 de boven aangegeven betekenis hebben en R^{5a} een waterstofatoom voorstelt of een zelfde groep als boven aangegeven voor R^5 ,
10 worden bereid door reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft of een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) derivaat daarvan, met een of twee mol verbinding met de formule XIII waarin R^5 de boven aangegeven betekenis heeft en X^1 een chloor-, broom- of joodatoom voorstelt, al dan niet in
15 aanwezigheid van een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een aromatische koolwaterstof zoals benzeen of toluen, chloroform, dichloormethaan, tetrahydrofuran of dimethylformamide, en eventueel in aanwezigheid van een zuurbindend middel, bijvoorbeeld pyridine, triethylamine of een alkalimetaal-
20 (bijvoorbeeld natrium of kalium) waterstofcarbonaat, en eventueel in aanwezigheid van een kroonether (bijvoorbeeld 15-kroon-5 (1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadien) of 18-kroon-6 (1,4,7,10,13,16-hexa-oxacyclooctadecaan) bij een temperatuur tussen 0°C en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel. De
25 bereiding van verbindingen met de formule IK waarin R^{5a} een zelfde groep als boven aangegeven voor R^5 voorstelt, wordt bevorderd door toepassing van een overmaat verbinding met de formule XIII. Indien nodig kan een mengsel van verbindingen met de formule IK waarin R^{5a} een waterstofatoom voorstelt en
30 R^{5a} een zelfde groep als boven aangegeven voor R^{5a} voorstelt, worden gescheiden volgens bekende methoden bijvoorbeeld kristalliseren of chromatograferen over silicagel.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt die een groep $R^{18,19}\text{CH}$ -groep is waarin R^{18} en
35 R^{19} samen met het koolstofatoom waaraan zij zijn gebonden

8400732

een rechte of vertakte alkylgroep vormen met 1 - 8 koolstof-
atomen, al dan niet gesubstitueerd door een cyaangroep,
hydroxygroep, een rechte of vertakte alkoxygroep met 1 - 6
koolstofatomen, carboxylgroep, rechte of vertakte alkoxy-
5 carbonylgroep met 2 - 9 koolstofatomen of een of meer
halogeenatomen zoals chlooratomen, R^2 een waterstofatoom
voorstelt en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat
wil zeggen verbindingen met de formule IL waarin R^3 , R^{18} en
 R^{19} de boven aangegeven betekenis hebben, worden bereid door
10 reductie van de imine dubbele binding in een verbinding met
de formule XIV waarin R^3 , R^{18} en R^{19} de boven aangegeven
betekenis hebben. De reductie van de iminogroep in een ver-
binding met de formule XIV kan worden uitgevoerd met een
alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium) boor- of -cyanboor-
15 hydride, in een inert organisch oplosmiddel bijvoorbeeld een
alkanol met 1 - 4 koolstofatomen zoals methanol of ethanol,
of tetrahydrofuran bij een temperatuur tussen omgevings-
temperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5
20 zoals boven aangegeven, voorstelt, R^2 een waterstofatoom
voorstelt en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil
zeggen verbindingen met de formule IM waarin R^3 en R^5 de
boven aangegeven betekenis hebben, worden bereid door ver-
wijderen van de R^{20} CO-groep uit een verbinding met de formule
25 XV waarin R^{20} een rechte of vertakte alkyl- of alkoxygroep met
1 - 4 koolstofatomen voorstelt en R^3 en R^5 de boven aangegeven
betekenis hebben. De R^{20} CO-groep kan worden verwijderd door
selectieve hydrolyse, wanneer R^{20} een alkylgroep is, onder
milde basische omstandigheden of, wanneer R^{20} een alkoxy-
30 groep zoals een tert.butoxygroep is, onder milde basische
of zure omstandigheden, bijvoorbeeld door behandelen met een
alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) hydroxyde in
water of een inert organisch of waterig organisch oplosmiddel,
bijvoorbeeld een lage alkanol zoals methanol, of een mengsel
35 van water en een lage alkanol zoals methanol, of een an-

8400732

organisch zuur bijvoorbeeld chloorwaterstofzuur, in water of een waterig-organisch oplosmiddel bijvoorbeeld een mengsel van water en een lage alkanol zoals methanol, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel. Het is duidelijk dat wanneer R^5 in de formule XV een door een alkoxycarbonylgroep gesubstitueerde alkyl-, alkenyl- of alkynylgroep is, het verwijderen van de R^{20} CO-groep gepaard kan gaan door hydrolyse of, bij aanwezigheid van een lage alkanol in het reaktiemengsel, omestering van de alkoxycarbonylgroep tot respectievelijk een verbinding met de formule IM waarin R^5 een door een carboxylgroep gesubstitueerde alkyl-, alkenyl- of alkynylgroep is of waarin R^5 een alkyl-, alkenyl- of alkynylgroep is die is gesubstitueerd door een alkoxy-carbonylgroep waarin de alkoxyrest overeenkomt met de in het reaktiemengsel aanwezige alkanol, afhankelijk van de reactieomstandigheden.

Onder "lage alkanol" wordt hier verstaan een alkanol met 1 - 4 koolstofatomen tenzij anders aangegeven.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 en R^2 elk een methylgroep voorstellen en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, worden bereid door reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, met mierzuur in aanwezigheid van azijnzuur. De reactie kan al dan niet in een inert organisch oplosmiddel bijvoorbeeld een aromatische koolwaterstof zoals benzeen of toluen worden uitgevoerd, bij een temperatuur tussen 0°C en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel en, desgewenst, onder verhoogde druk.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt die een CH_2R^{21} groep is waarin R^{21} een rechte of vertakte alkylgroep voorstelt met 1 - 7 koolstofatomen, al dan niet gesubstitueerd door een cyaangroep, hydroxylgroep, rechte of vertakte alkoxygroep met 1 - 6 koolstofatomen of een of meer halogeenatomen zoals chlooratomen, R^2 een water-

8400732

stofatoom voorstelt en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen verbindingen met de formule IN waarin R^3 en R^{21} de boven aangegeven betekenis hebben, worden bereid door reductie van de carbonylgroep in een verbinding met de
5 formule XVI waarin R^3 en R^{21} de boven aangegeven betekenis hebben. De reductie van de carbonylgroep in een verbinding met de formule XVI kan worden uitgevoerd met een alkali-metaal- (bijvoorbeeld natrium) boorethaandithiolaat, in een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een lage alkanol
10 zoals methanol of ethanol, of tetrahydrofuran, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.

Verbindingen met de formule XIV waarin R^3 , R^{18} en R^{19} de boven aangegeven betekenis hebben, kunnen worden bereid door
15 reaktie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, met een verbinding met de formule XVII waarin R^{18} en R^{19} de boven aangegeven betekenis hebben.

De reaktie kan worden uitgevoerd in een lage alkanol
20 bijvoorbeeld methanol of ethanol, eventueel in aanwezigheid van een anorganisch zuur bijvoorbeeld chloorwaterstofzuur of zwavelzuur, en bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.

Verbindingen met de formule XV waarin R^3 , R^5 en R^{20} de
25 boven aangegeven betekenis hebben, kunnen worden bereid door reaktie van een verbinding met de formule XVIII waarin R^3 en R^{20} de boven aangegeven betekenis hebben, of een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) derivaat daarvan, met een verbinding met de formule XIX waarin R^5 en X^1 de boven
30 aangegeven betekenis hebben.

De reaktie kan worden uitgevoerd in een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld dichloormethaan, tetrahydrofuran of dimethylformamide, bij een temperatuur tussen omgevings-
35 temperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel, en wanneer een verbinding met de formule XVIII wordt gebruikt,

8400732

in aanwezigheid van een base bijvoorbeeld Triton B.

Alkalimetaalderivaten van verbindingen met de formule XVIII kunnen in situ worden bereid door reactie van een verbinding met de formule XVIII waarin R^3 en R^{20} de boven
5 aangegeven betekenis hebben, met een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) hydride, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reactiemengsel.

Verbindingen met de formule XVIII waarin R^3 en R^{20} de
10 boven aangegeven betekenis hebben, kunnen worden bereid door reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, met een verbinding met de formule XX waarin R^{20} en X de boven aangegeven betekenis hebben, of met een verbinding met de formule XXI waarin R^{20}
15 de boven aangegeven betekenis heeft, al dan niet in een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een keton zoals aceton, aromatische koolwaterstof zoals benzeen of toluen, chloroform, dichloormethaan of dimethylformamide, en eventueel in aanwezigheid van een zuurbindend middel, bijvoorbeeld
20 pyridine, triethylamine of een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) carbonaat of -waterstofcarbonaat, bij een temperatuur tussen 0°C en de refluxtemperatuur van het reactiemengsel.

Verbindingen met de formule XVI kunnen worden bereid
25 door reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, met een verbinding met de formule XXII waarin R^{21} en X de boven aangegeven betekenis hebben, of met een verbinding met de formule XXIII waarin R^{21} de boven aangegeven betekenis heeft. De reactie kan worden
30 uitgevoerd zoals boven aangegeven voor de reactie van een verbinding met de formule IA met een verbinding met de formule XX of XXI.

Verbindingen met de formule XVIII waarin R^{20} een rechte of vertakte alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen is, dat wil
35 zeggen verbindingen met de formule XXIV waarin R^{22} een rechte

8400732

of vertakte alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen voorstelt en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, kunnen worden bereid door reactie van een verbinding met de formule XXV waarin R^{23} een fenoxycgroep voorstelt en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, met een verbinding met de formule XXVI waarin R^{22} de boven aangegeven betekenis heeft. De reactie kan worden uitgevoerd in water, een inert waterig-organisch of inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een alkanol met 1 - 4 koolstofatomen zoals ethanol, of een aromatische koolwaterstof zoals benzeen of toluen, of, en dat heeft de voorkeur, een overmaat verbinding met de formule XXVI, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de reflux-temperatuur van het reaktiemengsel, en, indien noodzakelijk, onder verhoogde druk, en eventueel in aanwezigheid van een base, bijvoorbeeld een alkalimetaaloxycde dat bijvoorbeeld is afgeleid van de verbinding met de formule XXVI.

Verbindingen met de formule XXV kunnen worden bereid door reactie van een verbinding met de formule IA, waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, met een verbinding met de formule XXVII waarin R^{23} en X de boven aangegeven betekenis hebben. De reactie kan worden uitgevoerd zoals boven aangegeven voor de reactie van een verbinding met de formule IA met een verbinding met de formule XX.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een door R^1 voorgestelde groep R^5 voorstelt met een alkoxycarbonyl-substituent met 2 - 9 koolstofatomen, en R^2 een waterstof-atoom voorstelt of een groep R^5 met eventueel een alkoxy-carbonylsubstituent met 2 - 9 koolstofatomen, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, kunnen worden bereid door omesteren van een of beide alkoxycarbonylsubstituent(en) in laatstgenoemde verbinding met een alkanol met 1 - 8 koolstof-atomen, bijvoorbeeld methanol, waarvan de alkoxyrest verschilt van een of beide alkoxyresten in de door R^1 en eventueel R^2 voorgestelde groep(en) R^5 . De omestering kan worden uitgevoerd met een overmaat alkanol met 1 - 8 koolstofatomen

8400732

in aanwezigheid van een anorganisch zuur, bijvoorbeeld chloorwaterstofzuur, en eventueel in aanwezigheid van water, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.

- 5 Verbindingen met de formule I waarin R^5 een door R^1 voorgestelde groep R^5 voorstelt met een alkoxycarbonyl-substituent met 2 - 9 koolstofatomen, R^2 een waterstofatoom voorstelt of een groep R^5 met eventueel een alkoxycarbonyl-substituent met 2 - 9 koolstofatomen, en R^3 de boven
- 10 aangegeven betekenis heeft, kunnen worden bereid door verestering van een overeenkomstige verbinding met de formule I waarin een door R^1 voorgestelde groep R^5 een carboxyl-substituent draagt, en R^2 een waterstofatoom voorstelt of een groep R^5 met eventueel een carboxylsubstituent, met een
- 15 alkanol met 1 - 8 koolstofatomen. De verestering kan worden uitgevoerd met een alkanol met 1 - 8 koolstofatomen, in aanwezigheid van een veresteringsmiddel, bijvoorbeeld zwavelzuur, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.
- 20 Verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een rechte of vertakte alkylgroep met 1 - 8 koolstofatomen of alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 8 koolstofatomen voorstelt en gesubstitueerd zoals boven aangegeven met uitzondering van een cyaangroep, hydroxygroep, rechte of vertakte alkoxygroep met 1 - 6 koolstofatomen, carboxylgroep of
- 25 een of meer halogeenatomen als substituent(en), R^2 een waterstofatoom voorstelt, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen verbindingen met de formule IP waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, R^r een rechte of vertakte alkyleengroep met 1 - 8 koolstofatomen of alkenyleen- of alkynyleengroep met 2 - 8 koolstofatomen voorstelt, en R^{24} een rechte of vertakte alkoxygroep met 1 - 8 koolstofatomen, aminogroep al dan niet gesubstitueerd door een of twee rechte of vertakte alkylgroepen met elk 1 - 8 koolstofatomen en die
- 30 in het geval van twee alkylsubstituenten gelijk of ver-
- 35

8400732

schillend kunnen zijn, of gesubstitueerd door een of twee rechte of vertakte alkenyl- of alkynylgroepen met 2 - 8 koolstofatomen die in het geval van twee substituenten gelijk of verschillend kunnen zijn, alkoxyaminogroep met in de
5 al dan niet vertakte alkoxyrest 1 - 8 koolstofatomen, alkaansulfonamidogroep met in de al dan niet vertakte alkaanrest 1 - 8 koolstofatomen, of een Het-groep waarin Het de boven aangegeven betekenis heeft, voorstelt, kunnen worden bereid door reactie van een verbinding met de formule
10 XXXIII waarin R^r en R^3 de boven aangegeven betekenis hebben, met een verbinding met de formule XXXIV waarin R^{24} de boven aangegeven betekenis heeft, of wanneer R^{24} een alkaansulfonamidogroep is, een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium) zout van een alkaansulfonamide met de formule XXXIV. Wanneer
15 R^{24} een alkoxygroep is, kan de reactie worden uitgevoerd in aanwezigheid van een overmaat alkanol met de formule XXXIV, en wanneer R^{24} een aminogroep al dan niet gesubstitueerd door een of twee alkyl-, alkenyl- of alkynylgroepen, alkoxyaminogroep, alkaansulfonamidogroep of een Het-groep is, in een
20 inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een keton zoals methylethylketon, dimethylformamide of tolueen, in aanwezigheid van een base, bijvoorbeeld een alkalimetaal- (bijvoorbeeld kalium) carbonaat wanneer R^{24} een alkoxygroep of alkaansulfonamidogroep is, of in aanwezigheid van een alkali-
25 metaal- (bijvoorbeeld kalium) carbonaat of een overmaat ammoniak, mono- of di-alkyl-, alkenyl- of alkynylamine, alkoxyamine of heterocyclische verbinding met de formule XXXIV wanneer R^{24} een al dan niet gesubstitueerde aminogroep, alkoxyaminogroep of Het-groep is, bij een temperatuur tussen
30 omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reactiemengsel.

Verbindingen met de formule XXXIII kunnen worden bereid door reactie van een verbinding met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een rechte of vertakte alkylgroep met
35 1 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een carboxylgroep,

8400732

of rechte of vertakte alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een carboxylgroep is, met thionylchloride of fosforoxychloride, al dan niet in een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld tolueen, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel. Desgewenst kunnen de verbindingen met de formule XXXIII in situ worden bereid en zonder te isoleren tot reactie worden gebracht met een verbinding met de formule XXXIV. Een geschikte werkwijze voor het bereiden van verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een rechte of vertakte alkylgroep met 1 - 8 koolstofatomen of alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 8 koolstofatomen is en gesubstitueerd door een aminocarbonylgroep die is gesubstitueerd door een of twee alkylgroepen met elk 1 - 8 koolstofatomen, R^2 een waterstofatoom voorstelt, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, is door reactie van een verbinding met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een rechte of vertakte alkylgroep met 1 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een carboxylgroep, of een rechte of vertakte alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een carboxylgroep is, met fosforoxychloride en een passend gekozen mono- of dialkylamine in aanwezigheid van kaliumcarbonaat bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.

Bepaalde verbindingen met de formule XXXIII kunnen ook worden bereid door behandeling van een verbinding met de formule I waarin R^1 en R^2 samen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een groep vormen met de formule II waarin R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , R^h en n de boven aangegeven betekenis hebben, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, met water-vrij waterstofchloride in een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld chloroform, bij een temperatuur tussen omgevings-temperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5

8400732

5 voorstelt waarin R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep is met 1 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een alkaan-sulfonamidocarbonylgroep waarin de al dan niet vertakte alkaanrest 1 - 8 koolstofatomen bevat, R^2 een waterstof-
10 atoom voorstelt, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen verbindingen met de formule IQ waarin R^I en R^3 de boven aangegeven betekenis hebben en T^O een alkaan-sulfonamidogroep voorstelt met in de al dan niet vertakte alkaanrest 1 - 8 koolstofatomen, kunnen worden bereid door
15 reaktie van een verbinding met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep is met 1 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een onge-substitueerde aminocarbonylgroep of een al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 8 koolstofatomen en ge-
20 substitueerd door een ongesubstitueerde aminocarbonylgroep, dat wil zeggen een verbinding met de formule IP waarin R^I en R^3 de boven aangegeven betekenis hebben en R^{24} een onge-substitueerde aminogroep voorstelt, met een alkaansulfonyl-chloride waarin de al dan niet vertakte alkaanrest 1 - 8
25 koolstofatomen bevat. De reaktie kan worden uitgevoerd bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel en al dan niet in een inert organisch oplosmiddel bijvoorbeeld een keton zoals methylethylketon of toluen, en eventueel in aanwezigheid van een base
30 bijvoorbeeld een alkalimetaal- (bijvoorbeeld kalium) carbonaat.
Verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep is met 2 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een hydroxylgroep, of een al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroep met
35 3 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een hydroxylgroep, R^2 een waterstofatoom voorstelt, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen verbindingen met de formule IR waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft en R^S een al dan niet vertakte alkyleengroep met 2 - 8 koolstofatomen of een al dan niet vertakte alkenyleen- of alkynyleengroep met 3 - 8

8400732

koolstofatomen voorstelt, kunnen worden bereid door reductie van een carbonzuur met de formule XXXV of een ester daarvan waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, R^t een al dan niet vertakte alkyleengroep met 1 - 7 koolstofatomen of
5 al dan niet vertakte alkenyleen- of alkynyleengroep met 2 - 7 koolstofatomen voorstelt, R^u een waterstofatoom of al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 8 koolstofatomen voorstelt, en T^1 een waterstofatoom voorstelt of, wanneer R^u een alkylgroep is, een $R^{25}(C=O)$ -groep waarin R^{25} een al dan niet vertakte alkylgroep of alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen
10 voorstelt. Wanneer R^u een waterstofatoom is, kan de reductie worden uitgevoerd met natriumdihydrobis-(2-methoxyethoxy) aluminaat in een inert organisch oplosmiddel bijvoorbeeld tolueen, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en
15 de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel. Wanneer R^u een alkylgroep is, kan de reductie worden uitgevoerd met natriumboorhydride in methanol of tert.butanol als oplosmiddel en bij de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5
20 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep is met 1 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een chlooratoom, of een al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een chlooratoom, R^2 een waterstofatoom voorstelt, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen verbindingen met de
25 formule IS waarin R^3 en R^r de boven aangegeven betekenis hebben, kunnen worden bereid door reactie van een verbinding met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep is met 1 - 8 koolstofatomen en
30 gesubstitueerd door een hydroxylgroep of een al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een hydroxylgroep, R^2 een waterstofatoom voorstelt, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, met thionylchloride al dan niet in een inert organisch oplos-
35 middel bijvoorbeeld dichloormethaan of trichloormethaan, en

8400732

bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de reflux-temperatuur van het reaktiemengsel.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een alkylthiogroep is met in de al dan niet
5 vertakte alkylrest 1 - 4 koolstofatomen, R^2 een waterstof-
aatom voorstelt, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft,
dat wil zeggen verbindingen met de formule IT waarin R^3 de
boven aangegeven betekenis heeft en R^V een al dan niet ver-
takte alkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen voorstelt, kunnen
10 worden bereid door reactie van een alkalimetaal- (bijvoorbeeld
natrium of kalium) zout van een verbinding met de formule IA
waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, met een alkaan-
sulfenylchloride waarin de al dan niet vertakte alkylrest
1 - 4 koolstofatomen bevat, bijvoorbeeld onder koelen tot
15 bijvoorbeeld 0°C, in een inert organisch oplosmiddel bijvoor-
beeld toluen, en eventueel in aanwezigheid van een kroonether
bijvoorbeeld 15-kroon-5 of 18-kroon-6.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 en R^2 samen met
het stikstofaatom waaraan zij zijn gebonden een groep met de
20 formule XXXII vormen waarin R^P een al dan niet vertakte
alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen voorstelt, en R^q en R^3 de
boven aangegeven betekenis hebben, dat wil zeggen verbindingen
met de formule IU waarin R^3 , R^V en R^q de boven aangegeven
betekenis hebben, kunnen worden bereid door reactie van een
25 verbinding met de formule IA waarin R^3 de boven aangegeven
betekenis heeft, met een verbinding met de formule XXXVI waarin
 R^V de boven aangegeven betekenis heeft en R^W een waterstofaatom
of al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen
voorstelt, bijvoorbeeld, in aanwezigheid van een zuur reageren-
30 de katalysator bijvoorbeeld p-tolueensulfonzuur, al dan niet
in een inert organisch oplosmiddel bijvoorbeeld tetrahydro-
furan of dioxan, en bij de refluxtemperatuur van het reactie-
mengsel. De reactie kan worden uitgevoerd in een lage alkanol
bijvoorbeeld methanol of ethanol, eventueel in aanwezigheid
35 van een anorganisch zuur bijvoorbeeld chloorwaterstofzuur of

8400732

zwavelzuur, en bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 en R^2 samen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een groep met de formule XXXII vormen waarin R^p een aminogroep voorstelt die is gesubstitueerd door een of twee al dan niet vertakte, gelijke of verschillende alkylgroepen met 1 - 4 koolstofatomen, en R^q en R^3 de boven aangegeven betekenis hebben, dat wil zeggen verbindingen met de formule IW waarin R^x een al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen voorstelt en R^q en R^u de boven aangegeven betekenis hebben, kunnen worden bereid door reactie van een verbinding met de formule I waarin R^1 en R^2 samen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een groep vormen met de formule XXXII waarin R^p een al dan niet vertakte alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen voorstelt, en R^q en R^3 de boven aangegeven betekenis hebben, dat wil zeggen een verbinding met de formule IU waarin R^3 , R^v en R^q de boven aangegeven betekenis hebben, met een mono- of di-alkylamine waarin de al dan niet vertakte alkylrest(en) 1 - 4 koolstofatomen bevat en die in het geval van reactie met een di-alkylamine gelijk of verschillend kunnen zijn. De reactie kan worden uitgevoerd in een inert organisch oplosmiddel bijvoorbeeld tetrahydrofuran, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel, en bij voorkeur in aanwezigheid van een overmaat mono- of di-alkylamine.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep is met 1 - 8 koolstofatomen en al dan niet gesubstitueerd op de $\angle$ -plaats door een rechte of vertakte alkoxygroep met 1 - 6 koolstofatomen, R^2 een waterstofatoom voorstelt en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen verbindingen met de formule IY waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, R^y een waterstofatoom of al dan niet vertakte alkyl-

8400732

groep met 1 - 7 koolstofatomen voorstelt en T^2 een waterstofatoom of al dan niet vertakte alkoxygroep met 1 - 6 koolstofatomen voorstelt, kunnen worden bereid door reductie van de imine dubbele binding in een verbinding met de formule
5 XXXVII waarin R^3 , R^y en T^2 de boven aangegeven betekenis hebben. De reductie kan worden uitgevoerd met een alkali-metaal- (bijvoorbeeld natrium) boor- of cyanoboor-hydride, in een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een alkanol met 1 - 4 koolstofatomen zoals methanol of ethanol, of
10 tetrahydrofuran, bij een temperatuur tussen 0°C en 60°C. Wanneer de reductie van een verbinding waarin T^2 een alkoxygroep is wordt uitgevoerd onder milde omstandigheden ontstaat een verbinding met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep is met 1 - 8
15 koolstofatomen en op de α -plaats gesubstitueerd door een al dan niet vertakte alkoxygroep met 1 - 6 koolstofatomen, R^2 een waterstofatoom voorstelt en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen een verbinding met de formule IY waarin T^2 een alkoxygroep is. Wordt de reductie van een
20 verbinding waarin T^2 een alkoxygroep is onder meer drastische omstandigheden uitgevoerd dan ontstaat een verbinding met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte, ongesubstitueerde alkylgroep met 1 - 8 koolstofatomen is, R^2 een waterstofatoom voorstelt, en R^3 de
25 boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen een verbinding met de formule IY waarin T^2 een waterstofatoom is. En wanneer de reductie wordt uitgevoerd in een alkanol kan de door T^2 in de formule XXXVII voorgestelde alkoxygroep worden gealcoholiseerd waarbij een verbinding ontstaat waarin R^1 op
30 de α -plaats is gesubstitueerd door een met de gebruikte alcohol overeenkomstige alkoxygroep.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep is met 2 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een carboxylgroep,
35 al dan niet vertakte alkoxycarbonylgroep met 2 - 9 koolstof-

8400732

atomen of een aminocarbonylgroep die al dan niet is gesubstitueerd door een of twee al dan niet vertakte alkylgroepen met 1 - 8 koolstofatomen en die in het geval van twee alkylsubstituenten gelijk of verschillend kunnen zijn,

5 of gesubstitueerd door een of twee al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroepen met 2 - 8 koolstofatomen die in het geval van twee substituenten in de aminocarbonylgroep gelijk of verschillend kunnen zijn, R^2 een waterstofatoom voorstelt, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, dat wil zeggen

10 verbindingen met de formule IZ waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, R^2 een al dan niet vertakte alkyleengroep met 2 - 8 koolstofatomen voorstelt, en T^3 een hydroxylgroep, al dan niet vertakte alkoxygroep met 1 - 8 koolstofatomen of aminogroep al dan niet gesubstitueerd door een of twee

15 al dan niet vertakte alkylgroepen met elk 1 - 8 koolstofatomen en die in het geval van twee alkylsubstituenten in de aminogroep gelijk of verschillend kunnen zijn, of gesubstitueerd door een of twee al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroepen met 2 - 8 koolstofatomen en die in het geval

20 van twee substituenten in de aminocarbonylgroep gelijk of verschillend kunnen zijn, voorstelt, kunnen worden bereid door behandeling van een verbinding met de formule I waarin R^1 en R^2 samen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een groep vormen met de formule II waarin R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , R^h

25 en n de boven aangegeven betekenis hebben en met 2 - 8 koolstofatomen minus het koolstofatoom van de carbonylgroep, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, om de amidogroep in de groep met de formule II af te splitsen, met een waterige oplossing van een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of

30 kalium) hydroxyde eventueel in aanwezigheid van een lage alkanol bijvoorbeeld methanol bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reactiemengsel, een al dan niet vertakte alkanol met 1 - 8 koolstofatomen in aanwezigheid van een laag alkalimetaaloxide bijvoorbeeld natriummethoxyde, ethanolische chloorwaterstof eventueel

35

8400732

in aanwezigheid van water en bij een temperatuur tussen
omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reactie-
mengsel, of met ammoniak of een mono- of di-alkylamine waarin
de al dan niet vertakte alkylrest(en) elk 1 - 8 koolstof-
5 atomen bevatten en die in het geval van een dialkylamine
gelijk of verschillend kunnen zijn of een mono- of di-alkenyl-
of alkynyl-amine waarin de al dan niet vertakte alkenyl- of
alkynylrest(en) elk 2 - 8 koolstofatomen bevatten en die in
het geval van een di-alkenyl- of alkynyl-amine gelijk of
10 verschillend kunnen zijn eventueel in een organisch oplos-
middel bijvoorbeeld toluen, tetrahydrofuran of dioxan en
bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de reflux-
temperatuur van het reactiemengsel.

Verbindingen met de formule XXXVII waarin R^3 , R^Y en T^2
15 de boven aangegeven betekenis hebben, kunnen worden bereid door
reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de
boven aangegeven betekenis heeft, met een verbinding met de
formule XXXVIII waarin R^Y de boven aangegeven betekenis heeft,
onder vorming van een verbinding met de formule XXXVII
20 waarin T^2 een waterstofatoom is, of met een verbinding met de
formule XXXVI waarin R^V en R^W de boven aangegeven betekenis
hebben onder vorming van een verbinding met de formule XXXVII
waarin T^2 een alkoxygroep is. De reactie kan worden uitge-
voerd onder de boven voor de reactie van een verbinding met de
25 formule IA met een verbinding met de formule XVII aangegeven
omstandigheden.

Verbindingen met de formule XXXV waarin T^1 een waterstof-
atoom voorstelt kunnen worden bereid volgens de boven
aangegeven werkwijzen voor de bereiding van verbindingen met
30 de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een
door een carboxyl- of alkoxy-carbonylgroep gesubstitueerde
alkyl-, alkenyl- of alkynylgroep is, R^2 een waterstofatoom
voorstelt, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft. Ver-
bindingen met de formule XXXV waarin T^1 een groep $R^{25}(C=O)-$
35 groep voorstelt kunnen worden bereid zoals boven aangegeven

8400732

voor de bereiding van verbindingen met de formule XV.

Verbindingen met de formule I waarin R^1 en R^2 samen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een groep voorstellen met de formule II waarin R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , R^h en n de boven aangegeven betekenis hebben, en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, worden bereid volgens de werkwijze waarbij een verbinding met de formule XXVIII waarin R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , R^h , R^3 , X en n de boven aangegeven betekenis hebben wordt behandeld met een base. De behandeling met een base kan geschikt worden uitgevoerd met natriumhydride in dichloormethaan of dimethylsulfoxyde, kaliumwaterstofcarbonaat in ethanol en eventueel water, kaliumcarbonaat in aceton en eventueel water, triethylamine in ethanol en eventueel water of Triton B in ethanol en eventueel water, bij een temperatuur tussen omgevingstemperatuur en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.

Verbindingen met de formule XXVIII worden bereid door reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de boven aangegeven betekenis heeft, met een verbinding met de formule XXIX waarin X^2 een chloor- of broomatoom voorstelt en R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , R^h , X en n de boven aangegeven betekenis hebben, en X en X^2 gelijk of verschillend kunnen zijn, al dan niet in een inert organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een keton zoals aceton, aromatische koolwaterstof zoals benzeen of toluen, chloroform, dichloormethaan of dimethylformamide, en eventueel in aanwezigheid van een zuurbindend middel, bijvoorbeeld pyridine, triethylamine of een alkalimetaal- (bijvoorbeeld natrium of kalium) carbonaat of -waterstofcarbonaat, bij een temperatuur tussen 0°C en de refluxtemperatuur van het reaktiemengsel.

Desgewenst kan de verbinding met de formule XXVIII in situ worden bereid door reactie van een verbinding met de formule IA met een verbinding met de formule XXIX gevolgd door behandelen met een zwakke base onder vorming van een verbinding met de formule I waarin R^1 en R^2 samen met het

8400732

stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een groep vormen met de formule II waarin R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , R^h en n en R^3 de boven aangegeven betekenis hebben, zonder de verbinding met de formule XXVIII te isoleren.

- 5 Wanneer in een verbinding met de formule XXVIII R^e en/of R^f een waterstofatoom en/of R^g en R^h een alkylgroep met een Δ -waterstofatoom is of zijn, wordt bij de behandeling van een verbinding met de formule XXVIII met een base afhankelijk van de toegepaste reactieomstandigheden behalve een verbinding met
- 10 de formule I nog een verbinding gevormd waarin de pyrazool-ring op de 5-plaats een alkenylcarbonylaminogroep met open keten draagt, dat wil zeggen een verbinding met de formule I waarin de R^1R^2N -groep een alkenylcarbonylaminogroep met open keten voorstelt en R^3 de boven aangegeven betekenis heeft,
- 15 door eliminatie van waterstofchloride of waterstofbromide onder vorming van een ethenisch onverzadigde binding. Zo kan bijvoorbeeld wanneer in een verbinding met de formule XXVIII R^e de boven aangegeven betekenis heeft en R^f waterstof is, een verbinding met de formule XXX waarin R^c , R^d , R^e , R^g , R^h , R^3 en n de boven aangegeven betekenis hebben, worden ver-
- 20 kregen naast een verbinding met de formule I door eliminatie van waterstofchloride of waterstofbromide onder vorming van een ethenisch onverzadigde binding, en wanneer in een verbinding met de formule XXVIII R^g een alkylgroep met een
- 25 Δ -waterstofatoom en R^h een waterstofatoom of alkylgroep zonder Δ -waterstofatoom zijn, behalve een verbinding met de formule I nog een verbinding met de formule XXXI waarin R^c , R^d , R^e , R^f , R^h , R^3 en n de boven aangegeven betekenis hebben, en R^j en R^k , die gelijk of verschillend kunnen zijn, elk een
- 30 waterstofatoom of al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 3 koolstofatomen maar met niet meer dan 3 koolstofatomen in beide alkylgroepen samen, voorstellen. Het is duidelijk dat andere verbindingen met een soortgelijke structuur kunnen worden verkregen door eliminatie van waterstofchloride of
- 35 waterstofbromide onder vorming van een ethenisch onverzadigde

8400732

binding, bijvoorbeeld wanneer in een verbinding met de formule XXVIII R^h een alkylgroep met een α -waterstofatoom en R^g een waterstofatoom of alkylgroep zonder α -waterstofatoom zijn. Mengsels van verbindingen met de formule I en
5 verbindingen waarin de pyrazoolring op de 5-plaats een alkenylcarbonylaminogroep met open keten draagt, bijvoorbeeld verbindingen met de formule XXX en XXXI, kunnen gemakkelijk worden gescheiden in hun componenten met de formule I, bijvoorbeeld met de formule XXX en/of XXXI volgens
10 gebruikelijke of uit de literatuur bekende methoden, bijvoorbeeld chromatograferen over siliciumdioxide, selectieve oplosmiddelextractie of gefractioneerde kristallisatie.

De verbindingen verkregen uit verbindingen met de formule XXVIII waarin de pyrazoolring op de 5-plaats een
15 alkenylcarbonylaminogroep met open keten draagt, door eliminatie van waterstofchloride of waterstofbromide onder vorming van een ethenisch onverzadigde binding, bijvoorbeeld verbindingen met de formule XXX en XXXI waarin R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , R^h , R^j , R^k , R^3 en n de boven aangegeven betekenis
20 hebben, bezitten soortgelijke herbicide eigenschappen als de verbindingen met de formule I.

Zouten met voor de land-, tuin- en bosbouw aanvaardbare basen van verbindingen met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een door een carboxylgroep gesubstitueerde
25 alkyl-, alkenyl- of alkynylgroep is, kunnen worden bereid uit de overeenkomstige verbindingen met de formule I volgens gebruikelijke of uit de literatuur bekende methoden, bijvoorbeeld door reactie van een verbinding met de formule I en een stoichiometrische hoeveelheid van een passend gekozen base
30 bijvoorbeeld een alkalimetaalhydroxyde, carbonaat of waterstofcarbonaat, aardalkalimetaalhydroxyde of carbonaat, ammoniak of een amine bijvoorbeeld diethanolamine, triethanolamine, octylamine, morfoline of dioctylamine, in een geschikt oplosmiddel. Indien nodig kunnen de zouten worden gezuiverd door
35 een of twee keer omkristalliseren in een geschikt oplosmiddel.

8400732

Behalve voor de vorming van zouten van verbindingen met de formule I met het oog op toepassing als herbicide, kan de zoutvorming ook worden toegepast om de overeenkomstige verbindingen met de formule I te zuiveren door bijvoorbeeld profijt te trekken van het verschil in oplosbaarheid tussen de zouten en de stamverbindingen in water en organische oplosmiddelen, volgens algemeen bekende technieken.

Verbindingen met de formule V kunnen volgens bekende methoden worden bereid, bijvoorbeeld door reactie van 2,3-dichloor-5-trifluormethylpyridine met hydrazinehydraat in ethanol. Verbindingen met de formule VI, XII, XIII, XVII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII, XXIX, XXXIV, XXXVI en XXXVIII kunnen eveneens volgens bekende methoden worden bereid.

2,3-Dichloor-5-trifluormethylpyridine kan worden bereid zoals beschreven in de ter inzage gelegde Britse octrooi-aanvraag 2.002.368.

Bereidingsvoorbeelden

In de onderstaande bereidingsvoorbeelden werd het chromatograferen uitgevoerd over een siliciumdioxidekolom (Merck 0,040 - 0,063 mm) onder een druk van $6,6 \text{ N.m}^{-2}$.

Voorbeeld 3

Bereiding van verbinding nr. 1

Ethoxymethyleenmalonitril (2,68g, beschreven door J. Huber in Amer. Chem. Soc., 65, 2224 (1943)) en 3-chloor-2-hydrazino-5-trifluormethylpyridine (4,65g) werden toegevoegd aan een magnetisch geroerde oplossing van natriumacetaat (0,91g) in ijsazijn (20 ml) bij laboratoriumtemperatuur. Na 2 uren roeren precipiteerde een gele stof uit de gevormde helder bruine oplossing waarna het roeren nog 15 uren werd voortgezet. Na afloop werd het reaktiemengsel gefiltreerd. De verkregen vaste stof werd gewassen met achtereenvolgens azijnzuur, water, een waterige natriumwaterstofcarbonaatoplossing en water waarbij 3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl-hydrazino-methyleenmalonitril (1,68g) met een smeltpunt van $212 - 215^\circ\text{C}$ als een gele stof werd verkregen.

8400732

Het aldus verkregen 3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl-hydrazinomethyleenmalonitril werd 2 uren in ethoxyethanol (20 ml) verwarmd bij refluxtemperatuur. Na afloop werd de oplossing heet gefiltreerd waarna het filtraat werd afgekoeld, verdund met water (100 ml) en gefiltreerd. Het vaste bruine produkt werd gekristalliseerd in tolueen (50 ml) waarbij 5-amino-1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool (1,58g) met een smeltpunt van 199 - 200°C als een roomkleurige vaste stof werd verkregen.

10

Voorbeeld 4

Bereiding van verbindingen nr. 2 en 3

Aan een geroerde suspensie van 5-amino-1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool (1,0g, bereid zoals beschreven in voorbeeld 3) in chloroform (10 ml) werd acetylchloride (0,95 ml) toegevoegd bij 0°C. Aan het mengsel werd een oplossing van pyridine (0,56 ml) in chloroform (5 ml) toegevoegd bij 0 - 5°C. Hierna liet men het mengsel op laboratoriumtemperatuur komen en een nacht overstaan. Vervolgens werd de oplossing verdund met dichloormethaan (50 ml) en gewassen met zoutzuur (2N, 50 ml) en twee keer met water (2 x 50 ml), en na drogen boven water vrij magnesiumsulfaat ingedampt tot een gele vaste stof. Deze werd gechromatografeerd over een siliciumdioxidedekolom onder gradiëntelutie met mengsels van dichloormethaan en toenemende hoeveelheden ethylacetaat (van 0 tot 10 vol.%). Het eluaat dat de sneller lopende component bevatte, werd ingedampt waarbij 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-diacetylaminopyrazool (0,40g) met een smeltpunt van 134-136°C als een roomkleurige vaste stof werd verkregen. Door het eluaat dat de langzamer lopende component bevatte in te dampen, werd 5-aceetamido-1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool (0,30g) met een smeltpunt van 171 - 173°C als een kleurloze vaste stof verkregen.

8400732

Voorbeeld 5

Bereiding van verbinding nr. 4

Een mengsel van 5-amino-1-(3-chloor-5-trifluormethyl-
pyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool (1,0g) en poedervormig natrium-
5 hydride (0,17g) in droge dioxan (25 ml) werd 16 uren verwarmd
bij refluxtemperatuur. Na afloop werd het reaktiemengsel
afgekoeld en werd ethyljodide (1,13 ml) toegevoegd. Hierna
werd het mengsel 2 uren verwarmd onder refluxen en vervolgens
24 uren op laboratoriumtemperatuur gehouden waarna nog meer
10 ethyljodide (1 ml) werd toegevoegd. Na nog 24 uren staan bij
laboratoriumtemperatuur werd ingedampt tot droog. Het residu
werd opgelost in een mengsel van dichloormethaan (25 ml) en
water (25 ml). De organische laag werd gewassen met verdund
zoutzuur (2N, 25 ml), en na drogen boven watervrij magnesium-
15 sulfaat ingedampt tot een bruin residu.

Het residu werd gechromatografeerd onder elueren met
een mengsel van diethylether en hexaan (volumeverhouding 1:2).
Het eluaat dat de hoofdcomponent bevatte, werd ingedampt
waarbij 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-
20 ethylaminopyrazool (0,17g) met een smeltpunt van 82-84°C
als een bleekgele vaste stof werd verkregen die werd ge-
tritureerd met een mengsel van diethylether en hexaan.

Voorbeeld 6

Bereiding van verbinding nr. 5

25 Een mengsel van 5-amino-1-(3-chloor-5-trifluormethyl-
pyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool (1,0g) en p-tolueensulfonzuur-
hydraat (0,02g) in trimethylorthoformiaat (10 ml) werd
1 uur verwarmd bij refluxtemperatuur. Na afloop werd het
reaktiemengsel afgekoeld en ingedampt tot droog waarna het
30 residu werd gechromatografeerd onder elueren met dichloor-
methaan.

Het eluaat dat de hoofdcomponent bevatte, werd inge-
dampt tot een gele halfvaste stof (0,9g) die werd omge-
kristalliseerd in een mengsel van diethylether en hexaan waar-
35 bij 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-

8400732

methoxymethyleenaminopyrazool (0,7g) met een smeltpunt van 73 - 74°C als een kleurloze vaste stof werd verkregen.

Voorbeeld 7

Bereiding van verbindingen nr. 6 en 15

- 5 Aan een geroerde suspensie van 5-amino-1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool (1,0g) in chloroform (10 ml) werd propionylchloride (1,14g) toegevoegd bij 0°C. Aan de gevormde suspensie werd een oplossing van pyridine (0,55g) in chloroform (5 ml) in 10 minuten
10 onder roeren toegevoegd onder handhaving door uitwendig koelen van de temperatuur op 0 - 2°C. Het mengsel werd 16 uren geroerd bij laboratoriumtemperatuur. Na afloop werd de gevormde oplossing ingedampt tot droog. Het residu werd
15 opgelost in ethanol (10 ml) en basisch gemaakt met waterige ammoniak (d: 0,880, 10 ml). De basische oplossing werd 3 uren verwarmd bij refluxtemperatuur en daarna ingedampt tot droog. Het residu werd opgelost in dichloormethaan (100 ml) en achtereenvolgens één keer gewassen met water, twee keer met 2N zoutzuur en twee keer met water, en na drogen boven
20 watervrij magnesiumsulfaat ingedampt. De verkregen bruine vaste stof werd gekristalliseerd in tolueen (10 ml) waarbij 1-(2-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-propionamidopyrazool (0,46g) met een smeltpunt van 130 - 132°C als een zandkleurig poeder werd verkregen.
25 Op soortgelijke wijze maar onder vervanging van propionylchloride door valerylchloride en basisch maken van het reaktiemengsel met waterig kaliumwaterstofcarbonaat in plaats van waterige ammoniak, werd 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-pentaaanamidopyrazool met een
30 smeltpunt van 89 - 90°C bereid als een bruine vaste stof maar kristalliseren in een mengsel van tolueen en hexaan.

Voorbeeld 7

Bereiding van verbinding nr. 9

- 35 Aan een geroerde suspensie van 5-amino-1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool (5,0g) in droge

8400732

chloroform (75 ml) werd fenylchloorformiaat (5,44g) toegevoegd bij -10°C. Aan het mengsel werd pyridine (3,46g) in 5 minuten toegedruppeld onder handhaving van de temperatuur door uitwendig koelen op -10°C. Hierna werd het roeren 16 uren voortgezet waarbij men de temperatuur liet oplopen tot laboratoriumtemperatuur. Na afloop werd het reaktiemengsel afgekoeld tot -10°C en werden achtereenvolgens fenylchloorformiaat (2,72g) en pyridine (1,73g) toegevoegd. Vervolgens werd het reaktiemengsel nog 16 uren bij laboratoriumtemperatuur geroerd.

Het heldere reaktiemengsel werd ingedampt tot droog en het residu werd opgelost in diethylether (200 ml). De oplossing werd gewassen met water (3 x 200 ml), gedroogd boven natriumsulfaat en ingedampt tot een gele halfvaste stof die met toluene (15 ml) werd getritureerd waarbij 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-di(fenoxycarbonyl)aminopyrazool (7,9g) met een smeltpunt van 191 - 193°C als kleurloze kristallen werd verkregen.

Voorbeeld 8

Bereiding van verbindingen nr. 11, 10 en 14

1-(3-Chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-di(fenoxycarbonyl)aminopyrazool (bereid zoals in voorbeeld 7, 2,4g) werd toegevoegd aan een oplossing van natriummethoxyde in methanol (bereid uit poedervormig natriumhydride 0,11g) en watervrije methanol (15 ml)) en het mengsel werd 1 uur verwarmd onder refluxen.

Na afloop werd het reaktiemengsel ingedampt tot droog waarna het residu werd opgelost in dichloormethaan (150 ml) en water (150 ml). De organische laag werd afgescheiden, gewassen met water (2 x 100 ml), gedroogd boven watervrij magnesiumsulfaat en ingedampt tot een gele olie (1,4g) die werd gekristalliseerd in een mengsel van diethylether (5ml) en hexaan (15 ml) waarbij 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-methoxycarbonylaminopyrazool (0,68g) met een smeltpunt van 128 - 129°C als kleurloze kristallen

8400732

werd verkregen.

Op soortgelijke wijze maar onder vervanging van methanol door de hieronder aangegeven alcohol werden bereid:

5 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-isopropoxycarbonylaminopyrazool met een smeltpunt van 119 - 120°C als kleurloze kristallen na kristalliseren in een mengsel van diethylether en hexaan, uitgaande van isopropanol;

10 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-(2-propenyloxycarbonylamino)pyrazool met een smeltpunt van 105 - 106°C als kleurloze kristallen maar kristalliseren in een mengsel van diethylether en hexaan gevolgd door chromatograferen onder elueren met een mengsel van dichloor-
15 methaan en ethylacetaat (volumeverhouding 5:1), uitgaande van allylalcohol.

Voorbeeld 9

Bereiding van verbinding nr. 12

Een mengsel van 5-amino-1-(3-chloor-5-trifluormethyl-
20 pyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool (3,0g) en (±)3-chloor-2-methylpropionylchloride (7,3g) in droge acetonitril (15 ml) werd 5 uren verwarmd bij refluxtemperatuur. Na afloop werd het reaktiemengsel onder verminderde druk ingedampt tot een
25 vaste stof die na behandelen met ontkleuringskool werd omgekristalliseerd in tolueen waarbij (±)5-(3-chloor-2-methylpropionamido)-1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool (1,57g) met een smeltpunt van 151 - 152,5°C werd verkregen als een geelbruine vaste stof.

Voorbeeld 10

30 Bereiding van verbindingen nr. 13, 7 en 8

Een oplossing van 5-(3-chloor-2-methylpropionamido)-1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool (1,40g) in een mengsel van dimethylformamide (10 ml) en dichloor-
methaan (40 ml) werd in 1 uur toegedruppeld aan een snel ge-
35 roerde suspensie van poedervormig natriumhydride (0,21g) in

8400732

een mengsel van dimethylformamide (10 ml) en dichloor-
methaan (40 ml) bij laboratoriumtemperatuur. Het mengsel
werd 2 uren geroerd. Na afloop werd een verzadigde waterige
ammoniumchlorideoplossing toegevoegd. De organische laag
5 werd afgescheiden, gewassen met water, gedroogd boven watervrij
magnesiumsulfaat en ingedampt tot droog. Het residu werd
gechromatografeerd onder elueren met een mengsel van diethyl-
ether en hexaan (volumeverhouding 1:2). Het eluaat dat de
sneller lopende component bevatte werd ingedampt waarbij
10 ($\pm$)1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-
(3-methyl-2-oxo-acetidin-1-yl)pyrazool (0,33g) met een
smeltpunt van 123 - 124°C werd verkregen als kleurloze
kristallen.

Op soortgelijke wijze maar onder vervanging van
15 acetylchloride door het hieronder aangegeven zuurchloride
werden bereid:

1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-
dichlooraceetamidopyrazool met een smeltpunt van 165 - 166°C
als een lichtbruingele vaste stof na kristalliseren in een
20 mengsel van tolueen en hexaan, uitgaande van dichloor-
acetylchloride;

1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-
succinimidopyrazool met een smeltpunt van 200 - 201°C als
een licht geelbruine vaste stof na kristalliseren in een
25 mengsel van tolueen en hexaan, uitgaande van succinylchloride.

Voorbeeld 11

Bereiding van het in voorbeeld 3 gebruikte uitgangs 3- chloor-2-hydrazino-5-trifluormethylpyridine

2,3-Dichloor-5-trifluormethylpyridine (10,37g, be-
30 schreven in de ter inzage gelegde Britse octrooiaanvraag
2.002.368) werd toegevoegd aan een oplossing van hydrazine-
hydraat (99 - 100 gew.%, 7,5 ml) in ethanol (50 ml) en het
mengsel werd 24 uren verwarmd bij refluxtemperatuur. Na
afloop werd het reaktiemengsel afgekoeld en ingedampt tot
35 droog. Het residu werd omgekristalliseerd in ethanol (25 ml)

8400732

waarbij 3-chloor-2-hydrazino-5-trifluormethylpyridine (4,85g)
met een smeltpunt van 88 - 90°C werd verkregen als een
grijze vaste stof. Een monster daarvan werd omgekristalli-
seerd in n-hexaan waarbij 3-chloor-2-hydrazino-5-trifluor-
5 methylpyridine met een smeltpunt van 87°C werd verkregen als
kleurloze kristallen.

8400732

C o n c l u s i e s

1. N-Pyridylpyrazoolderivaten met de formule I op het formuleblad waarin R^1 (i) een waterstofatoom voorstelt, (ii) een $R^4C(=O)$ -groep voorstelt waarin R^4 een waterstofatoom, al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 7 koolstofatomen, al dan niet vertakte alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen of al dan niet vertakte alkenyloxygroep met 3 of 4 koolstofatomen voorstelt, waarbij de alkyl- en alkoxygroepen R^4 al dan niet gesubstitueerd zijn door een al dan niet vertakte alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen, al dan niet vertakte alkoxycarbonylgroep met 2 - 8 koolstofatomen of een of meer halogeenatomen, of R^4 een al dan niet door een methyl- of ethylgroep gesubstitueerde cycloalkylgroep met 3 - 6 koolstofatomen voorstelt, of R^4 een fenoxgroep voorstelt, (iii) een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 8 koolstofatomen of al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 8 koolstofatomen voorstelt, waarbij de alkyl-, alkenyl- en alkynylgroepen R^5 al dan niet gesubstitueerd zijn door een cyanogroep, hydroxygroep, al dan niet vertakte alkoxygroep met 1 - 6 koolstofatomen, carboxylgroep, al dan niet vertakte alkoxycarbonylgroep met 2 - 9 koolstofatomen, aminocarbonylgroep al dan niet gesubstitueerd door een of twee al dan niet vertakte alkylgroepen met 1 - 8 koolstofatomen en die, wanneer de aminocarbonylgroep is gesubstitueerd door twee alkylgroepen, gelijk of verschillend kunnen zijn, of gesubstitueerd door een of twee al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroepen met 2 - 8 koolstofatomen en die, wanneer de aminocarbonylgroep is gesubstitueerd door twee alkenyl- of alkynylgroepen, gelijk of verschillend kunnen zijn, alkoxyaminocarbonylgroep waarin de al dan niet vertakte alkoxyrest 1 - 8 koolstofatomen bevat, alkaansulfonamidocarbonylgroep waarin de al dan niet vertakte alkaanrest 1 - 8 koolstofatomen bevat, een $-C(=O)Het$ -groep waarin Het een verzadigde, stikstof bevattende heterocyclische groep voorstelt met 3 - 7 ringatomen met inbegrip

8400732

van tot twee extra heteroatomen bestaande uit zuurstof, stikstof en/of zwavel, en die via het stikstofatoom aan de ^{of een of meer halogeenatomen voorstelt} $-C(=O)-$ rest in de $-C(=O)-$ groep is gebonden, of R^5 een cycloalkylgroep voorstelt met 3 - 6 koolstofatomen en al

5 dan niet gesubstitueerd door een of meer al dan niet vertakte lage alkylgroepen met 1 - 4 koolstofatomen, R^2 (i) wanneer R^1 een waterstofatoom voorstelt, een waterstofatoom voorstelt, (ii) wanneer R^1 een $R^4C(=O)-$ groep waarin R^4 de boven

10 aangegeven betekenis heeft voorstelt, een waterstofatoom of een $R^4(=O)-$ groep waarin R^4 de boven aangegeven betekenis heeft voorstelt, (iii) wanneer R^1 een groep R^5 met de boven aangegeven betekenis voorstelt, een waterstofatoom of een

15 groep R^5 met de boven aangegeven betekenis voorstelt, of R^1 en R^2 samen een $-CO-(CR^aR^b)_m-CO-$ groep voorstellen waarin R^a en R^b , die gelijk of verschillend kunnen zijn, elk een waterstofatoom of een al dan niet vertakte alkylgroep met

20 1 - 4 koolstofatomen voorstellen en n 2 of 3 is, of R^1 en R^2 samen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden, een groep vormen met de formule II waarin R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , en R^h , die gelijk of verschillend kunnen zijn, elk een waterstof-

25 atoom of al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 6 koolstofatomen voorstellen en n 0, 1 of 2 is, en waarin, wanneer n 1 of 2 is, R^c en R^d in de delen $-[R^c(-)C(-R^d)]-$ en $-[R^c(-)C(-R^d)]_2-$ in de groep met de formule II, gelijk of

30 verschillend kunnen zijn, of R^1 een alkylthiogroep met in de al dan niet vertakte alkylrest 1 - 4 koolstofatomen en R^2 een waterstofatoom voorstellen, of R^1 en R^2 samen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een groep vormen met de

35 formule XXXII waarin R^p een al dan niet vertakte alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen voorstelt of een aminogroep gesubstitueerd door een of twee al dan niet vertakte alkylgroepen met elk 1 - 4 koolstofatomen en die, wanneer de aminogroep is gesubstitueerd door twee alkylgroepen, gelijk of verschillend kunnen zijn, en R^q een waterstofatoom of al dan

8400732

en R^3 een groep voorstelt met de formule III waarin R^6 een chlooratoom voorstelt, en wanneer R^5 een alkyl-, alkenyl- of alkynylgroep voorstelt die is gesubstitueerd door een carboxylgroep, zouten daarvan met voor de land-, tuin- en bosbouw aanvaardbare basen.

2. N-Pyridylpyrazoolderivaten volgens conclusie 1, waarin R^1 een $R^4C(=O)$ -groep voorstelt waarin R^4 een al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 7 koolstofatomen of al dan niet vertakte alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen en gesubstitueerd door een of meer chlooratomen voorstelt, en R^2 en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben.

3. N-Pyridylpyrazoolderivaten volgens conclusie 1, waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 8 koolstofatomen of al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 8 koolstofatomen en al dan niet gesubstitueerd zoals aangegeven in conclusie 1, voorstelt, en R^2 en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben.

4. N-Pyridylpyrazoolderivaten volgens conclusie 1 waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 8 koolstofatomen of al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een of meer chlooratomen voorstelt, en R^2 en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben.

5. N-Pyridylpyrazoolderivaten volgens conclusie 1 waarin R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen of al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 4 koolstofatomen en al dan niet gesubstitueerd zoals aangegeven in conclusie 1 of 4, voorstelt.

6. 5-Amino-4-cyano-1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)pyrazool, 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-diacetylaminopyrazool, 5-aceetamido-1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool, 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-ethylaminopyrazool, 1-(3-

8400732

chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-methoxy-
methyleenaminopyrazool, 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-
yl)-4-cyano-5-propionamidopyrazool, 1-(3-chloor-5-
trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-dichlooraceetamidopyrazool,
5 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-succinimido-
pyrazool, 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-di-
(fenoxycarbonyl)aminopyrazool, 1-(3-chloor-5-trifluor-
methylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-isopropoxycarbonylaminopyrazool,
1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-methoxy-
10 carbonylaminopyrazool, 5-(3-chloor-2-methylpropionamido)-
-1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyanopyrazool,
1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-(3-methyl-2-
oxo-azetidin-1-yl)-pyrazool, 1-(3-chloor-5-trifluormethyl-
pyrid-2-yl)-4-cyano-5-(2-propenyloxycarbonylamino)pyrazool en
15 1-(3-chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl)-4-cyano-5-pentaan-
amidopyrazool.

7. Werkwijze voor het bereiden van een verbinding met
de formule I waarin R^1 , R^2 en R^3 de in conclusie 1 aangegeven
betekenis hebben, door:

20 A) wanneer R^1 en R^2 elk een waterstofatoom voorstellen
en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, cyclise-
ring van een verbinding met de formule IV waarin R^3 de in
conclusie 1 aangegeven betekenis heeft,

25 B) wanneer R^1 en R^2 elk een waterstofatoom voorstellen
en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reactie
van een verbinding met de formule V waarin R^3 de in conclusie
1 aangegeven betekenis heeft, met een verbinding met de
formule VI waarin R^7 een al dan niet vertakte alkylgroep met
1 - 4 koolstofatomen voorstelt,

30 C) wanneer R^1 een $R^8C(=O)$ -groep voorstelt waarin R^8 de
in conclusie 1 voor R^4 aangegeven betekenis heeft met uit-
zondering van een waterstofatoom, R^2 een waterstofatoom of
een $R^8C(=O)$ -groep waarin R^8 voornoemde betekenis heeft en die
dezelfde is als de door R^1 voorgestelde $R^8C(=O)$ -groep, voor-
35 stelt en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft,

8400732

reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, of een alkali-metaalderivaat daarvan, met een verbinding met de formule VII waarin X een chloor- of broomatoom voorstelt en R^8 voornoemde betekenis heeft, of met een verbinding met de formule VIII waarin R^8 voornoemde betekenis heeft,

5 D) wanneer R^1 een $R^{4a}C(=O)$ -groep voorstelt waarin R^{4a} een waterstofatoom voorstelt, R^2 een waterstofatoom voorstelt en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, met mierzuur,

10 E) wanneer R^1 een $R^{4a}C(=O)$ -groep voorstelt waarin R^{4a} een waterstofatoom voorstelt, R^2 een waterstofatoom of een $R^{4a}C(=O)$ -groep waarin R^{4a} een waterstofatoom is, voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, met formylazijnzuur-anhydride,

15 F) wanneer R^1 een $R^4C(=O)$ -groep waarin R^4 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, voorstelt, R^2 een waterstofatoom voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, selectief verwijderen van een van de $R^4C(=O)$ -groep(en) in een verbinding met de formule I waarin R^1 en R^2 elk een $R^4C(=O)$ -groep voorstellen, en R^3 en R^4 de boven aangegeven betekenis hebben, door hydrolyse onder milde omstandigheden,

20 G) wanneer R^1 een $R^{4b}C(=O)$ -groep voorstelt waarin R^{4b} een al dan niet vertakte alkoxygroep voorstelt met 1 - 4 koolstofatomen zoals aangegeven voor R^4 in conclusie 1, R^2 een waterstofatoom voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reactie van een verbinding met de formule IG waarin R^{15} een $R^{16}C(=O)$ -groep voorstelt waarin R^{16} een al dan niet vertakte alkoxygroep voorstelt met 1 - 4 koolstofatomen en al dan niet gesubstitueerd door een alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen, alkoxycarbonylgroep met 2 - 8 koolstofatomen of een of meer halogeenatomen, of R^{16}

8400732

- een fenoxagroep voorstelt, met een verbinding met de formule IX waarin R^{14} de boven voor R^{4b} aangegeven betekenis heeft, onder vervanging van een van de groepen R^{15} door een waterstofatoom en de andere groep R^{15} door een $R^{14}C(=O)$ -groep waarin R^{14} de boven aangegeven betekenis heeft, wanneer R^{15} een $R^{16}C(=O)$ -groep waarin R^{16} een fenoxagroep is, voorstelt, en desgewenst vervanging van de andere groep R^{15} door een andere $R^{14}C(=O)$ -groep wanneer R^{15} een $R^{16}C(=O)$ -groep waarin R^{16} de boven voor R^{14} aangegeven betekenis heeft, voorstelt,
- 10 H) wanneer R^1 een $R^4C(=O)$ -groep waarin R^4 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, voorstelt, R^2 een $R^4C(=O)$ -groep voorstelt waarin R^4 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft en die gelijk aan of verschillend kan zijn van de door R^1 voorgestelde $R^4C(=O)$ -groep, en R^3 de in
- 15 conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reactie van een alkalimetaalderivaat van een verbinding met de formule IE waarin R^{12} een $R^4C(=O)$ -groep waarin R^4 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, met mierzuur, formylazijnzuur-
- 20 anhyride of een verbinding met de formule VII waarin R^8 en X de onder C) aangegeven betekenis hebben,
- I) wanneer R^1 en R^2 een $-CO-(CR^aR^b)_m-CO$ -groep waarin R^a , R^b en m de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben, voorstellen, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis
- 25 heeft, reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, met een verbinding met de formule X waarin R^a , R^b en m de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben en X de onder C) aangegeven betekenis heeft, of met een verbinding met de formule XI
- 30 waarin R^a , R^b en m de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben,
- J) wanneer R^1 een groep R^5 met de in conclusie 1 aangegeven betekenis voorstelt, R^2 een waterstofatoom of een groep R^5 zoals aangegeven in conclusie 1 voorstelt, en R^3 de
- 35 in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reactie van een

8400732

verbinding met de formule XII waarin R^{17} een waterstof-
atoom of een groep R^5 zoals aangegeven in conclusie 1 voor-
stelt, R^{18} een al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 4
koolstofatomen voorstelt, en R^5 de in conclusie 1 aangegeven
5 betekenis heeft, met een verbinding met de formule V waarin
 R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft,

K) wanneer R^1 een groep R^5 met de in conclusie 1
aangegeven betekenis heeft voorstelt, R^3 de in conclusie 1
aangegeven betekenis heeft, en R^2 een waterstofatoom voor-
10 stelt of een groep die dezelfde is als de door R^1 voorgestelde
groep R^5 , reactie van een verbinding met de formule IA
waarin R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, of
een alkalimetaalderivaat daarvan, met een of twee mol ver-
binding met de formule XIII waarin R^5 de in conclusie 1
15 aangegeven betekenis heeft en X^1 een chloor-, broom- of
joodatoom voorstelt,

L) wanneer R^1 een groep R^5 voorstelt die een $R^{18}R^{19}CH$ -
groep is waarin R^{18} en R^{19} samen met het koolstofatoom waaraan
zij zijn gebonden een al dan niet vertakte alkylgroep voor-
20 stellen met 1 - 8 koolstofatomen en al dan niet gesubstitu-
eerd door een cyaangroep, hydroxylgroep, al dan niet vertakte
alkoxygroep met 1 - 6 koolstofatomen, carboxylgroep, al dan
niet vertakte alkoxycarbonylgroep met 2 - 9 koolstofatomen of
een of meer halogeenatomen, en R^2 een waterstofatoom voorstelt,
25 en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reductie
van de imine dubbele binding in een verbinding met de formule
XIV waarin R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft
en R^{18} en R^{19} voornoemde betekenis hebben,

M) wanneer R^1 een groep R^5 met de in conclusie 1
30 aangegeven betekenis voorstelt, R^2 een waterstofatoom voor-
stelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft,
verwijderen van de $R^{20}CO$ -groep uit een verbinding met de
formule XV waarin R^3 en R^5 de in conclusie 1 aangegeven
betekenis hebben en R^{20} een al dan niet vertakte alkyl- of
35 alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen voorstelt,

8400732

N) wanneer R^1 en R^2 een methylgroep voorstellen en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reactie van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, met mierzuur in aanwezigheid van azijnzuur,

O) wanneer R^1 een groep R^5 voorstelt die een CH_2R^{21} -groep is waarin R^{21} een al dan niet vertakte alkylgroep voorstelt met 1 - 7 koolstofatomen en al dan niet gesubstitueerd door een cyaangroep, hydroxylgroep, rechte of vertakte alkoxygroep met 1 - 6 koolstofatomen of een of meer halogeenatomen, R^2 een waterstofatoom voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reductie van de carbonylgroep in een verbinding met de formule XVI waarin R^3 en R^{21} voornoemde betekenis hebben,

P) wanneer een door R^1 voorgestelde groep R^5 een alkoxycarbonylsubstituent met 2 - 9 koolstofatomen bevat en R^2 een waterstofatoom voorstelt of een groep R^5 die eventueel een alkoxycarbonylsubstituent met 2 - 9 koolstofatomen bevat, omesteren van de alkoxycarbonylsubstituent(en) in een verbinding zoals hierboven omschreven, met een alkanol met 1 - 8 koolstofatomen waarin de alkoxyrest verschilt van een of beide alkoxyresten in de door R^1 en R^2 voorgestelde groep(en) R^5 ,

Q) wanneer een door R^1 voorgestelde groep R^5 een alkoxy-carbonylsubstituent met 2 - 9 koolstofatomen bevat, en R^2 een waterstofatoom voorstelt of een groep R^5 die eventueel een alkoxycarbonylsubstituent met 2 - 9 koolstofatomen bevat, veresteren van een verbinding met de formule I waarin een door R^1 voorgestelde groep R^5 een carboxylsubstituent bevat en R^2 een waterstofatoom of een groep R^5 met eventueel een carboxylsubstituent voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, met een alkanol met 1 - 8 koolstofatomen,

R) wanneer R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 8 koolstofatomen of alkenyl-

8400732

of alkynylgroep met 2 - 8 koolstofatomen gesubstitueerd
zoals aangegeven in conclusie 1 met uitzondering van een
cyaangroep, hydroxylgroep, al dan niet vertakte alkoxygroep
met 1 - 6 koolstofatomen, carboxylgroep en een of meer
5 halogeenatomen als substituent(en) voorstelt, en R^2 een
waterstofatoom voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven
betekenis heeft, reactie van een verbinding met de formule
XXXIII waarin R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft
en R^r een al dan niet vertakte alkyleengroep met 1 - 8
10 koolstofatomen of al dan niet vertakte alkenyleen- of
alkynyleengroep met 2 - 8 koolstofatomen voorstelt, met een
verbinding met de formule XXXIV waarin R^{24} een al dan niet
vertakte alkoxygroep met 1 - 8 koolstofatomen, aminogroep al
dan niet gesubstitueerd door een of twee rechte of vertakte
15 alkylgroepen met 1 - 8 koolstofatomen en die, wanneer de
aminogroep is gesubstitueerd door twee alkylgroepen, gelijk
of verschillend kunnen zijn, of gesubstitueerd door een of
twee al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroepen met 2 - 8
koolstofatomen en die, wanneer de aminogroep is gesubstitu-
20 eerd door twee alkenyl- of alkynylgroepen, gelijk of ver-
schillend kunnen zijn, alkoxyaminogroep waarin de al dan niet
vertakte alkoxyrest 1 - 8 koolstofatomen bevat, alkaan-
sulfonamidogroep waarin de al dan niet vertakte alkaanrest
1 - 8 koolstofatomen bevat, of een groep Het zoals aangegeven
25 in conclusie 1 voorstelt, of wanneer R^{24} een alkaansulfon-
amidogroep is, een alkalimetaalzout van een alkaansulfonamide
met de formule XXXIV,

S) wanneer R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan
niet vertakte alkylgroep met 1 - 8 koolstofatomen en ge-
30 substitueerd door een alkaansulfonamidocarbonylgroep met
in de al dan niet vertakte alkaanrest 1 - 8 koolstofatomen
voorstelt, R^2 een waterstofatoom voorstelt, en R^3 de in
conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reactie van een ver-
binding met de formule I waarin R^1 een groep R^5 voorstelt
35 en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 8 koolstof-

8400732

atomen en al dan niet gesubstitueerd door een aminocarbonyl-
groep, of al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroep met
2 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een niet-gesubstitueerde
aminocarbonylgroep voorstelt, R^2 een waterstofatoom, en R^3 de
5 in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, met een alkaan-
sulfonylchloride waarin de al dan niet vertakte alkaanrest
1 - 8 koolstofatomen bevat,

T) wanneer R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan
niet vertakte alkylgroep met 2 - 8 koolstofatomen en ge-
10 substitueerd door een hydroxylgroep of al dan niet vertakte
alkenyl- of alkynylgroep met 3 - 8 koolstofatomen ge-
substitueerd door een hydroxylgroep voorstelt, R^2 een
waterstofatoom voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven
betekenis heeft, reductie van een carbonzuur met de formule
15 XXXV of een ester daarvan waarin R^3 de in conclusie 1 aan-
gegeven betekenis heeft, R^t een al dan niet vertakte alkyleen-
groep met 1 - 7 koolstofatomen of al dan niet vertakte
alkenyleen- of alkynyleengroep met 2 - 7 koolstofatomen voor-
stelt, R^u een waterstofatoom of al dan niet vertakte alkyl-
20 groep met 1 - 8 koolstofatomen en T^1 een waterstofatoom
voorstellen of, wanneer R^u een alkylgroep voorstelt, T^1 ook een
 $R^{25}(C=O)$ -groep kan voorstellen waarin R^{25} een al dan niet
vertakte alkyl- of alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen
voorstelt,

25 U) wanneer R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan
niet vertakte alkylgroep met 1 - 8 koolstofatomen en ge-
substitueerd door een chlooratoom of al dan niet vertakte
alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 8 koolstofatomen gesubstitu-
eerd door een chlooratoom voorstelt, R^2 een waterstofatoom
30 voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft,
reactie van een verbinding met de formule I waarin R^1 een
al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 8 koolstofatomen en
gesubstitueerd door een hydroxylgroep of al dan niet vertakte
alkenyl- of alkynylgroep met 2 - 8 koolstofatomen ge-
35 substitueerd door een hydroxylgroep voorstelt, R^2 een water-

8400732

stofatoom voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, met thionylchloride,

5 V) wanneer R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een alkylthiogroep met in de al dan niet vertakte alkylrest 1 - 4 koolstofatomen voorstelt, R^2 een waterstofatoom voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reaktie van een alkalimetaalzout van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, met een alkaansulfenylchloride waarin de al dan niet
10 vertakte alkaanrest 1 - 4 koolstofatomen bevat,
 wanneer R^1 en R^2 samen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een groep met de formule XXXII vormen waarin R^p een al dan niet vertakte alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen voorstelt, R^q de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reaktie
15 van een verbinding met de formule IA waarin R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, met een verbinding met de formule XXXVI waarin R^v een al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen en R^w een waterstofatoom of al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen
20 voorstellen,

 X) wanneer R^1 en R^2 samen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een groep met de formule XXXII vormen waarin R^p een aminogroep gesubstitueerd door een of twee
25 al dan niet vertakte alkylgroepen met elk 1 - 4 koolstofatomen en die gelijk of verschillend kunnen zijn, voorstelt, R^q de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reaktie van een verbinding met de formule I waarin R^1 en R^2 samen met het stik-
30 stofatoom waaraan zij zijn gebonden een groep met de formule XXXII vormen waarin R^p een al dan niet vertakte alkoxygroep met 1 - 4 koolstofatomen voorstelt, R^q de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, met een mono- of di-alkylamine waarin de al dan niet
35 vertakte alkylrest(en) elk 1 - 4 koolstofatomen bevatten en

8400732

die, wanneer de reactie wordt uitgevoerd met een di-alkylamine, gelijk of verschillend kunnen zijn,

5 Y) wanneer R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep met 2 - 8 koolstofatomen en al dan niet gesubstitueerd op de ω -plaats door een al dan niet vertakte alkoxygroep met 1 - 6 koolstofatomen voorstelt, R^2 een waterstofaatom voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, reductie van de imine dubbele binding in een
10 verbinding met de formule XXXVII, waarin R^y een waterstofaatom of al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 7 koolstofatomen voorstelt, T^2 een waterstofaatom of al dan niet vertakte alkoxygroep met 1 - 6 koolstofatomen voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft,

15 Z) wanneer R^1 een groep R^5 voorstelt en R^5 een al dan niet vertakte alkylgroep met 2 - 8 koolstofatomen en gesubstitueerd door een carboxylgroep, al dan niet vertakte alkoxycarbonylgroep met 2 - 9 koolstofatomen of aminocarbonylgroep al dan niet gesubstitueerd door een of twee al dan niet vertakte alkylgroepen met elk 1 - 8 koolstofatomen
20 en die, wanneer de aminocarbonylgroep is gesubstitueerd door twee alkylgroepen, gelijk of verschillend kunnen zijn, of gesubstitueerd door een of twee al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylgroepen met elk 2 - 8 koolstofatomen en die, wanneer de aminocarbonylgroep is gesubstitueerd door twee alkenyl- of
25 alkynylgroepen, gelijk of verschillend kunnen zijn, voorstelt, R^2 een waterstofaatom voorstelt, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, behandelen van een verbinding met de formule I waarin R^1 en R^2 samen met het stikstofaatom waaraan zij zijn gebonden een groep voorstellen met de
30 formule II waarin R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , R^h en n de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben en die 2 - 8 koolstofatomen bevat minus het koolstofaatom van de carbonylgroep, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, om de amiderest in de groep met de formule II af te splitsen, met respectievelijk
35 een waterige oplossing van een alkalimetaalhydroxyde,

8400732

al dan niet vertakte alkanol met 1 - 8 koolstofatomen in aanwezigheid van een laag alkalimetaaloxys of ethanolische waterstofchloride, of ammoniak of een mono- of di-alkylamine waarin de al dan niet vertakte alkylrest(en) 1 - 8 koolstofatomen bevatten en die in het geval van een dialkylamine gelijk of verschillend kunnen zijn, of een mono- of di-alkenyl- of alkynylamine waarin de al dan niet vertakte alkenyl- of alkynylrest(en) 2 - 8 koolstofatomen bevatten en die in het geval van een di-alkenyl- of alkynylamine gelijk of verschillend kunnen zijn,

AA) wanneer R^1 en R^2 samen met het stikstofatoom waaraan zij zijn gebonden een groep vormen met de formule II waarin R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , R^h en n de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, behandelen van een verbinding met de formule XXVIII waarin R^c , R^d , R^e , R^f , R^g , R^h en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben, en X een chloor- of broomatoom voorstelt, met een base.

8. Werkwijze volgens conclusie 7 waarbij een N-pyridylpyrazoolderivaat met de formule I waarin één of beide groepen R^1 en R^2 een carboxylsubstituent bevat(ten) en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft, met een voor de land-, tuin- en bosbouw aanvaardbare base op op zich bekende wijze wordt omgezet tot een zout.

9. N-Pyridylpyrazoolderivaten met de formule I waarin R^1 , R^2 en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben alsmede zouten daarvan met voor de land-, tuin- en bosbouw aanvaardbare basen zoals bereid met de werkwijze volgens conclusie 7 of 8.

10. Herbicidepreparaat dat als werkzaam bestanddeel tenminste één N-pyridylpyrazoolderivaat met de formule I waarin R^1 , R^2 en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben, of een zout daarvan, bevat, samen met een of meer verenigbare herbicidaal aanvaardbare verdunningsmiddelen of dragers en/of oppervlakte-actieve stoffen.

8400732

11. Herbicidepreparaat volgens conclusie 10 dat 0,05 - 90 gew.% N-pyridylpyrazoolderivaat of -derivaten bevat.

12. Herbicidepreparaat volgens conclusie 10 of 11 dat verder nog een of meer andere pesticideverbindingen, met inbegrip van herbicideverbindingen, bevat.

13. Werkwijze voor het bestrijden of beheersen van onkruid door op een plaats waar onkruid groeit of zal opkomen een herbicidewerkzame hoeveelheid van een N-pyridylpyrazool-derivaat met de formule I waarin R^1 , R^2 en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben of een zout daarvan, als een herbicidepreparaat volgens conclusie 10, 11 of 12, op te brengen.

14. 3-Chloor-5-trifluormethylpyrid-2-yl-hydrazino-methyleenmalonitril.

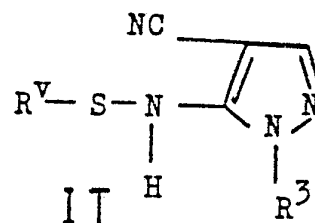
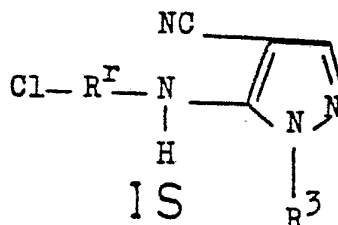
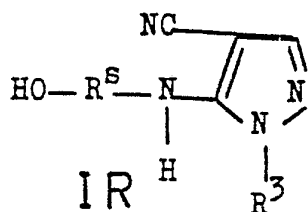
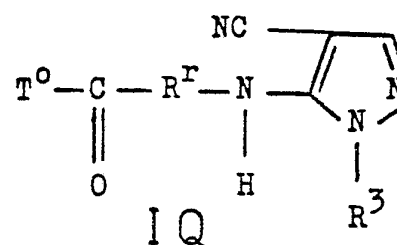
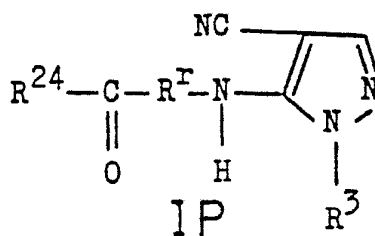
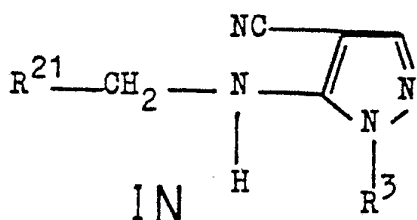
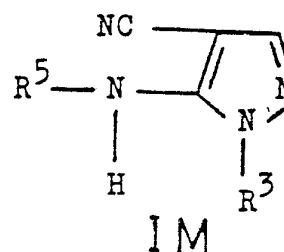
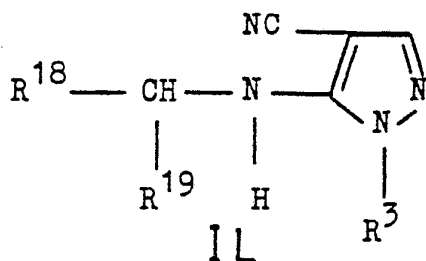
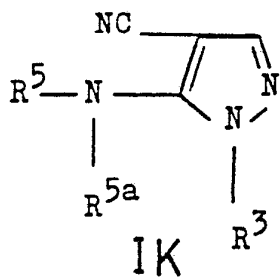
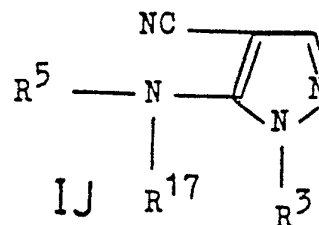
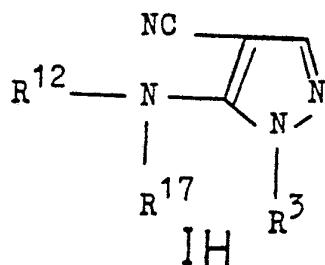
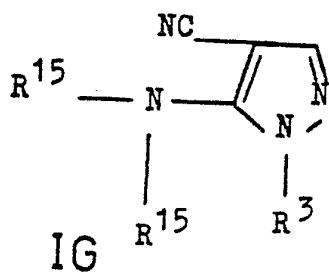
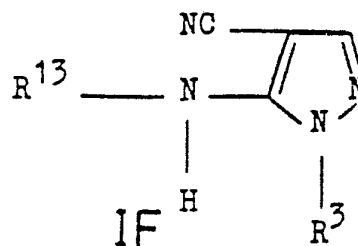
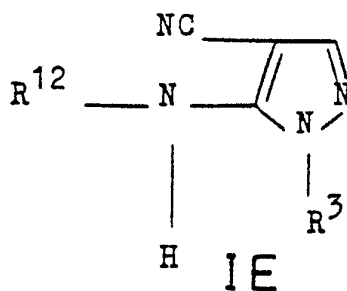
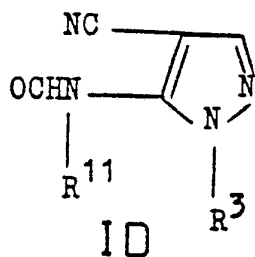
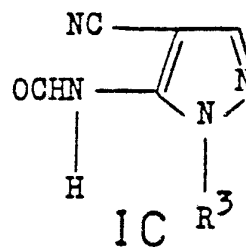
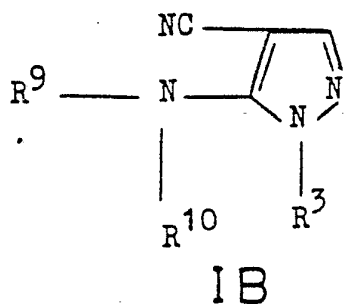
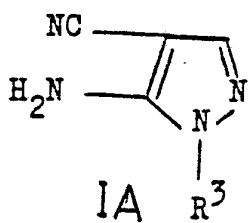
15. 15. Verbindingen met de formule I waarin de R^1R^2N -groep een alkenylcarbonylaminogroep met open keten is, en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft.

16. Verbindingen met de formule XXX waarin R^c , R^d , R^e , R^g , R^h , n en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben.

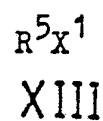
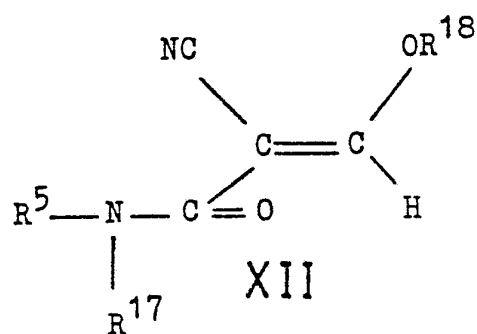
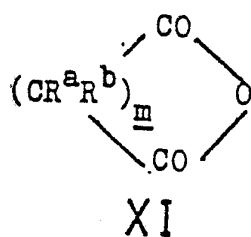
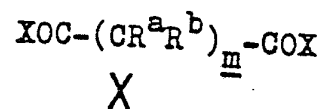
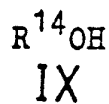
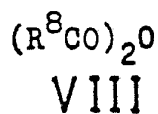
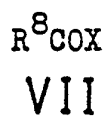
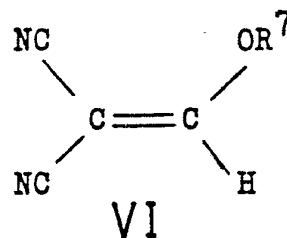
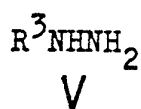
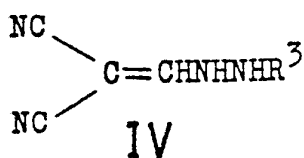
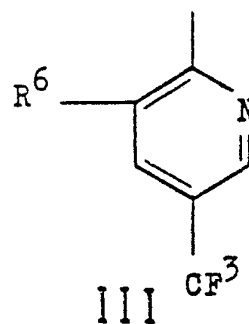
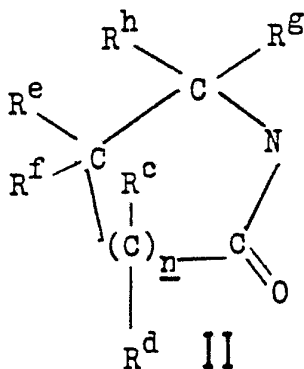
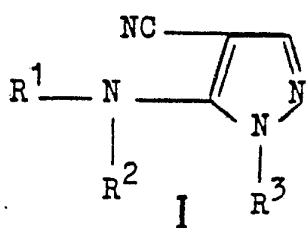
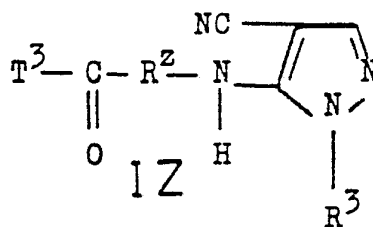
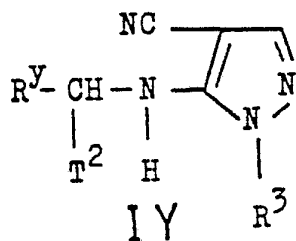
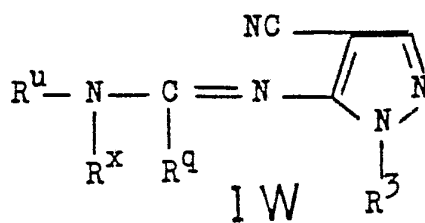
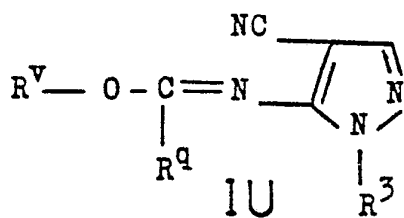
20. 17. Verbindingen met de formule XXXI waarin R^c , R^d , R^e , R^f , R^h en n de in conclusie 1 aangegeven betekenis hebben, R^k en R^j , die gelijk of verschillend kunnen zijn, elk een waterstofatoom of al dan niet vertakte alkylgroep met 1 - 3 koolstofatomen maar met niet meer dan 3 koolstofatomen in beide alkylgroepen samen, voorstellen en R^3 de in conclusie 1 aangegeven betekenis heeft.

30. 18. N-Pyridylpyrazoolderivaten, werkwijzen voor het bereiden daarvan, deze derivaten bevattende herbicidepreparaten en werkwijzen voor het bestrijden van onkruid daarmee, zoals beschreven in de beschrijving en voorbeelden.

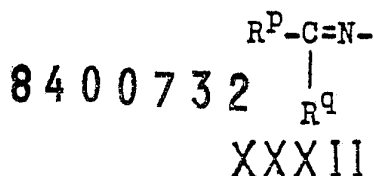
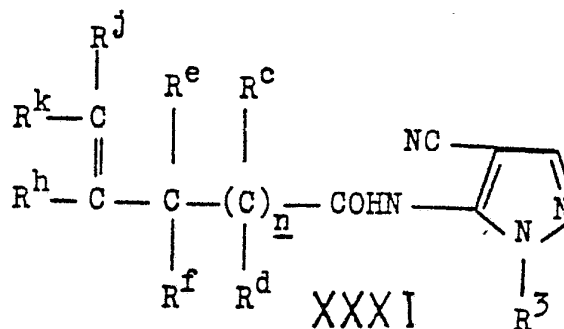
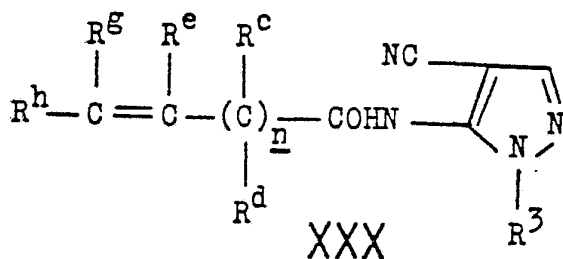
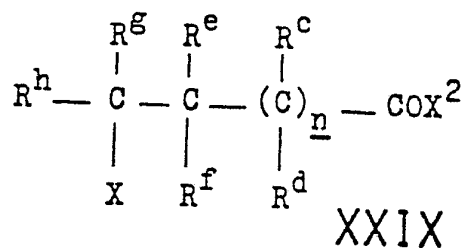
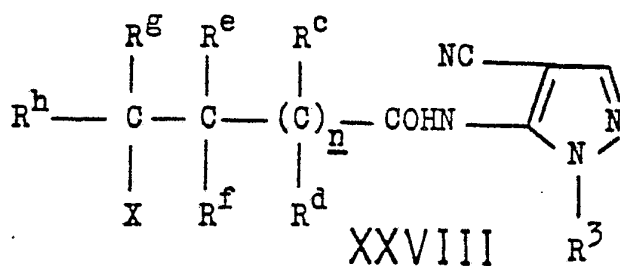
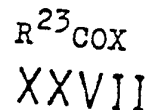
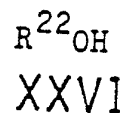
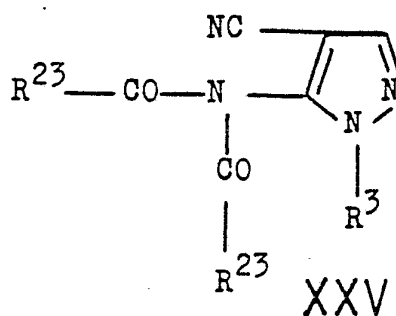
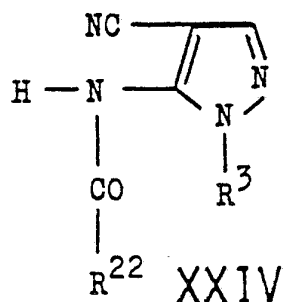
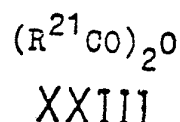
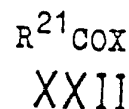
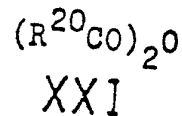
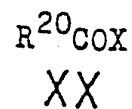
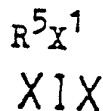
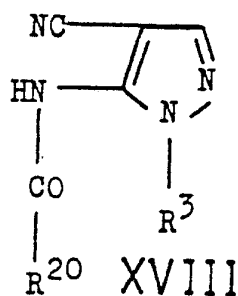
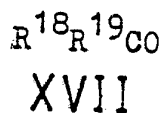
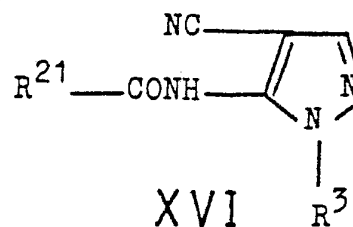
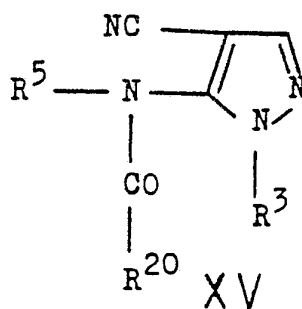
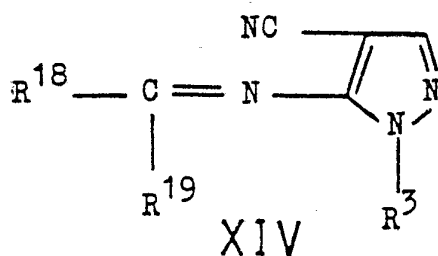
8400732

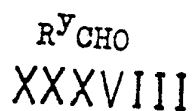
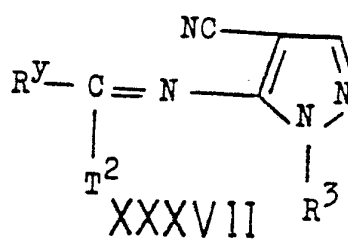
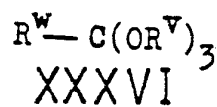
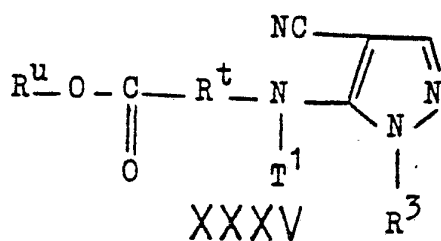
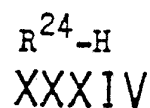
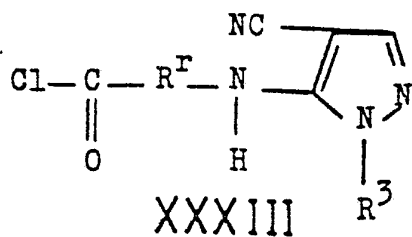


8400732



8400732





8400732