

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 960182 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **960182**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C07D401/04  
C07D413/04  
A01N 43/40**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **11.07.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.01.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **15.01.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **11.07.1994** PCT/EP1994/002264  
Internationell ansökan - International  
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority  
16.07.1993 DE 4323916

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 •BASF Aktiengesellschaft**, 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 •Schaefer, Peter**, Germany, SAKSA, (DE)  
**2 •Hamprrecht, Gerhard**, Germany, SAKSA, (DE)  
**3 •Heistracher, Elisabeth**, Germany, SAKSA, (DE)  
**4 •Koenig, Hartmann**, Germany, SAKSA, (DE)  
**5 •Klantz, Ralf**, Germany, SAKSA, (DE)  
**6 •Muenster, Peter**, Germany, SAKSA, (DE)  
**7 •Rang, Harald**, ALTRIP, SAKSA, (DE)  
**8 •Westphalen, Karl-Otto**, SPEYER, SAKSA, (DE)  
**9 •Gerber, Matthias**, Limburgerhof, SAKSA, (DE)  
**10 •Walter, Helmut**, Obrigheim, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

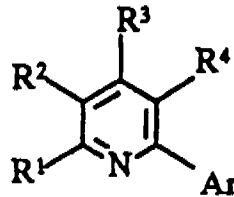
**Kolster Oy Ab**, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Herbisidisesti aktiivisia, substituoituja 2-fuusioituja fenyylipyridii nejä  
Herbicidiskt aktiva, substituerade 2-fusionerade fenyylpyridiner**

Herbisidisesti aktiivisia, substituoituja 2-fuusioituja  
fenyylipyridiinejä

Esillä oleva keksintö koskee uusia, substituoituja  
5 2-fenyylipyridiinejä, joilla on kaava I



I

10

jossa substituenteilla on seuraavat merkitykset:

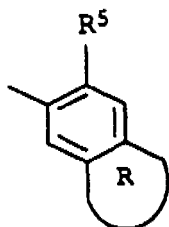
$R^1$ ,  $R^3$  ja  $R^4$  tarkoittavat toisistaan rippumatta ve-  
tyä, halogeenia,  $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyliä,  $C_{1-4}$ -  
alkoksi- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksia,  $C_{1-4}$ -alkoksi- $C_{1-4}$ -alkok-  
15 sia, hydroksyyliä,  $C_{1-4}$ -halogeenialkoksia, ( $C_{1-5}$ -alkyyli)kar-  
bonyylioksia, ( $C_{1-5}$ -halogeenialkyyli)karbonyylioksia, SH:ta,  
 $C_{1-4}$ -alkyyliitioa,  $C_{1-4}$ -alkyyliisulfinyyliä,  $C_{1-4}$ -alkyyliisul-  
fonyyliä,  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyliitioa,  $C_{1-4}$ -halogeenialkyy-  
liisulfinyyliä,  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyliisulfonyyliä, formyyliä,  
20 syaania, hydroksikarbonyyliä, ( $C_{1-4}$ -alkoksi)karbonyyliä,  
 $C_{1-4}$ -alkoksi( $C_{1-4}$ -alkoksi)karbonyyliä, ( $C_{1-4}$ -halogeenialkok-  
si)karbonyyliä, ( $C_{1-4}$ -alkyyli)karbonyyliä, ( $C_{1-4}$ -halogeenial-  
kyyli)karbonyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksi( $C_{1-4}$ -alkyyli)karbonyyliä,  
CONH<sub>2</sub>:ta, ( $C_{1-4}$ -alkyyli)aminokarbonyyliä, di( $C_{1-4}$ -alkyyli)-  
25 aminokarbonyyliä, pyrrolidinylikarbonyyliä, piperidinyy-  
likarbonyyliä, morfolinyylikarbonyyliä, nitroa, amina,  
 $C_{1-4}$ -alkyyliamina, di( $C_{1-4}$ -alkyyli)amina, pyrrolidinyyliä,  
piperidinyyliä, morfolinyyliä, ( $C_{1-4}$ -alkyyli)karbonyyliami-  
noa, ( $C_{1-4}$ -halogeenialkyyli)karbonyyliamina tai  $C_{1-4}$ -alkyy-  
30 lisulfonyyliamina;

$R^2$  on halogeeni, syaani, nitro,  $C_{1-4}$ -alkyyli,  $C_{1-4}$ -  
halogeenialkyyli,  $C_{1-4}$ -alkoksi,  $C_{1-4}$ -halogeenialkoksi,  $C_{1-4}$ -  
alkyyliitio,  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyliitio tai

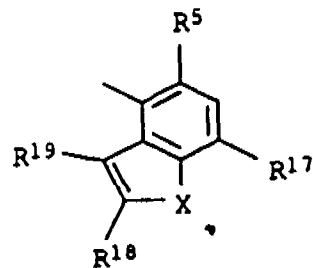
35 se muodostaa yhdessä  $R^1$ :n tai  $R^3$ :n kanssa trimety-  
leenin- tai tetrametyleeniketjun;

Ar on radikaali

5



tai



10 jolloin

$R^5$  on vety tai halogeeni;

X on happi tai rikki;

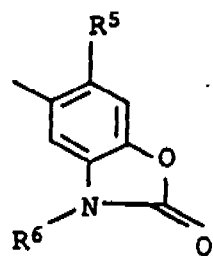
$R^{17}$  on halogeeni, syaani, nitro, hydroksyyli,  $C_{1-4}$ -alkoksi tai trifluorimetyyli;

15  $R^{18}$  on vety,  $C_{1-6}$ -alkyyli,  $C_{1-6}$ -halogeenialkyyli tai  $C_{1-4}$ -alkoksi- $C_{1-4}$ -alkyyli ja

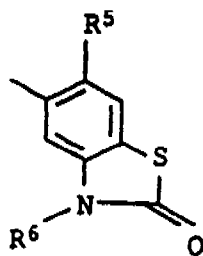
$R^{19}$  on vety tai  $C_{1-6}$ -alkyyli

ja jolloin rengas R on fuusioitunut heterosyklinen rengas, joka yhdessä fenyylirenkaan kanssa muodostaa jonkin seuraavista bisyklisistä renkaista (a) - (f):

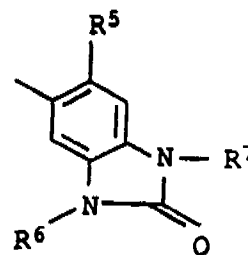
25



(a)

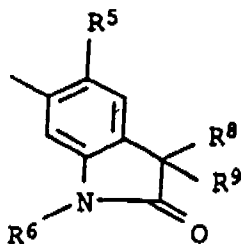


(b)

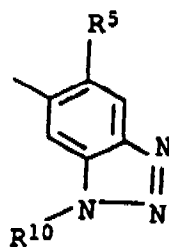


(c)

30

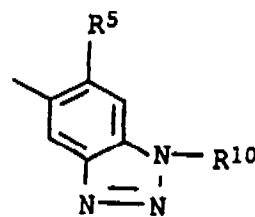


(d)



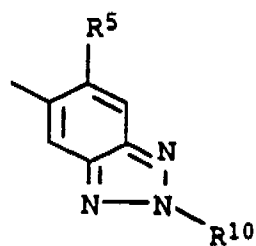
(e)

35

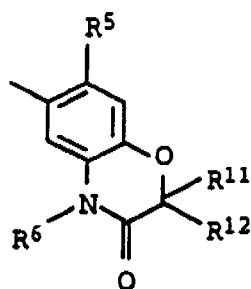


(f)

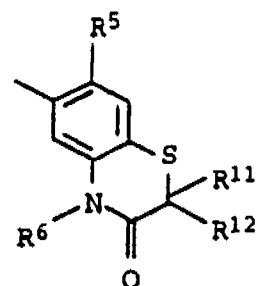
5



(g)

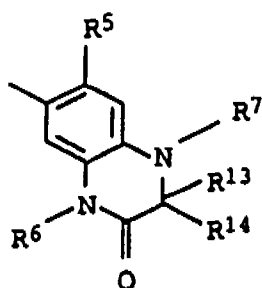


(h)



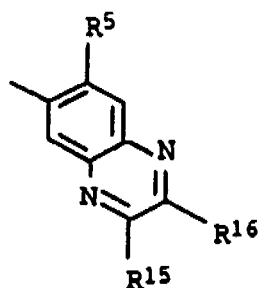
(i)

10



(k)

15



(l)

$R^6$ ,  $R^7$  ja  $R^{10}$  tarkoittavat toisistaan riippumatta  
 20 vetyä,  $C_{1-6}$ -alkyyliä,  $C_{2-6}$ -alkenyylejä,  $C_{2-6}$ -alkynyyliä,  $C_{1-6}$ -  
 halogeenialkyyliä,  $C_{2-6}$ -halogeenialkenyyliä,  $C_{2-6}$ -halogeeni-  
 alkynyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksi- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksi- $C_{1-2}$ -al-  
 koksi- $C_{1-4}$ -alkyyliä, 1-fenyylipropen-3-yyliä, syaani- $C_{1-4}$ -  
 alkyyliä,  $C_{3-6}$ -sykloalkyyli- $C_{1-6}$ -alkyyliä, (1-metyylitiosyk-  
 25 lopp-1-yyli)metyyliä, karboksyyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä, ( $C_{1-6}$ -al-  
 koksi)karbonyyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä, ( $C_{1-6}$ -halogeenialkoksi)kar-  
 bonyyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksi( $C_{1-2}$ -alkoksi)karbonyyli-  
 $C_{1-4}$ -alkyyliä, ( $C_{1-6}$ -alkoksi)karbonyyli( $C_{1-2}$ -alkoksi)karbonyy-  
 30  $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{3-6}$ -sykloalkyyli( $C_{1-2}$ -alkoksi)karbonyyli-  
 $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-5}$ -alkyyliaminokarbonyyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä, di-  
 ( $C_{1-5}$ -alkyyli)aminokarbonyyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{3-6}$ -sykloalkyy-  
 liä,  $C_{1-4}$ -alkyyliitio- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-4}$ -alkyyliisulfonyyliä,  
 $C_{3-6}$ -alkenyylioksi- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-8}$ -alkyylikarbonyyliä,  
 $C_{1-8}$ -alkoksikarbonyyliä,  $C_{1-6}$ -alkoksia, oksetan-3-yylioksi-  
 35 karbonyyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä, tietan-3-yylioksikarbonyyli- $C_{1-4}$ -

alkyyliä, oksetan-3-yylimetyyliä, 3-(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)oksetan-3-yylimetyyliä tai bentsyyliä, joka voi olla substituoi-  
maton tai johon voi olla liittynyt yhdestä kolmeen radi-  
kaalia, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluu halogeeni,  
5 C<sub>1-4</sub>-alkyyli ja C<sub>1-4</sub>-alkoksi;

R<sup>8</sup> ja R<sup>9</sup> tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä,  
C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, hydroksikarbonyyliä, (C<sub>1-4</sub>-alkoksi)karbonyyliä  
tai ne muodostavat yhdessä etyleenin, propyleenin,  
butyleenin, pentyleenin tai heksyleenin;

10 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> ja R<sup>14</sup> tarkoittavat toisistaan riippu-  
matta vetyä, halogeenia, C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, C<sub>1-6</sub>-halogeenialkyy-  
liä tai C<sub>1-4</sub>-alkoksi-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä;

R<sup>15</sup> ja R<sup>16</sup> tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä,  
klooria, bromia, C<sub>1-8</sub>-alkyyliä, -OR<sup>20</sup>:tä, -SR<sup>21</sup>:tä tai -N-  
15 (R<sup>22</sup>)-R<sup>23</sup>:a;

R<sup>20</sup> ja R<sup>21</sup> tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä,  
C<sub>1-8</sub>-alkyyliä, C<sub>1-8</sub>-halogeenialkyyliä, C<sub>4-7</sub>-sykloalkyyliä,  
johon puolestaan voi olla liittynyt aina kolmeen saakka  
C<sub>1-3</sub>-alkyyliiradikaalia, C<sub>3-6</sub>-alkenyliä, C<sub>5-7</sub>-sykloalkenyliä,  
20 johon puolestaan voi olla liittynyt aina kolmeen saakka  
C<sub>1-3</sub>-alkyyliiradikaalia, C<sub>3-6</sub>-halogeenialkenyyliä, syaani-C<sub>1-8</sub>-  
alkyyliä, C<sub>3-6</sub>-alkynyliä, C<sub>1-4</sub>-alkoksi-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, 2-tet-  
rahydrofuranyyli-C<sub>1-8</sub>-alkyyliä, 3-oksetanyyliä, 3-tietanyy-  
liä, karboksyyli-C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, (C<sub>1-8</sub>-alkoksi)karbonyyli-C<sub>1-6</sub>-  
25 alkyyliä, (C<sub>1-6</sub>-alkoksi)karbonyyli(C<sub>3-7</sub>-sykloalkyyliä), C<sub>1-4</sub>-  
alkoksi(C<sub>1-4</sub>-alkoksi)karbonyyli-C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, syklopropyyli-  
metyyliä, (1-metyylitiosykloprop-1-yyli)metyyliä, -CH(SH)-  
COOH:ta, -CH(SH)-CO-(C<sub>1-8</sub>-alkoksia), -CH(C<sub>1-8</sub>-alkyyli-  
tio)-COOH:ta, -CH(C<sub>1-4</sub>-alkyyli-  
tio)-CO-(C<sub>1-8</sub>-alkoksia), -CH<sub>2</sub>-CO-  
30 N(R<sup>9</sup>)-R<sup>10</sup>:tä, -CH(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)-CO-N(R<sup>9</sup>)-R<sup>10</sup>:tä, -C(C<sub>1-4</sub>-alkyy-  
li)<sub>2</sub>-CO-N(R<sup>9</sup>)-R<sup>10</sup>:tä, -CH<sub>2</sub>-CO-N(R<sup>9</sup>)-SO<sub>2</sub>-(C<sub>1-4</sub>-alkyyliä), -CH-  
(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)-CO-N(R<sup>9</sup>)-SO<sub>2</sub>-(C<sub>1-4</sub>-alkyyliä), -C(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)<sub>2</sub>-  
CO-N(R<sup>9</sup>)-SO<sub>2</sub>-(C<sub>1-4</sub>-alkyyliä), -S-CO-NH<sub>2</sub>:ta, -S-CO-N(C<sub>1-4</sub>-al-  
kyyli)-(C<sub>1-4</sub>-alkyyliä), -CH<sub>2</sub>-CO-O-(C<sub>1-6</sub>-alkyleeni)-COOH:ta,  
35 -CH<sub>2</sub>-CO-O-(C<sub>1-6</sub>-alkyleeni)-CO-(C<sub>1-6</sub>-alkoksia), -C(C<sub>1-4</sub>-alkyy-

li)<sub>2</sub>-CO-O-(C<sub>1-6</sub>-alkyleeni)-COOH:ta, -C(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)<sub>2</sub>-CO-O-  
 (C<sub>1-4</sub>-alkyleeni)-CO-(C<sub>1-6</sub>-alkoksia), -CH(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)-CO-O-  
 (C<sub>1-6</sub>-alkyleeni)-COOH:ta, -CH(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)-CO-O-(C<sub>1-6</sub>-alky-  
 leeni)-CO-(C<sub>1-6</sub>-alkoksia), C<sub>3-9</sub>-( $\alpha$ -alkyylialkylideeni)imino-  
 5 oksii-C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, fenyyliä, fenyyli-C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, fenyyli-  
 C<sub>3-6</sub>-alkenyliä, fenyyli-C<sub>3-6</sub>-alkynyliä tai fenoksi-C<sub>1-6</sub>-al-  
 kyyliä, jolloin kaikissa tapauksissa fenyylirengas voi  
 olla substituomaton tai siihen voi olla liittynyt yhdestä  
 kolmeen radikaalia, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluu  
 10 halogeeni, nitro, syaani, C<sub>1-4</sub>-alkyyli, C<sub>1-4</sub>-alkoksi, C<sub>1-4</sub>-  
 alkyyliitio, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli ja C<sub>2-6</sub>-alkenyli, 5- tai  
 6-jäsenistä heteroaryyliä, heteroaryyli-C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, hete-  
 roaryyli-C<sub>3-6</sub>-alkenyliä, heteroaryyli-C<sub>3-6</sub>-alkynyliä tai  
 heteroaryylioksi-C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, jolloin heteroaromaatti si-  
 15 sältää kaikissa tapauksissa yhdestä kolmeen heteroatomia,  
 jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluu yksi tai kaksi typ-  
 piatomia ja happi- tai rikkiatomi, ja jolloin heteroaro-  
 maatin kuhunkin substituotavaan rengasatomiin voi halut-  
 taessa lisäksi olla liittynyt radikaali, joka valitaan  
 20 ryhmästä, johon kuuluu hydroksyyli, halogeeni, C<sub>1-4</sub>-alkyyli,  
 C<sub>1-4</sub>-alkoksi, C<sub>1-4</sub>-alkyyliitio ja C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli;  
 R<sup>22</sup> ja R<sup>23</sup> tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä,  
 C<sub>1-8</sub>-alkyyliä, C<sub>2-8</sub>-alkenyliä, C<sub>3-8</sub>-alkynyliä, C<sub>1-8</sub>-halo-  
 geenialkyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkoksi-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkyyliitio-  
 25 C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, syaani-C<sub>1-8</sub>-alkyyliä, karboksyyli-C<sub>1-4</sub>-alkyy-  
 liä, (C<sub>1-4</sub>-alkoksi)karbonyyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, (C<sub>1-6</sub>-alkoksi)-  
 karbonyyli(C<sub>3-7</sub>-sykloalkyyliä), C<sub>1-4</sub>-alkyyliisulfonyyli-C<sub>1-4</sub>-  
 alkyyliä, C<sub>3-8</sub>-sykloalkyyliä, C<sub>1-6</sub>-alkoksia, (C<sub>3-6</sub>-sykloalkok-  
 si)karbonyyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkoksi(C<sub>1-4</sub>-alkoksi)kar-  
 30 bonyyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, fenyyliä, fenyyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, jol-  
 loin kaikissa tapauksissa fenyylirengas voi olla substitu-  
 oimaton tai siihen voi olla liittynyt yhdestä kolmeen ra-  
 dikaalia, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluu halogeeni,  
 nitro, syaani, C<sub>1-4</sub>-alkyyli, C<sub>1-4</sub>-alkoksi, C<sub>1-4</sub>-alkyyliitio,  
 35 C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli ja C<sub>2-6</sub>-alkenyli, 5- tai 6-jäsenistä

heteroaryyliä tai heteroaryyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä, jolloin heteroaromaatti sisältää yhdestä kolmeen heteroatomia, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluu yksi tai kaksi typpiatomia ja happi- tai rikkiatomi, ja jolloin heteroaromaatin kuhunkin substituotavaan rengasatomiin voi haluttaessa lisäksi olla liittynyt radikaali, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluu hydroksyyli, halogeeni,  $C_{1-4}$ -alkyyli,  $C_{1-4}$ -alkoksi,  $C_{1-4}$ -alkyyylitio ja  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyli;

5  
10 sekä kaavan I mukaisten yhdisteiden N-oksidgeja ja maataloudellisesti käyttökelpoisia suoloja, mikäli tällaisia esiintyy.

**Keksintö koskee edelleen**

- kaavan I mukaisten yhdisteiden, niiden N-oksidgein ja/tai maataloudellisesti käyttökelpoisten suolojen käyttöä herbisidienä ja kasveja kuivattavina ja/tai niiden lehtiä pudottavina aineina,

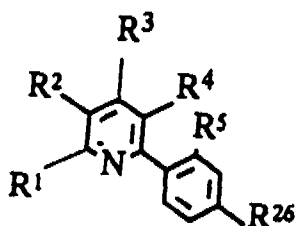
15  
20 - herbisidisiä koostumuksia ja koostumuksia kasvien kuivattamista ja/tai niiden lehtien pudottamista varten, jolloin koostumukset sisältävät aktiivisina aineina kaavan I mukaisia yhdisteitä, niiden N-oksidgeja ja/tai maataloudellisesti käyttökelpoisia suoloja,

- menetelmiä tällaisten herbisidisten koostumusten ja kasvien kuivattamiseen ja/tai niiden lehtien pudottamiseen tarkoitettujen koostumusten valmistamiseksi,

25  
30 - menetelmiä ei-toivottujen kasvien kasvun kontrolloimiseksi ja kasvien kuivattamiseksi ja/tai niiden lehtien pudottamiseksi käyttäen kaavan I mukaisia yhdisteitä sekä myös käyttäen kaavan I mukaisten yhdisteiden N-oksidgeja sekä maataloudellisesti käyttökelpoisia suoloja, ja lisäksi

- menetelmiä kaavan I mukaisten yhdisteiden valmistamiseksi.

Esillä oleva keksintö koskee edelleen kaavan IV mukaisten fenyylipyridiinien käyttöä



IV

5

jossa

substituenteilla  $R^1$  -  $R^5$  on samat merkitykset kuin kaavan I mukaisten yhdisteiden yhteydessä ja

10

$R^{26}$  on fluori, hydroksyyli tai  $C_{1-6}$ -alkoksi; sekä aromaattisten boorihappojen ja boorihappoestereiden XIX käyttöä ja uusia 2-(4-hydroksi-5-nitrofenyyli)pyridiinejä IX, 2-(4-hydroksi-5-aminofenyyli)pyridiinejä X sekä karboksanilideja XII.

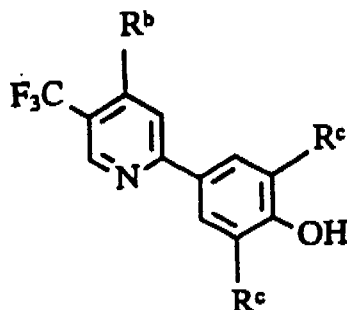
15

Tähän mennessä 2-fenyylipyridiinejä on kuvattu seuraavissa julkaisuissa: EP-hekemusjulkaisu nro 167 491; EP-hakemusjulkaisu nro 412 681; WO-julkaisu nro 94/05 153; WO-julkaisu nro 92/10 118; WO-julkaisu nro 92/22 203; CA 114 (11), 96724k: Izv. Timiryazevsk.S-Kh. Akad. 3, 155 - 160; Pestic, Sci. 21(3), 175 - 179; CA 113(19), 171837j: Nippon Kagaku Kaishi 5, 466 - 471; JP-julkaisu nro 1 211 586.

20

P. Boy et al. (Synlett 12, 923) kuvaavat 4-[(trifluorimetyyli)pyridyyli]fenolien valmistusta:

25

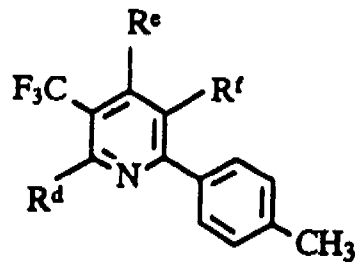


30

$R^b$  = vety tai trifluorimetyyli;  $R^c$  = vety tai tert-butyyli.

N. Katagiri et al. (Chem. Pharm. Bull. 36 (9), 354 - 72) kuvaavat substituoitujen 2-fenyyliipyridiinien valmistusta:

5



10

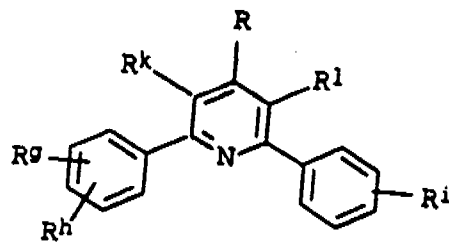
jossa

$R^d$  on vety, kloori tai metoksi,  $R^e$  on vety, metyyli, etyyli tai etoksi ja  $R^f$  on vety tai metyyli, tai  $R^e$  ja  $R^f$  muodostavat yhdessä  $(CH_2)_3:n$  tai  $(CH_2)_4:n$ .

15

Lopuksi, 2,6-diaryylipyridiinijohdannaisia, joilla on herbisidisiä ja lehtiä pudottavia ominaisuuksia, on kuvattu DE-hakemusjulkaisussa nro 4 020 257:

20



25

jossa

$R^g$  ja  $R^h$  tarkoittavat vetyä, halogeenia, alkyyliä, alkoksia tai halogeenialkyyliä,

30

$R^i$  on vety, halogeeni, syaani, alkyyli, alkoksi tai halogeenialkyyli ja

$R^k$  ja  $R^l$  tarkoittavat vetyä tai alkyyliä.

Mikäli tunnetuilla yhdisteillä yllipäättään on herbisidistä tai kuivattavaa/lehtiä pudottavaa vaikutusta, tämä ei ole aina täysin tyydyttävää.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin uusia, erityisesti herbisidisesti aktiivisia yhdisteitä, joilla voidaan aikaisempaa paremmin kontrolloida spesifisesti ei-toivottuja kasveja.

5           Keksinnön mukaisesti, nyt on keksitty substituoituja 2-fenyyliipyridiinejä, joilla on kaava I. Edelleen nyt on keksitty herbisidisiä koostumuksia, jotka sisältävät kaavan I mukaisia yhdisteitä ja joilla on hyvä herbisidinen vaikutus. Ne ovat siedettyjä tai selektiivisiä, erityisesti ruohomaisten viljelykasvien, kuten vehnän, maissin ja riisin, yhteydessä.

10           Edelleen on keksitty uusia, kaavan IX, X ja XII mukaisia välituotteita substituoitujen 2-fenyyliipyridiinien I valmistamista varten.

15           Keksinnön mukaiset yhdisteet I soveltuvat lisäksi pudottamaan ja kuivattamaan kasvin osia esim. puuvillasta, perunasta, rapsista, auringonkukasta, soiJapanavusta tai viljelypavuista.

20           Orgaaniset molekyyliyksiköt, jotka on mainittu edellä substituenttien  $R^1 - R^{27}$  yhteydessä tai (hetero)aromaattien radikaaleina, kuten halogeeninimitys, ovat yhteistermejä yksilöllisille, yksittäisten ryhmän jäsenten luetteloille. Kaikki hiilivetyketjut, so. kaikki alkyyli-, alkenyyli-, alkynyyli-, halogeenialkyyli-, halogeenialkenyyli-, halogeenialkynyyli- ja halogeenialkoksyyksiköt, sekä  $\alpha$ -alkyylialkylideeniyksikkö, voivat olla suoraketjuisia tai haaroittuneita. Halogenoidut substituentit sisältävät edullisesti yhdestä viiteen samanlaista tai erilaisista halogeeniatomia.

30           Spesifisiä esimerkkejä yksiköistä ovat:

- halogeeni: fluori, kloori, bromi ja jodi, edullisesti fluori ja kloori;

-  $C_{1-4}$ -alkyyli: metyyli, etyyli, n-propyyli, 1-metyylietyyli, n-butyli, 1-metyylipropyli, 2-metyylipropyli ja 1,1-dimetyylietyyli;

35

- C<sub>1-6</sub>-alkyyli: edellä mainitun mukainen C<sub>1-4</sub>-alkyyli sekä lisäksi n-pentyyli, 1-metyyllibutyylili, 2-metyyllibutyylili, 3-metyyllibutyylili, 2,2-dimetyyllipropyylili, 1-etyyllipropyylili, n-heksyyli, 1,1-dimetyyllipropyylili, 1,2-dimetyyllipropyylili, 1-metyyllipentyyli, 2-metyyllipentyyli, 3-metyyllipentyyli, 4-metyyllipentyyli, 1,1-dimetyyllibutyylili, 1,2-dimetyyllibutyylili, 1,3-dimetyyllibutyylili, 2,2-dimetyyllibutyylili, 2,3-dimetyyllibutyylili, 3,3-dimetyyllibutyylili, 1-etyyllibutyylili, 2-etyyllibutyylili, 1,1,2-trimetyyllipropyylili, 1,2,2-trimetyyllipropyylili, 1-etyyli-1-metyyllipropyylili ja 1-etyyli-2-metyyllipropyylili;

- C<sub>1-8</sub>-alkyyli: edellä mainitun mukainen C<sub>1-6</sub>-alkyyli sekä lisäksi mm. n-heptyyli, n-oktyyli;

- C<sub>2-4</sub>-alkenyylili: etenyylili, prop-1-en-1-yyli, prop-2-en-1-yyli, 1-metyyllietenenyylili, n-buten-1-yyli, n-buten-2-yyli, n-buten-3-yyli, 1-metyylliprop-1-en-1-yyli, 2-metyylliprop-1-en-1-yyli, 1-metyylliprop-2-en-1-yyli ja 2-metyylliprop-2-en-1-yyli;

- C<sub>3-6</sub>-alkenyylili: prop-1-en-1-yyli, prop-2-en-1-yyli, 1-metyylli-etenenyylili, n-buten-1-yyli, n-buten-2-yyli, n-buten-3-yyli, 1-metyylliprop-1-en-1-yyli, 2-metyylliprop-1-en-1-yyli, 1-metyylliprop-2-en-1-yyli, 2-metyylliprop-2-en-1-yyli, n-penten-1-yyli, n-penten-2-yyli, n-penten-3-yyli, n-penten-4-yyli, 1-metyylli-but-1-en-1-yyli, 2-metyyllibut-1-en-1-yyli, 3-metyyllibut-1-en-1-yyli, 1-metyyllibut-2-en-1-yyli, 2-metyyllibut-2-en-1-yyli, 3-metyyllibut-2-en-1-yyli, 1-metyyllibut-3-en-1-yyli, 2-metyyllibut-3-en-1-yyli, 3-metyyllibut-3-en-1-yyli, 1,1-dimetyylliprop-2-en-1-yyli, 1,2-dimetyylliprop-1-en-1-yyli, 1,2-dimetyylliprop-2-en-1-yyli, 1-etyylliprop-1-en-2-yyli, 1-etyylliprop-2-en-1-yyli, n-heks-1-en-1-yyli, n-heks-2-en-1-yyli, n-heks-3-en-1-yyli, n-heks-4-en-1-yyli, n-heks-5-en-1-yyli, 1-metyyllipent-1-en-1-yyli, 2-metyyllipent-1-en-1-yyli, 3-metyyllipent-1-en-1-yyli, 4-metyyllipent-1-en-1-yyli, 1-metyyllipent-2-en-1-yyli, 2-metyyllipent-2-en-1-yyli, 3-metyylli-

pent-2-en-1-yyli, 4-metyylipent-2-en-1-yyli, 1-metyyli-  
 pent-3-en-1-yyli, 2-metyylipent-3-en-1-yyli, 3-metyyli-  
 pent-3-en-1-yyli, 4-metyylipent-3-en-1-yyli, 1-metyyli-  
 pent-4-en-1-yyli, 2-metyylipent-4-en-1-yyli, 3-metyyli-  
 5 pent-4-en-1-yyli, 4-metyylipent-4-en-1-yyli, 1,1-dimetyy-  
 libut-2-en-1-yyli, 1,1-dimetyylibut-3-en-1-yyli, 1,2-dime-  
 tyylibut-1-en-1-yyli, 1,2-dimetyylibut-2-en-1-yyli, 1,2-  
 dimetyylibut-3-en-1-yyli, 1,3-dimetyylibut-1-en-1-yyli,  
 1,3-dimetyylibut-2-en-1-yyli, 1,3-dimetyylibut-3-en-1-yy-  
 10 li, 2,2-dimetyylibut-3-en-1-yyli, 2,3-dimetyylibut-1-en-  
 1-yyli, 2,3-dimetyylibut-2-en-1-yyli, 2,3-dimetyylibut-3-  
 en-1-yyli, 3,3-dimetyylibut-1-en-1-yyli, 3,3-dimetyylibut-  
 2-en-1-yyli, 1-etyylibut-1-en-1-yyli, 1-etyylibut-2-en-1-  
 yyli, 1-etyylibut-3-en-1-yyli, 2-etyylibut-1-en-1-yyli, 2-  
 15 etyylibut-2-en-1-yyli, 2-etyylibut-3-en-1-yyli, 1,1,2-tri-  
 metyyliprop-2-en-1-yyli, 1-etyyli-1-metyyliprop-2-en-1-  
 yyli, 1-etyyli-2-metyyliprop-1-en-1-yyli ja 1-etyyli-2-  
 metyyliprop-2-en-1-yyli, edullisesti etenyyli ja prop-2-  
 en-1-yyli;

20 -  $C_{2-8}$ -alkenyyli: etenyyli, edellä mainitun mukainen  
 $C_{3-6}$ -alkenyyli ja mm. n-hept-1-en-1-yyli, n-hept-2-en-1-yy-  
 li, n-hept-3-en-1-yyli, n-hept-4-en-1-yyli, n-hept-5-en-  
 1-yyli, n-hept-6-en-1-yyli, n-okt-1-en-1-yyli, n-okt-2-  
 en-1-yyli, n-okt-3-en-1-yyli, n-okt-4-en-1-yyli, n-okt-5-  
 25 en-1-yyli, n-okt-6-en-1-yyli ja n-okt-7-en-1-yyli;

-  $C_{2-6}$ -alkynyyli: etynyyli ja  $C_{3-6}$ -alkynyyli, kuten  
 prop-1-yn-1-yyli, prop-2-yn-3-yyli, n-but-1-yn-1-yyli, n-  
 but-1-yn-4-yyli, n-but-2-yn-1-yyli, n-pent-1-yn-1-yyli, n-  
 pent-1-yn-3-yyli, n-pent-1-yn-4-yyli, n-pent-1-yn-5-yyli,  
 30 n-pent-2-yn-1-yyli, n-pent-2-yn-4-yyli, n-pent-2-yn-5-yy-  
 li, 3-metyylibut-1-yn-1-yyli, 3-metyylibut-1-yn-3-yyli, 3-  
 metyylibut-1-yn-4-yyli, n-heks-1-yn-1-yyli, n-heks-1-yn-  
 3-yyli, n-heks-1-yn-4-yyli, n-heks-1-yn-5-yyli, n-heks-1-  
 yn-6-yyli, n-heks-2-yn-1-yyli, n-heks-2-yn-4-yyli, n-heks-  
 35 2-yn-5-yyli, n-heks-2-yn-6-yyli, n-heks-3-yn-1-yyli, n-

heks-3-yn-2-yyli, 3-metyylipent-1-yn-1-yyli, 3-metyyli-  
pent-1-yn-3-yyli, 3-metyylipent-1-yn-4-yyli, 3-metyyli-  
pent-1-yn-5-yyli, 4-metyylipent-1-yn-1-yyli, 4-metyyli-  
pent-2-yn-4-yyli ja 4-metyylipent-2-yn-5-yyli, edullisesti  
5 prop-2-yn-1-yyli ja 1-metyyliprop-2-yn-1-yyli;

- C<sub>2-8</sub>-alkynylyli: etynylyli, edellä mainitun mukainen  
C<sub>3-6</sub>-alkynylyli ja mm. n-hept-1-yn-1-yyli, n-hept-2-yn-1-yy-  
li, n-hept-3-yn-1-yyli, n-hept-4-yn-1-yyli, n-hept-5-yn-  
1-yyli, n-hept-6-yn-1-yyli, n-okt-1-yn-1-yyli, n-okt-2-  
10 yn-1-yyli, n-okt-3-yn-1-yyli, n-okt-4-yn-1-yyli, n-okt-5-  
yn-1-yyli, n-okt-6-yn-1-yyli ja n-okt-7-yn-1-yyli;

- C<sub>3-6</sub>-halogeenialkenyyli: kuten edellä C<sub>3-6</sub>-alkenyy-  
li, mutta jokaisen tapauksessa yhdestä kolmeen vetyatomia  
on korvattu fluorilla, kloorilla ja/tai bromilla;

15 - C<sub>2-8</sub>-halogeenialkenyyli: kuten edellä C<sub>2-8</sub>-al-  
kenyyli, mutta jokaisen tapauksessa yhdestä kolmeen vety-  
atomia on korvattu fluorilla, kloorilla ja/tai bromilla;

- C<sub>2-8</sub>-halogeenialkynylyli: kuten edellä C<sub>2-8</sub>-alkynyly-  
li, mutta jokaisen tapauksessa yhdestä kolmeen vetyatomia  
20 on korvattu fluorilla, kloorilla ja/tai bromilla;

- C<sub>3-6</sub>-sykloalkyyli: syklopropyyli, syklobutylyli,  
syklopentylyli ja sykloheksyyli, edullisesti syklopropyyli,  
syklopentylyli ja sykloheksyyli;

25 - C<sub>4-7</sub>-sykloalkyyli: syklobutylyli, syklopentylyli,  
sykloheksyyli ja sykloheptylyli, edullisesti syklopentylyli  
ja sykloheksyyli;

- C<sub>5-7</sub>-sykloalkenyyli, esim.: syklopent-1-enyyli,  
syklopent-2-enyyli, syklopent-3-enyyli, sykloheks-1-enyy-  
li, sykloheks-2-enyyli, sykloheks-3-enyyli, syklohept-1-  
30 enyyli, syklohept-2-enyyli, syklohept-3-enyyli ja syklo-  
hept-4-enyyli;

- (C<sub>3-6</sub>-sykloalkoksi)karbonylyli: syklopropoksikar-  
bonylyli, syklobutoksikarbonylyli, syklopentoksikarbonylyli  
ja sykloheksoksikarbonylyli, edullisesti syklopropoksikar-

bonyyli, syklopentoksikarbonyyli ja sykloheksoksikarbonyyli;

-  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyli: kuten edellä  $C_{1-4}$ -alkyyli, mutta on osittain tai kokonaan substituoitu fluorilla, kloorilla ja/tai bromilla, so. esim. kloorimetyyli, di-  
 5 kloorimetyyli, trikloorimetyyli, fluorimetyyli, difluorimetyyli, trifluorimetyyli, kloorifluorimetyyli, dikloorifluorimetyyli, klooridifluorimetyyli, 1-fluorietyyli, 2-  
 10 fluorietyyli, 2,2-difluorietyyli, 2,2,2-trifluorietyyli, 2-kloori-2-fluorietyyli, 2-kloori-2,2-difluorietyyli, 2,2-dikloori-2-fluorietyyli, 2,2,2-trikloorietyyli, pentafluorietyyli ja 3-klooripropyli, edullisesti trifluorimetyyli;

-  $C_{1-6}$ -halogeenialkyyli: kuten edellä  $C_{1-6}$ -alkyyli, mutta on osittain tai kokonaan substituoitu fluorilla, kloorilla ja/tai bromilla;

-  $C_{1-8}$ -halogeenialkyyli: kuten edellä  $C_{1-8}$ -alkyyli, mutta on osittain tai kokonaan substituoitu fluorilla, kloorilla ja/tai bromilla, so. esim. edellä mainitun mukainen  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyli;

- syaani- $C_{1-8}$ -alkyyli: kuten edellä  $C_{1-8}$ -alkyyli, mutta jokaisen tapauksessa yksi vetyatomi on korvattu syaaniryhmällä, so. esim. syaanimetyyli, 1-syaaniet-1-yyli, 2-syaaniet-1-yyli, 1-syaaniprop-1-yyli, 2-syaaniprop-1-yyli, 3-syaaniprop-1-yyli, 1-syaaniprop-2-yyli, 2-syaaniprop-2-yyli, 1-syaanibut-1-yyli, 2-syaanibut-1-yyli, 3-syaanibut-1-yyli, 4-syaanibut-1-yyli, 1-syaanibut-2-yyli, 2-syaanibut-2-yyli, 1-syaanibut-3-yyli, 2-syaanibut-3-yyli, 1-syaani-2-metyyliprop-3-yyli, 2-syaani-2-metyyliprop-3-yyli, 3-syaani-2-metyyliprop-3-yyli ja 2-syaanimetyyliprop-2-yyli, edullisesti syaanimetyyli ja 1-syaani-1-metyylietyyli;

- fenyyli- $C_{1-4}$ -alkyyli: kuten edellä  $C_{1-4}$ -alkyyli, mutta jokaisen tapauksessa yksi vetyatomi on korvattu fenyyli-ryhmällä, so. esim. bentsyyli, 1-fenyylietyyli, 2-

fenyylietyyli, 1-fenyyliprop-1-yyli, 2-fenyyliprop-1-yyli, 3-fenyyliprop-1-yyli, 1-fenyylibut-1-yyli, 2-fenyylibut-1-yyli, 3-fenyylibut-1-yyli, 4-fenyylibut-1-yyli, 1-fenyylibut-2-yyli, 2-fenyylibut-2-yyli, 3-fenyylibut-2-yyli, 3-fenyylibut-2-yyli, 4-fenyylibut-2-yyli, 1-(fenyylimetyyli)-et-1-yyli, 1-(fenyylimetyyli)-1-(metyyli)et-1-yyli ja 1-(fenyylimetyyli)prop-1-yyli, edullisesti bentsyyli;

- fenyyli-C<sub>1-6</sub>-alkyyli: kuten edellä C<sub>1-6</sub>-alkyyli, mutta jokaisen tapauksessa yksi vetyatomi on korvattu fenyyli-ryhmällä, so. esim. edellä mainitun mukaiset fenyyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyli-

- fenyyli-C<sub>3-6</sub>-alkenyli; kuten edellä C<sub>3-6</sub>-alkenyli, mutta yksi vetyatomi on jokaisen tapauksessa korvattu fenyyli-ryhmällä;

- fenyyli-C<sub>3-6</sub>-alkynyyli: kuten edellä C<sub>3-6</sub>-alkynyyli, mutta yksi vetyatomi on jokaisen tapauksessa korvattu fenyyli-ryhmällä;

- C<sub>1-4</sub>-alkoksi: metoksi, etoksi, n-propoksi, 1-metyylietoksi, n-butoksi, 1-metyylipropoksi, 2-metyylipropoksi ja 1,1-dimetyylietoksi, edullisesti metoksi, etoksi ja 1-metyylietoksi;

- C<sub>1-6</sub>-alkoksi: edellä mainitun mukainen C<sub>1-4</sub>-alkoksi sekä lisäksi n-pentoksi, 1-metyyllibutoksi, 2-metyyllibutoksi, 3-metyyllibutoksi, 1,1-dimetyylipropoksi, 1,2-dimetyylipropoksi, 2,2-dimetyylipropoksi, 1-etyylipropoksi, n-heksoksi, 1-metyyllipentoksi, 2-metyyllipentoksi, 3-metyyllipentoksi, 4-metyyllipentoksi, 1,1-dimetyyllibutoksi, 1,2-dimetyyllibutoksi, 1,3-dimetyyllibutoksi, 2,2-dimetyyllibutoksi, 2,3-dimetyyllibutoksi, 3,3-dimetyyllibutoksi, 1-etyyllibutoksi, 2-etyyllibutoksi, 1,1,2-trimetyylipropoksi, 1,2,2-trimetyylipropoksi, 1-etyyli-1-metyylipropoksi ja 1-etyyli-2-metyylipropoksi;

- C<sub>1-8</sub>-alkoksi: edellä mainitun mukainen C<sub>1-6</sub>-alkoksi sekä lisäksi esim. n-heptoksi ja n-oktoksi;

- C<sub>1-4</sub>-halogeenialkoksi: kuten edellä C<sub>1-4</sub>-alkoksi, mutta on osittain tai kokonaan substituoitu fluorilla, kloorilla ja/tai bromilla, so. esim. kloorimetoksi, dikloorimetoksi, trikloorimetoksi, fluorimetoksi, difluorimetoksi, trifluorimetoksi, kloorifluorimetoksi, dikloorifluorimetoksi, klooridifluorimetoksi, 1-fluorietoksi, 2-fluorietoksi, 2,2-difluorietoksi, 2,2,2-trifluorietoksi, 2-kloori-2-fluorietoksi, 2-kloori-2,2-difluorietoksi, 2,2-dikloori-2-fluorietoksi, 2,2,2-trikloorietoksi ja pentafluorietoksi, edullisesti C<sub>1-2</sub>-halogeenialkoksi, kuten trifluorimetoksi;

- C<sub>1-4</sub>-alkyyli-: metyyli-, etyyli-, n-propyyli-, 1-metyylietyyli-, n-butyli-, 1-metyylipropyli-, 2-metyylipropyli- ja 1,1-diemtyylietyyli-, edullisesti metyyli-, etyyli- ja metyylietyyli-;

- C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli-: kloorimetyyli-, dikloorimetyyli-, trikloorimetyyli-, fluorimetyyli-, difluorimetyyli-, trifluorimetyyli-, kloorifluorimetyyli-, dikloorifluorimetyyli-, klooridifluorimetyyli-, 1-fluorietyyli-, 2-fluorietyyli-, 2,2-difluorietyyli-, 2,2,2-trifluorietyyli-, 2-kloori-2-fluorietyyli-, 2-kloori-2,2-difluorietyyli-, 2,2-dikloori-2-fluorietyyli-, 2,2,2-trikloorietyyli- ja pentafluorietyyli-, edullisesti C<sub>1-2</sub>-halogeenialkyyli-, kuten trifluorimetyyli-;

- C<sub>3-6</sub>-alkenylioksi: prop-1-en-1-yylioksi, prop-2-en-1-yylioksi, 1-metyylietenyylioksi, n-buten-1-yylioksi, n-buten-2-yylioksi, n-buten-3-yylioksi, 1-metyyliprop-1-en-1-yylioksi, 2-metyyliprop-1-en-1-yylioksi, 1-metyyliprop-2-en-1-yylioksi, 2-metyyliprop-2-en-1-yylioksi, n-penten-1-yylioksi, n-penten-2-yylioksi, n-penten-3-yylioksi, n-penten-4-yylioksi, 1-metyylibut-1-en-1-yylioksi, 2-metyylibut-1-en-1-yylioksi, 3-metyylibut-1-en-1-yylioksi, 1-metyylibut-2-en-1-yylioksi, 2-metyylibut-2-en-1-yylioksi, 3-metyylibut-2-en-1-yylioksi, 1-metyylibut-3-en-1-yy-

lioksi, 2-metyyllibut-3-en-1-yylioksi, 3-metyyllibut-3-en-1-yylioksi, 1,1-dimetyylliprop-2-en-1-yylioksi, 1,2-dimetyylliprop-1-en-1-yylioksi, 1,2-dimetyylliprop-2-en-1-yylioksi, 1-etyylliprop-1-en-2-yylioksi, 1-etyylliprop-2-en-1-yylioksi, n-heks-1-en-1-yylioksi, n-heks-2-en-1-yylioksi, n-heks-3-en-1-yylioksi, n-heks-4-en-1-yylioksi, n-heks-5-en-1-yylioksi, 1-metyyllipent-1-en-1-yylioksi, 2-metyyllipent-1-en-1-yylioksi, 3-metyyllipent-1-en-1-yylioksi, 4-metyyllipent-1-en-1-yylioksi, 1-metyyllipent-2-en-1-yylioksi, 2-metyyllipent-2-en-1-yylioksi, 3-metyyllipent-2-en-1-yylioksi, 4-metyyllipent-2-en-1-yylioksi, 1-metyyllipent-3-en-1-yylioksi, 2-metyyllipent-3-en-1-yylioksi, 3-metyyllipent-3-en-1-yylioksi, 4-metyyllipent-3-en-1-yylioksi, 1-metyyllipent-4-en-1-yylioksi, 2-metyyllipent-4-en-1-yylioksi, 3-metyyllipent-4-en-1-yylioksi, 4-metyyllipent-4-en-1-yylioksi, 1,1-dimetyyllibut-2-en-1-yylioksi, 1,1-dimetyyllibut-3-en-1-yylioksi, 1,2-dimetyyllibut-1-en-1-yylioksi, 1,2-dimetyyllibut-2-en-1-yylioksi, 1,2-dimetyyllibut-3-en-1-yylioksi, 1,3-dimetyyllibut-1-en-1-yylioksi, 1,3-dimetyyllibut-2-en-1-yylioksi, 1,3-dimetyyllibut-3-en-1-yylioksi, 2,2-dimetyyllibut-3-en-1-yylioksi, 2,3-dimetyyllibut-1-en-1-yylioksi, 2,3-dimetyyllibut-2-en-1-yylioksi, 2,3-dimetyyllibut-3-en-1-yylioksi, 3,3-dimetyyllibut-1-en-1-yylioksi, 3,3-dimetyyllibut-2-en-1-yylioksi, 1-etyyllibut-1-en-1-yylioksi, 1-etyyllibut-2-en-1-yylioksi, 1-etyyllibut-3-en-1-yylioksi, 2-etyyllibut-1-en-1-yylioksi, 2-etyyllibut-2-en-1-yylioksi, 2-etyyllibut-3-en-1-yylioksi, 1,1,2-trimetyylliprop-2-en-1-yylioksi, 1-etyyli-1-metyylliprop-2-en-1-yylioksi, 1-etyyli-2-metyylliprop-1-en-1-yylioksi ja 1-etyyli-2-metyylliprop-2-en-1-yylioksi, edullisesti etenylioksi ja prop-2-en-1-yylioksi;

- fenoksi-C<sub>1-4</sub>-alkyyli: fenoksimetyyli, 1-fenoksietyyli, 2-fenoksietyyli, 1-fenoksiprop-1-yyli, 2-fenoksiprop-1-yyli, 3-fenoksiprop-1-yyli, 1-fenoksibut-1-yyli, 2-fenoksibut-1-yyli, 3-fenoksibut-1-yyli, 4-fenoksibut-1-

yyli, 1-fenoksibut-2-yyli, 2-fenoksibut-2-yyli, 3-fenoksi-  
but-2-yyli, 3-fenoksibut-2-yyli, 4-fenoksibut-2-yyli, 1-  
(fenoksimetyyli)et-1-yyli, 1-(fenoksimetyyli)-1-(metyy-  
li)et-1-yyli ja 1-(fenoksimetyyli)prop-1-yyli, edullisesti  
5 feonoksimetyyli;

- C<sub>1-4</sub>-alkyyliamino: metyyliamino, etyyliamino, n-  
propyyliamino, 1-metyylietyyliamino, n-butyliamino, 1-  
metyylipropyyliamino, 2-metyylipropyyliamino ja 1,1-dime-  
tyylietyyliamino, edullisesti metyyliamino ja etyyliamino;

10 - di-(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)amino: N,N-dimetyyliamino, N,N-  
dietyyliamino, N,N-dipropyyliamino, N,N-di-(1-metyylietyy-  
li)amino, N,N-dibutyliamino, N,N-di-(1-metyylipropyyli)a-  
mino, N,N-di-(2-metyylipropyyli)amino, N,N-di-(1,1-dime-  
tyylietyyli)amino, N-etyyli-N-metyyliamino, N-metyyli-N-  
15 prpoyyliamino, N-metyyli-N-(1-metyylietyyli)amino, N-bu-  
tyyli-N-metyyliamino, N-metyyli-N-(1-metyylipropyyli)ami-  
no, N-metyyli-N-(2-metyylipropyyli)amino, N-(1,1-dimetyy-  
lietyyli)-N-metyyliamino, N-etyyli-N-propyyliamino, N-  
etyyli-N-(1-metyylietyyli)amino, N-butyli-N-etyyliamino,  
20 N-etyyli-N-(1-metyyliproyyli)amino, N-etyyli-N-(2-metyyli-  
propyyli)amino, N-etyyli-N-(1,1-dimetyylietyyli)amino, N-  
(1-metyylietyyli)-N-propyyliamino, N-butyli-N-proyyliami-  
no, N-(1-metyylipropyyli)-N-propyyliamino, N-(2-metyyli-  
propyyli)-N-propyyliamino, N-(1,1-dimetyylietyyli)-N-pro-  
25 pyyliamino, N-butyli-N-(1-metyylietyyli)amino, N-(1-me-  
tyylietyyli)-N-(1-metyylipropyyli)amino, N-(1-metyylietyy-  
li)-N-(2-metyylipropyyli)amino, N-(1,1-dimetyylietyyli)-  
N-(1-metyylietyyli)amino, N-butyli-N-(1-metyylipropyyli)-  
amino, N-butyli-N-(2-metyylipropyyli)amino, N-butyli-N-  
30 (1,1-dimetyylietyyli)amino, N-(1-metyylipropyyli)-N-(2-  
metyylipropyyli)amino, N-(1,1-dimetyylietyyli)-N-(1-metyy-  
lipropyyli)amino ja N-(1,1-dimetyylietyyli)-N-(2-metyyli-  
propyyli)amino, edullisesti dimetyyliamino ja dietyyliami-  
no;

- C<sub>1-4</sub>-alkyyliaminokarbonyyli: metyyliaminokarbonyyli, etyyliaminokarbonyyli, n-propyyliaminokarbonyyli, 1-metyylietyyliaminokarbonyyli, n-butyliaminokarbonyyli, 1-metyylipropyyliaminokarbonyyli, 2-metyylipropyyliaminokarbonyyli ja 1,1-dimetyylietyyliaminokarbonyyli, edullisesti metyyliaminokarbonyyli ja etyyliaminokarbonyyli;

- di-(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)aminokarbonyyli: N,N-dimetyyliaminokarbonyyli, N,N-dietyyliaminokarbonyyli, N,N-dipropyyliaminokarbonyyli, N,N-di-(1-metyylietyyli)aminokarbonyyli, N,N-dibutyliaminokarbonyyli, N,N-di-(1-metyylipropyyli)aminokarbonyyli, N,N-di-(2-metyylipropyyli)aminokarbonyyli, N,N-di-(1,1-dimetyylietyyli)aminokarbonyyli, N-etyyli-N-metyyliaminokarbonyyli, N-metyyli-N-propyyliaminokarbonyyli, N-metyyli-N-(1-metyylietyyli)aminokarbonyyli, N-butyli-N-metyyliaminokarbonyyli, N-metyyli-N-(1-metyylipropyyli)aminokarbonyyli, N-metyyli-N-(2-metyylipropyyli)aminokarbonyyli, N-(1,1-dimetyylietyyli)-N-metyyliaminokarbonyyli, N-etyyli-N-propyyliaminokarbonyyli, N-etyyli-N-(1-metyylietyyli)aminokarbonyyli, N-butyli-N-etyyliaminokarbonyyli, N-etyyli-N-(1-metyylipropyyli)aminokarbonyyli, N-etyyli-N-(2-metyylipropyyli)aminokarbonyyli, N-(1,1-dimetyylietyyli)aminokarbonyyli, N-(1-metyylietyyli)-N-propyyliaminokarbonyyli, N-butyli-N-propyyliaminokarbonyyli, N-(1-metyylipropyyli)-N-propyyliaminokarbonyyli, N-(2-metyylipropyyli)-N-propyyliaminokarbonyyli, N-(1,1-dimetyylietyyli)-N-propyyliaminokarbonyyli, N-butyli-N-(1-metyylietyyli)aminokarbonyyli, N-(1-metyylietyyli)-N-(1-metyylipropyyli)aminokarbonyyli, N-(1-metyylietyyli)-N-(2-metyylipropyyli)aminokarbonyyli, N-(1,1-dimetyylietyyli)-N-(1-metyylietyyli)aminokarbonyyli, N-butyli-N-(1-metyylipropyyli)aminokarbonyyli, N-butyli-N-(2-metyylipropyyli)aminokarbonyyli, N-butyli-N-(1,1-dimetyylietyyli)aminokarbonyyli, N-(1-metyylipropyyli)-N-(2-metyylipropyyli)aminokarbonyyli, N-(1,1-dimetyylietyyli)-N-(1-metyylipropyyli)aminokarbonyyli ja N-(1,1-dime-

tyylietyyli)-N-(2-metyylipropyyli)aminokarbonyyli, edullisesti dimetyyliaminokarbonyyli ja dietyyliaminokarbonyyli;

5 - C<sub>1-4</sub>-alkyylisulfonyyli: metyylisulfonyyli, etyylisulfonyyli, n-propyylisulfonyyli, 1-metyylietyylisulfonyyli, n-butyylisulfonyyli, 1-metyylipropyylisulfonyyli, 2-metyylipropyylisulfonyyli ja 1,1-dimetyylietyylisulfonyyli;

10 - C<sub>1-4</sub>-alkyylisulfinyyli: metyylisulfinyyli, etyylisulfinyyli, n-propyylisulfinyyli, 1-metyylietyylisulfinyyli, n-butyylisulfinyyli, 1-metyylipropyylisulfinyyli, 2-metyylipropyylisulfinyyli ja 1,1-dimetyylietyylisulfinyyli;

15 - C<sub>1-4</sub>-alkyylisulfonyyliamino: metyylisulfonyyliamino, etyylisulfonyyliamino, n-propyylisulfonyyliamino, 1-metyylietyylisulfonyyliamino, n-butyylisulfonyyliamino, 1-metyylipropyylisulfonyyliamino, 2-metyylipropyylisulfonyyliamino ja 1,1-dimetyylietyylisulfonyyliamino;

20 - C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyylisulfonyyli: kuten edellä C<sub>1-4</sub>-alkyylisulfonyyli, mutta on osittain tai kokonaan substituoitu fluorilla, kloorilla ja/tai bromilla, so. esim. kloorimetyylisulfonyyli, dikloorimetyylisulfonyyli, trikloorimetyylisulfonyyli, fluorimetyylisulfonyyli, difluorimetyylisulfonyyli, trifluorimetyylisulfonyyli, kloorifluorimetyylisulfonyyli, dikloorifluorimetyylisulfonyyli, 25 klooridifluorimetyylisulfonyyli, 1-fluorietyylisulfonyyli, 2-fluorietyylisulfonyyli, 2,2-difluorietyylisulfonyyli, 2,2,2-trifluorietyylisulfonyyli, 2-kloori-2-fluorietyylisulfonyyli, 2-kloori-2,2-difluorietyylisulfonyyli, 2,2-dikloori-2-fluorietyylisulfonyyli, 2,2,2-trikloorietyylisulfonyyli ja pentafluorietyylisulfonyyli, edullisesti 30 trikloorimetyylisulfonyyli ja trifluorimetyylisulfonyyli;

35 - C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyylisulfinyyli: kuten edellä C<sub>1-4</sub>-alkyylisulfinyyli, mutta on osittain tai kokonaan substituoitu fluorilla, kloorilla ja/tai bromilla, so. esim. kloorimetyylisulfinyyli, dikloorimetyylisulfinyyli, tri-

kloorimetyylisulfinyyli, fluorimetyylisulfinyyli, difluorimetyylisulfinyyli, trifluorimetyylisulfinyyli, kloorifluorimetyylisulfinyyli, dikloorifluorimetyylisulfinyyli, klooridifluorimetyylisulfinyyli, 1-fluorietyylisulfinyyli,  
 5 2-fluorietyylisulfinyyli, 2,2-difluorietyylisulfinyyli, 2,2,2-trifluorietyylisulfinyyli, 2-kloori-2-fluorietyylisulfinyyli, 2-kloori-2,2-difluorietyylisulfinyyli, 2,2-dikloori-2-fluorietyylisulfinyyli, 2,2,2-trikloorietyylisulfinyyli ja pentafluorietyylisulfinyyli, edullisesti  
 10 trikloorimetyylisulfinyyli ja trifluorimetyylisulfinyyli;

- C<sub>3-9</sub>-( $\alpha$ -alkyylialkylideeni)imino-oksi, esim.:  $\alpha$ -metyylietyylideeni-imino-oksi ja  $\alpha$ -metyylipropylideeni-imino-oksi.

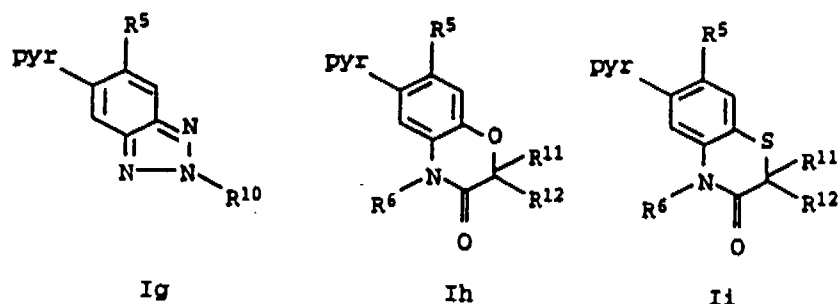
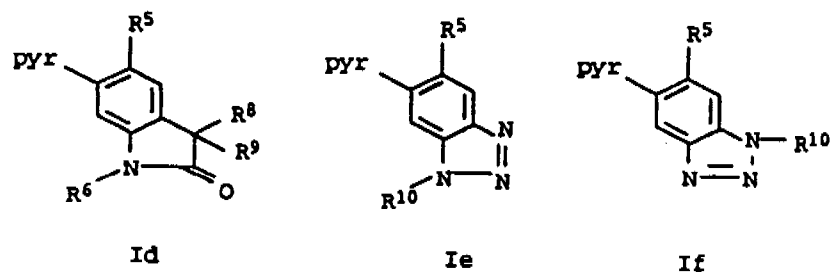
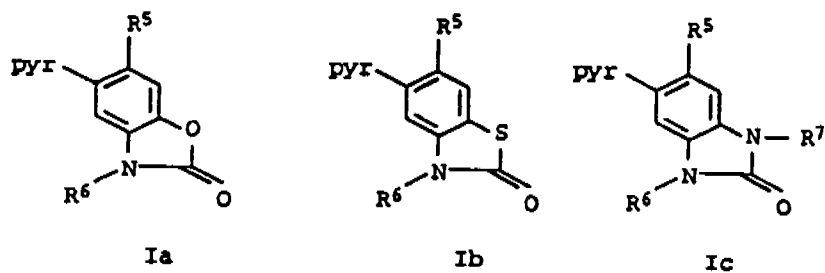
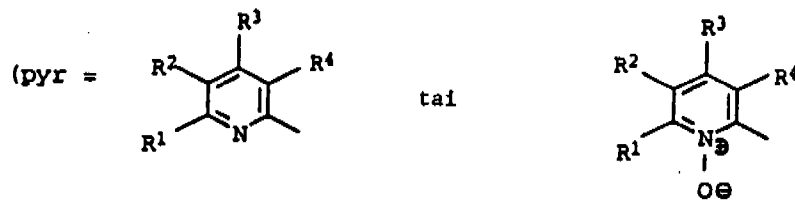
Määrittelyyn 5- tai 6-jäseninen heteroaryyli ja  
 15 heteroaryyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyli ovat seuraavat heteroaromaatit edullisia: 2-furyyli, 3-furyyli, 2-tienyyli, 3-tienyyli, 2-pyrrolyyli, 3-pyrrolyyli, 3-isoksatsolyyli, 4-isoksatsolyyli, 5-isoksatsolyyli, 3-isotiatsolyyli, 4-isotiatsolyyli, 5-isotiatsolyyli, 3-pyratsolyyli, 4-pyratsolyyli, 5-pyratsolyyli, 2-oksatsolyyli, 4-oksatsolyyli, 5-oksatsolyyli, 2-tiatsolyyli, 4-tiatsolyyli, 5-tiatsolyyli, 2-imidatsolyyli, 4-imidatsolyyli, 1,2,4-oksadiatsol-3-yyli, 1,2,4-oksadiatsol-5-yyli, 1,2,4-tiadiatsol-3-yyli, 1,2,4-tiadiatsol-5-yyli, 1,2,4-triatsol-3-yyli, 1,3,4-oksadiatsol-2-yyli, 1,3,4-tiadiatsol-2-yyli, 1,3,4-triatsol-2-yyli, 2-pyridinyyli, 3-pyridinyyli, 4-pyridinyyli, 3-pyridatsinyyli, 4-pyridatsinyyli, 2-pyrimidinyyli, 4-pyrimidinyyli, 5-pyrimidinyyli, 2-pyratsinyyli, 1,3,5-triatsin-2-yyli ja 1,2,4-triatsin-3-yyli.

30 Maataloudellisesti käyttökelpoiset kationit ovat erityisesti sellaisia kationeja, joilla ei ole epäedullista vaikutusta kaavan I mukaisten yhdisteiden herbisidiseen toimintaan, erityisesti alkalimetallien ioneja, edullisesti natrium- ja kaliumioni, maa-alkalimetallien ioneja,  
 35 edullisesti kalsium-, magnesium- ja bariumioni, ja siirty-

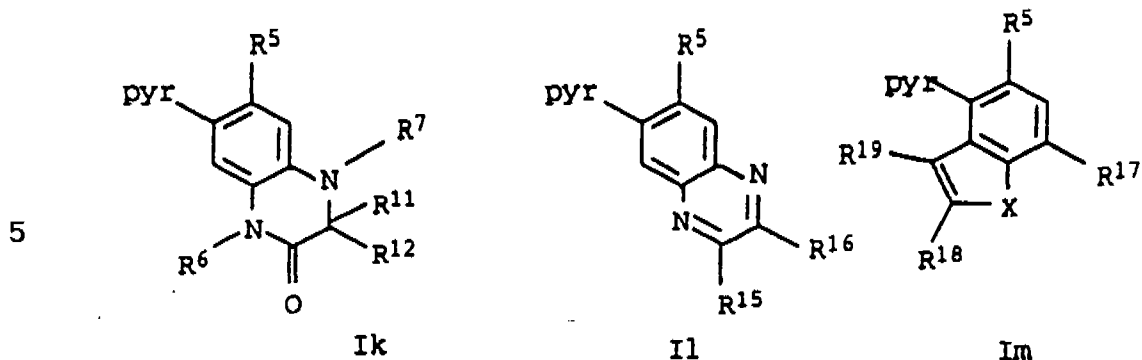
mämetallien ioneja, edullisesti mangaani-, kupari-, sinkki- ja rautaioni, sekä lisäksi ammoniumioni, jossa voi haluttaessa olla yhdestä kolmeen C<sub>1-4</sub>-alkyyli- tai hydroksi-C<sub>1-4</sub>-alkyyliisubstituentteja ja/tai fenyyli- tai bentsyyliisubstituentti, edullisesti di-isopropyyliammonium, tetrametyyliammonium, tetrabutyyliammonium, trimetyylibentsyyliammonium ja trimetyyli-(2-hydroksietyyli)ammonium, tri(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)sulfonium- sekä sulfoksoniumioneja, edullisesti tri(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)sulfoksoniumioni.

Ammoniumioni ja edellä mainitut substituoidut ammoniumionit ovat erityisen edullisia kationeja.

Kaavan I mukaisten yhdisteiden ja niiden N-oksidi-  
dien ymmärretään tarkoittavan seuraavia rakenteita Ia - Im:



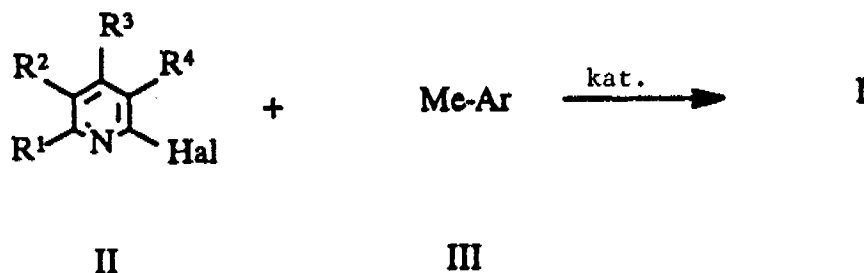
35



10 Uusia, kaavan I mukaisia 2-fenyyliipyridiinejä ja niiden N-oksiedeja voidaan saada useilla eri tavoilla, edullisesti jollakin seuraavista menetelmistä:

(A): Substituoitu 2-halogeenipyridiini saatetaan reagoimaan organometalliyhdisteen kanssa katalyytin läsnä ollessa, inertissä liuottimessa:

15



20

Tällöin Hal on kloori tai bromi, Me on Mg-Hal, Zn-Hal, tri-C<sub>1-4</sub>-alkyyliitina, litium, kupari tai B(OR<sup>24</sup>)(OR<sup>25</sup>), jossa R<sup>24</sup> ja R<sup>25</sup> tarkoittavat vetyä tai C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, ja kat. tarkoittaa siirtymämetallikatalyyttiä, erityisesti palladiumkatalyyttiä, kuten terakis(trifenyylifosfiini)-palladium(0):aa, bis(1,4-difenyylifosfino)butaanipalladium(II)kloridia ja bis(trifenyylifosfiini)palladium(II)kloridia, tai nikkelikatalyyttiä, kuten nikkeli(II)asetyyliasetonaattia, bis(trifenyylifosfiini)nikkeli(II)kloridia ja bis(1,3-difenyylifosfino)propaaninikkeli(II)kloridia.

30

Me on edullisesti B(OR<sup>24</sup>)(OR<sup>25</sup>).

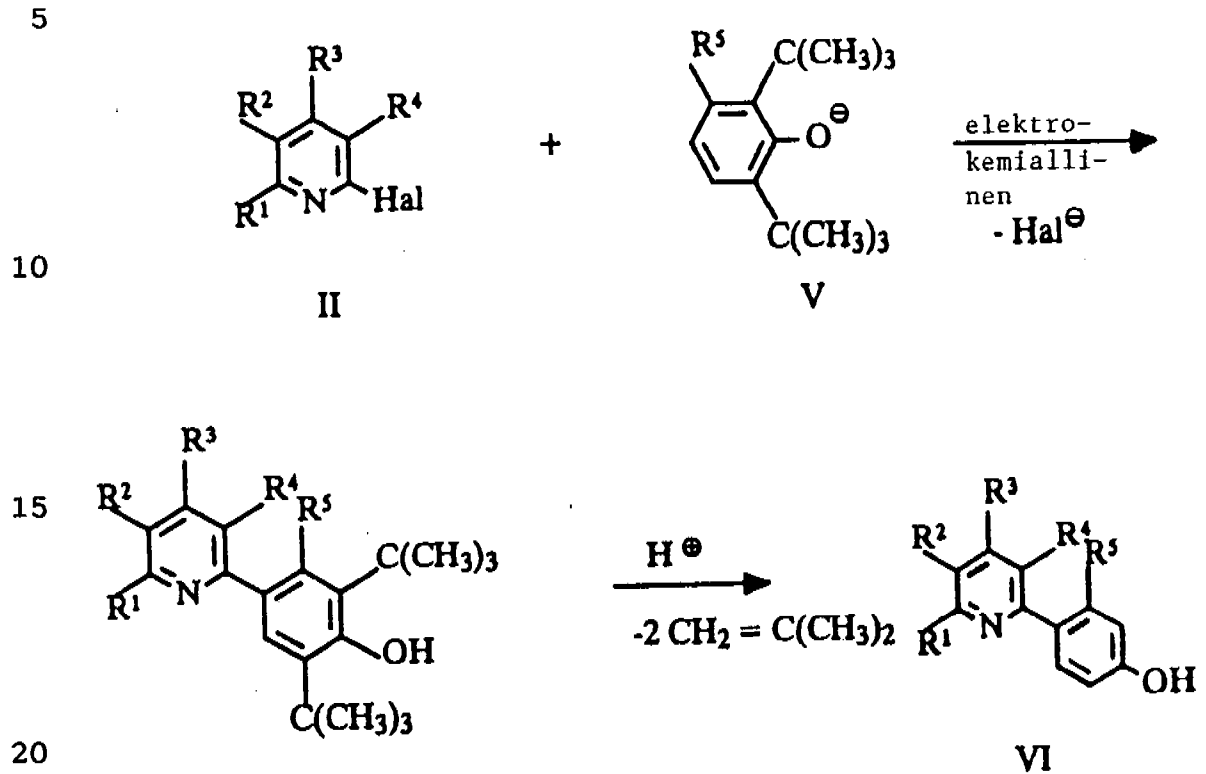
Tämän tyyppiset reaktiot ovat yleisesti tunnettuja, esim. seuraavista julkaisuista:

35

- Reaktiot boorihappojen kanssa (Me = B(OR<sup>24</sup>)(OR<sup>25</sup>)):

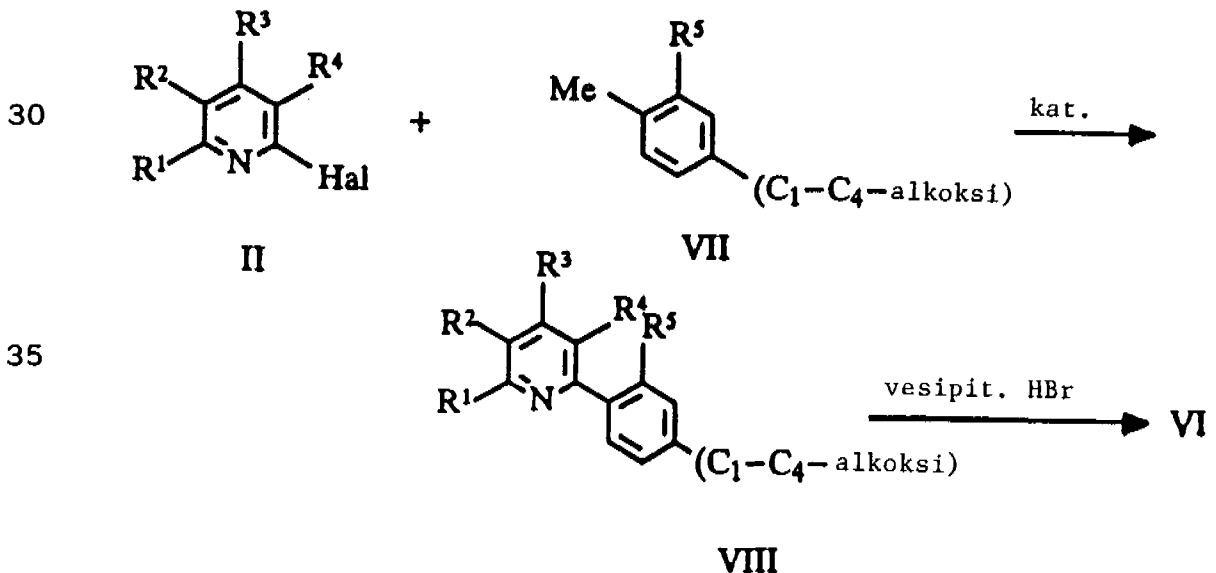
- (1) W.J. Thompson ja J. Gaudino, J. Org. Chem. 49 (1984) 5237;
- (2) S. Gronowitz ja K. Lawitz, Chem. Scr. 24 (1984) 5;
- (3) S. Gronowitz et al., Chem. Scr. 26 (1986) 305;
- 5 (4) J. Stavenuiter et al., Heterocycles 26 (1987) 2711;
- (5) V. Snieckus et al., Tetrahedron Letters 28 (1987) 5093;
- (6) V. Snieckus et al., Tetrahedron Letters 29 (1988) 2135;
- 10 (7) M.B. Mitchell et al., Tetrahedron Letters 32 (1991) 2273; Tetrahedron 48 (1992) 8117;
- (8) JP-A-julkaisu nro 93/301 870.  
- Reaktiot Grignard-yhdisteiden kanssa (Me = Mg-Hal);
- (9) L.N. Pridgen, J. Heterocyclic Chem., 12 (1975) 443;
- 15 (10) M. Kumada et al., Tetrahedron Letters, 21 (1980) 845, samanniminen julkaisu, 22 (1981) 5319;
- (11) A. Minato et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (19-84) 511.  
- Reaktiot organosinkkiyhdisteiden kanssa {Me = Zn-Hal}:
- 20 (12) A.S. Bell et al., Synthesis, (1987) 843;
- (13) A.S. Bell et al., Tetrahedron Letters, 29 (1988) 5013;
- (14) J.W. Tilley ja S. Zawoiski, J. Org. Chem. 53 (1988) 386, ks. myös viite (10).
- 25 - Reaktiot organotinayhdisteiden kanssa {Me = Sn-(alkyyli)<sub>3</sub>}
- (15) T.R. Bailey et al., Tetrahedron Letters, 27 (1986) 4407;
- (16) Y. Yamamoto et al., Synthesis, 1986, 564;
- 30 ks. myös viite (6).
- (B): Kaavojen Ia ja Ih mukaisten substituoitujen 2-fenyylipyridiinien syntetisoimiseksi lähtömateriaalina käytetään edullisesti tarkoituksenmukaisia 2-(4-hydroksifenyylipyridiinejä VI. Näitä voidaan valmistaa sinänsä
- 35 tunnetulla tavalla suorittamalla elektrokemiallinen reak-

tio 2-halogenipyridiinien II ja 2,6-di-tert-butyyli-  
fenolaattien V välillä ja sitten happokatalysoitu isobu-  
teenin eliminaatio (ks. esim. P. Boy et al., Synlett 1991,  
923):



25

Kaavan II mukaiset 2-halogenipyridiinit voidaan  
saattaa myös reagoimaan p-metalloidun fenyyl-C<sub>1-4</sub>-alkyyli-  
eetterin VII, esim. p-metoksibentseeniboorihapon, kanssa.  
Kaavan VIII mukaisen 2-(4-alkoksifenyyl)pyridiinin hapan  
eetterilohkaisu esim. väkeävällä vetybromidivesiliuoksella  
30 tuottaa hyvällä saannolla 2-(4-hydroksifenyyl)pyridiiniä  
VI:



Kaavan VI mukaisen 2-(4-hydroksifenyyli)pyridiinin reaktio edelleen kaavojen Ia ja Ih mukaisten substituotujen 2-fenyyli-pyridiinin saamiseksi suoritetaan myös kirjallisuudesta tunnettujen menetelmien mukaisesti, ks. esim.:

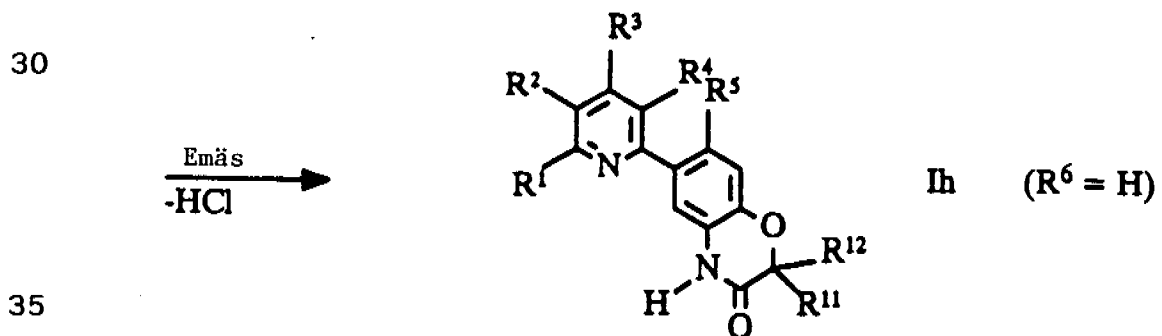
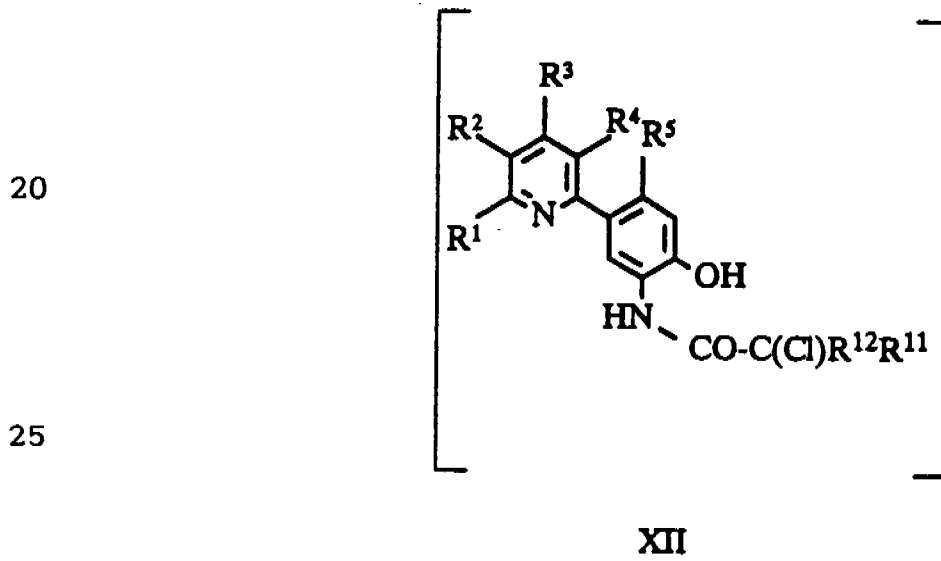
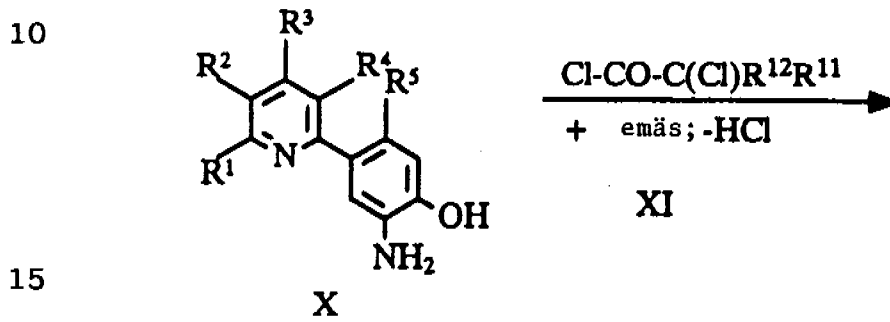
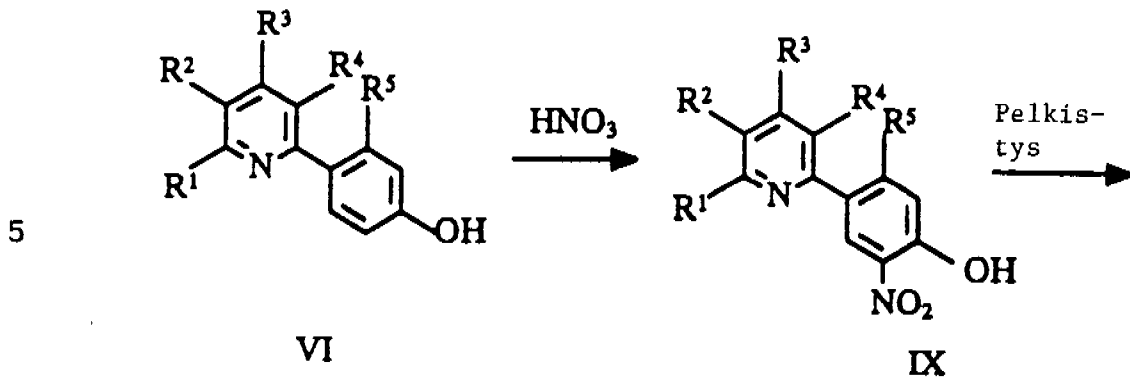
5

- R. Tania et al., Synth. Commun. 16 (1986) 681,
- EP-hakemusjulkaisu nro 170 191,
- US-patenttijulkaisu nro 4 792 605,
- EP-hakemusjulkaisu nro 448 188.

10

Kaavan VI mukaisen yhdisteen nitraus tuottaa 2-(4-hydroksi-5-nitrofenyyli)pyridiiniä IX, jonka pelkistys Fe/etikkahapolla tai SnCl<sub>2</sub>/suolahapolla tai H<sub>2</sub>/katalyytillä tuottaa 2-(5-amino-4-hydroksifenyyli)pyridiiniä X. Kaavan X mukaisen yhdisteen asylointi  $\alpha$ -kloorihappokloridilla XI, emäksen läsnä ollessa, johtaa eristettävän karboksianilidin XII kautta yhdisteeseen Ih (jossa R<sup>6</sup> = vety):

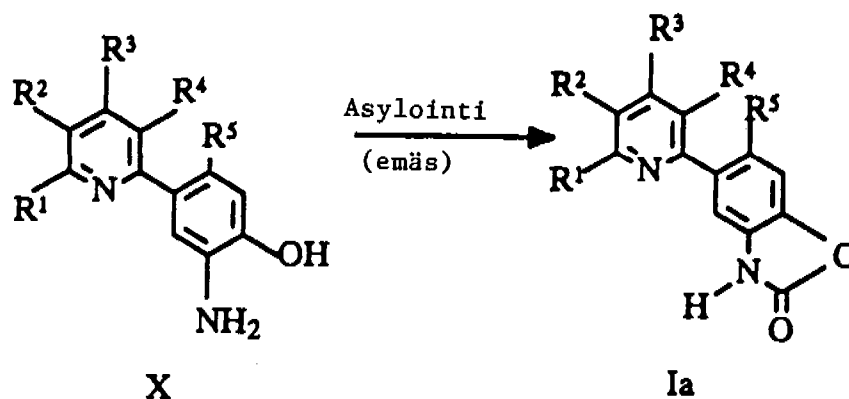
15



Kaavan IX mukaiset 2-(4-hydroksi-5-nitrofenyyli)pyridiinit ovat uusia. Uusia ovat myös 2-(5-amino-4-hydroksifenyyli)pyridiinit X sekä näistä valmistettavat karboksanilidit XII.

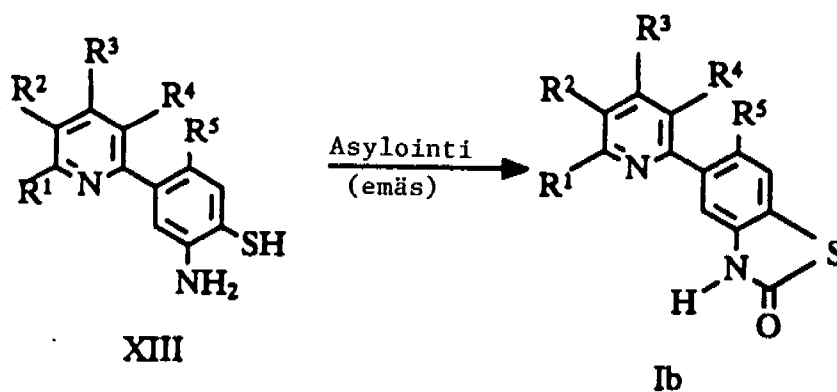
5 (C): Kaavojen Ia ja Ib mukaisia yhdisteitä, joissa  $R^6 =$  vety, voidaan valmistaa myös kaavan X mukaisista 2-(5-amino-4-hydroksifenyyli)pyridiineistä tai kaavan XIII mukaisista 2-(5-amino-4-merkaptofenyyli)pyridiineistä:

10



15

20



25

Asylointi suoritetaan käyttäen karbonihappojohdannaisia, kuten fosgeenia, difosgeenia, karbonyylidiimidatsoolia, kloroformihappoesteriä, di-2-pyridyylikarbonaattia, disukkiniimidikarbonaattia, S,S-bis(1-fenyyli-1H-tetrasol-5-yyli)ditiokarbonaattia tai ureaa.

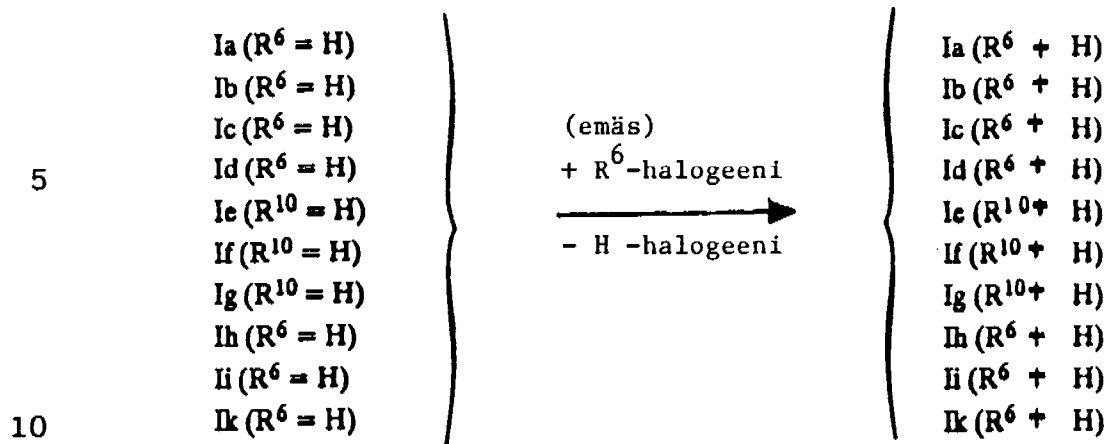
30

Emäksen lisääminen voi olla edullista riippuen käytetystä aminofenolista X tai aminotiofenolista XIII ja karbonihappojohdannaisesta, ja sopivia emäksiä ovat eri-

35

tyisesti epäorgaaniset suolat, esim. natriumvetykarbonaatti, kaliumvetykarbonaatti, natriumkarbonaatti, kaliumkarbonaatti, natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi, pyridiini tai tertiääriset amiinit, esim. trietyyliamiini.

- 5 o-aminofenolien ja o-aminotiofenolien reaktiot karbonyylijohtannaisten kanssa ovat yleisesti tunnettuja (ks. myös J. Sam. et al., J. Pharm. Sci. 58 (1969) 1043) esimerkiksi seuraavista julkaisuista:
- Reaktio urean kanssa: W.J. Close et al., J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 1265; JP-julkaisu nro 9 048 472.
  - 10 - Reaktio karbonyylidi-imidatsolin kanssa: R.J. Nachman, J. Heterocyclic Chem. 19 (1982) 1545.
  - Reaktio di-2-pyridyylikarbonaatin kanssa: S. Kim et al., Heterocycles 24 (1986) 1625.
  - 15 - Reaktio S,S'-bis-(1-fenyyl-1H-tetratsol-5-yyli)ditio-karbonaatin kanssa; K. Takeda et al., Chem. Pharm. Bull. 37 (1989) 2334.
  - Reaktio kloroformihappoesterin kanssa: R.S. Atkinson et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1981, osa 2, nro 3, s. 509.
  - 20 - Reaktio disukkini-imidokarbonaatin kanssa: K. Takeda et al., Synth. Commun. 12 (1982) 213.
  - Reaktio fosgeenin tai difosgeenin kanssa: US-julkaisu nro 4 420 486; JP-A-julkaisu nro 60-94 973; J. Weinstock et al., J. Med. Chem. 30 (1987) 1166.
  - 25
  - 30 (D): Kaavojen Ia - Ik mukaiset yhdisteet, joissa R<sup>6</sup> tai R<sup>10</sup> on vety, asyloidaan tai alkyloidaan alkyylihalogenideilla, rikkihappoestereillä, karbonyyliklorideilla tai karboksyylianhydrideillä, jolloin saadaan edelleen kaavojen Ia - Ik mukaisia yhdisteitä, joissa R<sup>6</sup> tai R<sup>10</sup> ei ole vety. Myös tämä reaktio suoritetaan edullisesti emäksen läsnä ollessa:



Bentsoksatsolin-2-onien etikkahappoanhydridillä tapahtuvan asyloinnin osalta ks. W.J. Close et al., J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 1265;

15 bentsoksatsolin-2-onien happoklorideilla tapahtuvan asyloinnin osalta ks. N. Cotelle et al., Synthetic Commun. 19 (1989) 3259;

20 bentsoksatsolin-2-onien alkyylihalogenideilla tapahtuvan alkyloinnin osalta ks. M. Yamato et al., Chem. ans Pharm. Bull 31 (1983), 1733; US-julkaisu nro 4 640 707; K.T. Potts et al., J. Org. Chem. 45 (1980) 4985;

bentsotiatsolin-2-onien etikkahappoanhydridillä tapahtuvan asyloinnin osalta ks. Kadoya et al., Chem. Pharm. Bull. 24 (1976) 147;

25 bentsotiatsolin-2-onien happokloridilla tapahtuvan asyloinnin osalta ks. JP-julkaisu nro 62-201 876;

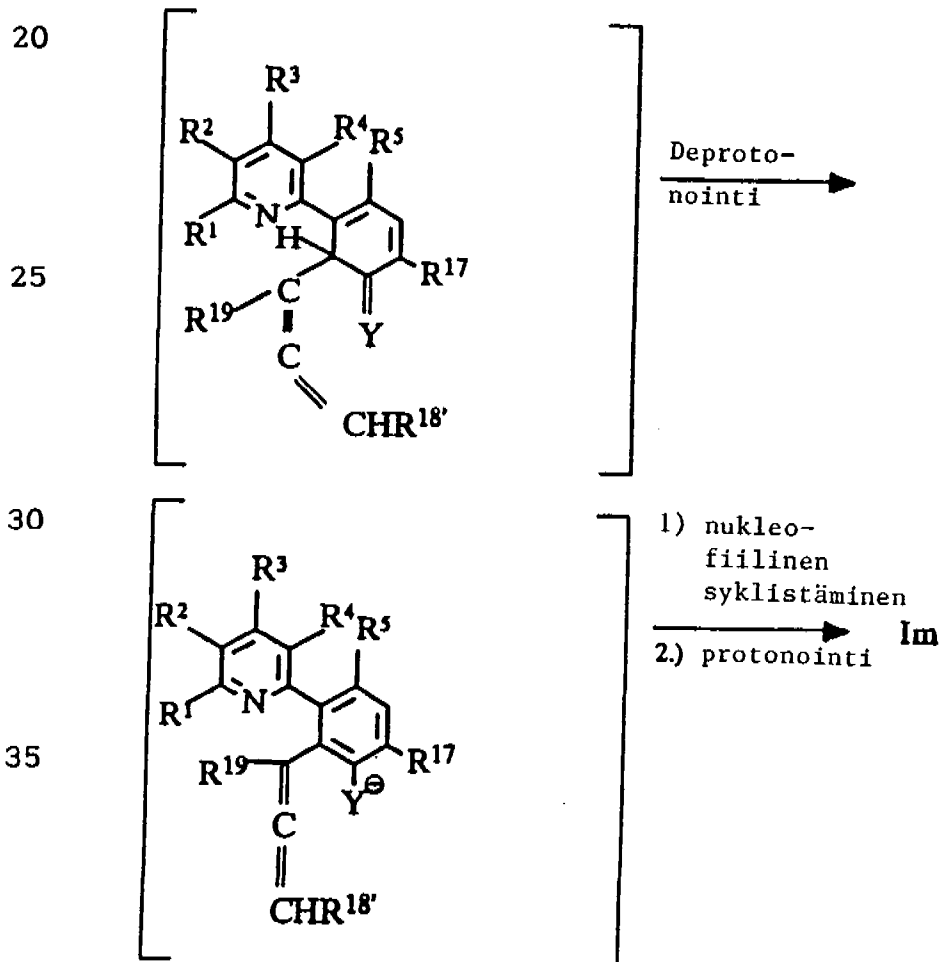
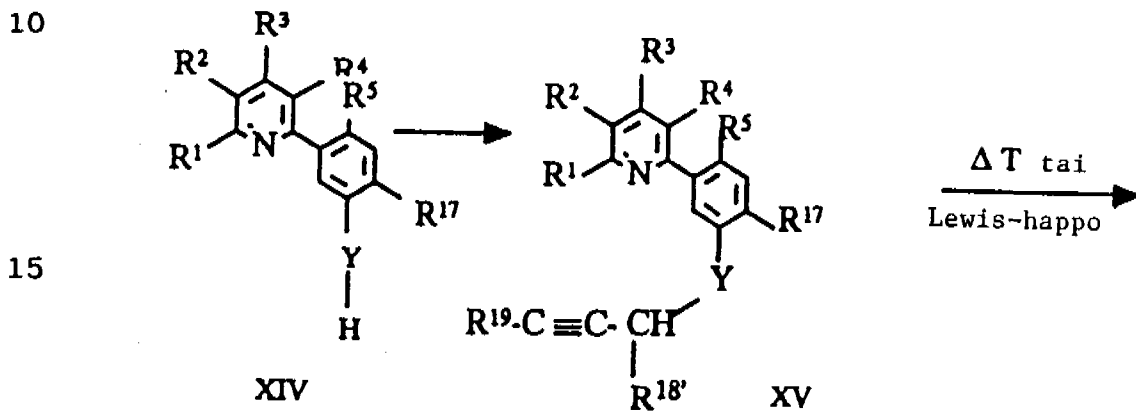
bentsotiatsolin-2-onien kloroformihappoesterillä tapahtuvan asyloinnin osalta ks. Kadoya et al., Chem. and Pharm. Bull. 24 (1976) 147;

30 bentsotiatsolin-2-onien alkyylihalogenideilla tai rikkihappoestereillä tapahtuvan alkyloinnin osalta ks. Kadoya et al., Chem. and Pharm. Bull. 24 (1976) 147;

JP-julkaisu nro 62-132 873; JP-julkaisu nro 62-252 787; US-patenttijulkaisu nro 4 720 297;

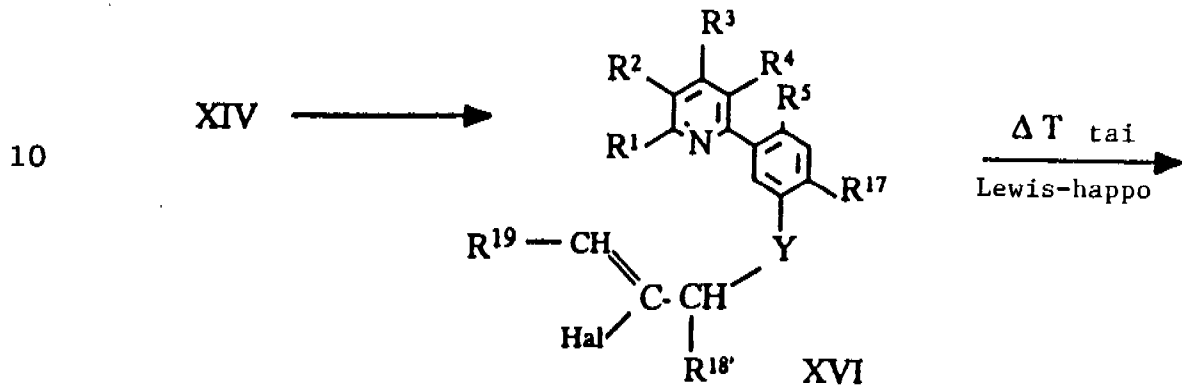
bentsotiatsolin-2-onien alkyloinnin osalta käyttäen Michael-additiota akryylihappestereihin ks. US-patenttijulkaisu nro 4 720 297.

(E): Kaavan XIV mukaiset 3-hydroksyylifenyylitai  
 5 3-merkaptofenyylipyridiinit konvertoidaan (ks. DE-hakemuskjulkaisu nro 4 323 916) joko propargyylieettereiksi tai propargyylitioettereiksi XV, joille tämän jälkeen suoritetaan termisesti indusoitu tai Lewis-happokatalysoitu Claisen-uudelleenjärjestely:

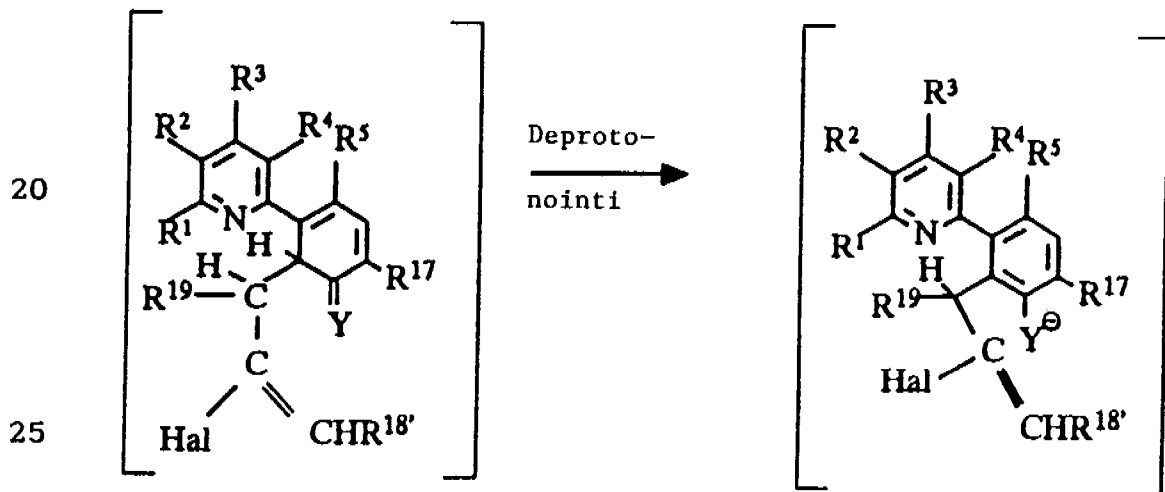


( $R^{18'}$  on  $C_{1-5}$ -alkyyli,  $C_{1-5}$ -halogeenialkyyli tai  $C_{1-4}$ -alkoksi- $C_{1-3}$ -alkyyli; Y on happi tai rikki);

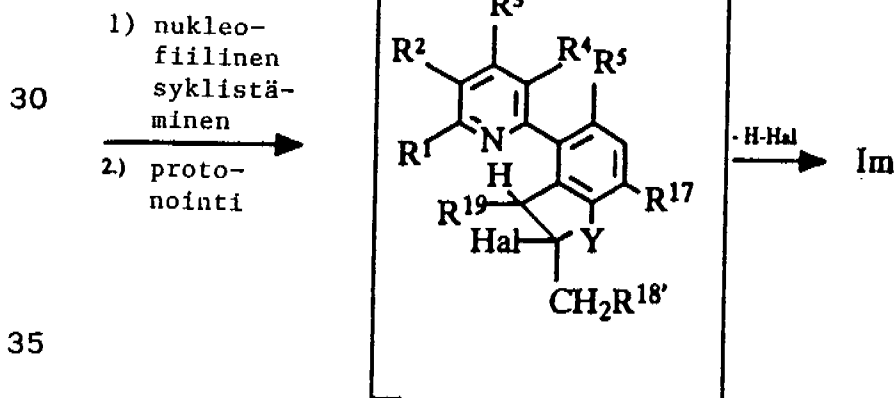
tai  $\beta$ -halogeeniallylieettereiksi XVI, joille myös suoritetaan termisesti indusoitu tai Lewis-happokatalysoitu Claisen-uudelleenjärjestely:



15

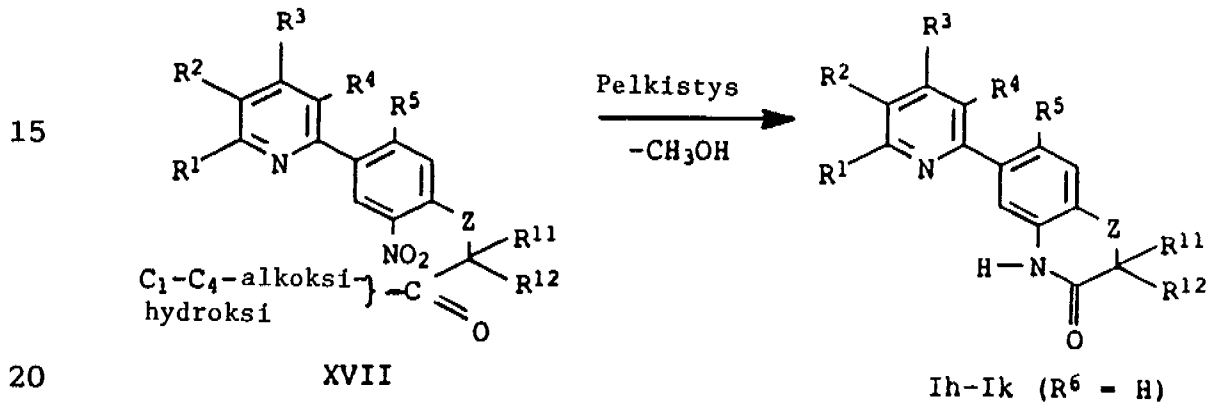


25



Molemmat reaktiot ovat periaatteessa tunnettuja esim. EP-hakemusjulkaisusta nro 476 697. Ensin mainitun muunnelman osalta voidaan viitata vielä julkaisuun, H. Ishii et al., Chem. Pharm. Bull. 40 (1992) 1148. Toisen muunnelman reaktiot tunnetaan lisäksi E.K. Ryu et al.'n artikkelista julkaisussa, Bull. Korean Chem. Soc., 13 (1992) 361.

(F): Kaavan XVII mukaiset nitrofenyylijohdannaiset pelkistetään sinänsä tunnetulla tavalla (ks. esim. US-patenttijulkaisu nro 4 670 042) kaavojen Ih - Ik mukaisiksi yhdisteiksi, joissa R<sup>6</sup> = vety:

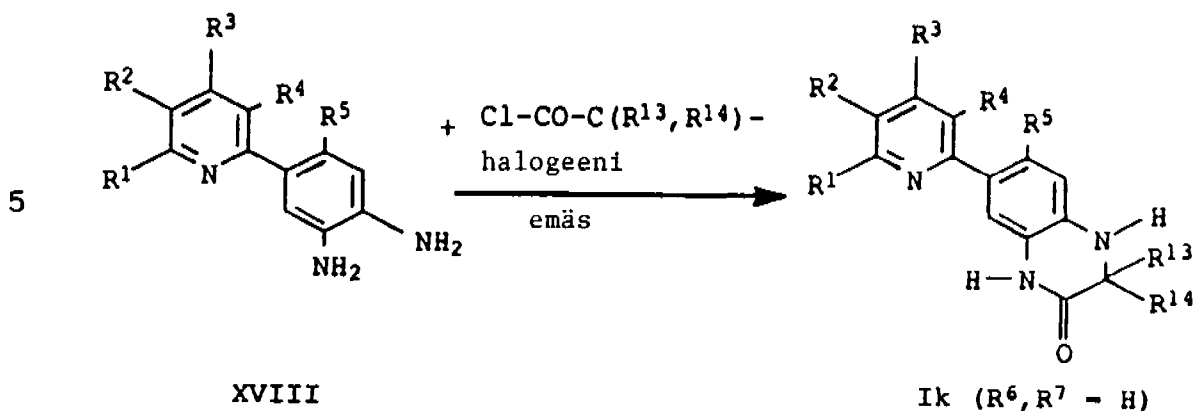


(Z on happi, rikki tai N-R<sup>7</sup>)

Edullisia pelkistimiä ovat esimerkiksi vety (hydrogen tavanomaisella katalyytillä) -kantaja tai rauta etikkahapossa.

(G): Kaavan XVIII mukaiset diamiinit saatetaan reagoimaan halogeenikarbonyylikloridien, joilla on kaava Cl-CO-C(R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>)-halogeeni, kanssa sinänsä tunnetulla tavalla (ks. esim. JP-A-julkaisu nro 55-49 379) kaavan Ik mukaisien yhdisteiden saamiseksi, joissa R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> = vety:

30



10

Kaavan I mukaiset yhdisteet voidaan konvertoida N-oksidoiksi tavanomaisilla menetelmillä, esim. saattamalla ne reagoimaan orgaanisen perhapon, kuten metaklooriperbentsoehapon, kanssa.

15

Kaavan I mukaisia substituoituja 2-fenyylipyridiinejä, joissa R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> ja/tai R<sup>4</sup> tarkoittavat alkalimetallikarboksylaattiradikaalia, voidaan saada käsittelemällä kaavan I mukaisia yhdisteitä, joissa R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> ja/tai R<sup>4</sup> = hydroksikarbonyyli, esimerkiksi

20

- natriumhydroksidilla tai kaliumhydroksidilla vesipitoisessa liuoksessa tai orgaanisessa liuottimessa, kuten metanolissa, etanolissa, asetonissa tai tolueenissa, tai

25

- natriumhydridillä orgaanisessa liuottimessa, kuten dimetyyliformamidissa.

Suolanmuodostus tapahtuu tavallisesti riittävän nopeasti jo n. 20 °C:ssa.

Suola voidaan eristää esim. saostamalla sopivalla inertillä liuottimella tai haihduttamalla liuotin.

30

Kaavan I mukaisia substituoituja 2-fenyylipyridiinejä, joissa R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> ja/tai R<sup>4</sup> tarkoittavat karboksylaattiradikaalia, jonka vastaioni on alkalimetalliryhmään kuulunut, maataloudellisesti käyttökelpoinen kationi, voidaan valmistaa tavalliseen tapaan suorittamalla vastaavien alkalimetallikarboksylaattien kaksinkertainen hajotus.

35

Kaavan I mukaiset yhdisteet, joissa  $R^1$ ,  $R^3$  ja/tai  $R^4$  tarkoittavat karboksylaattiradikaalia, jonka vastaioni on esim. sinkki-, rauta-, kalsium- tai magnesiumioni, voidaan valmistaa vastaavista natriumkarboksylaateista tavalliseen tapaan, ja lisäksi kaavan I mukaiset yhdisteet, joissa  $R^1$ ,  $R^3$  ja/tai  $R^4$  tarkoittavat karboksylaattiradikaalia, jonka vastaioni on ammoniumioni, käyttämällä ammoniakkia.

Mikäli ei toisin mainita, kaikki kuvatut reaktiot suoritetaan edullisesti atmosfäärissä paineessa tai kyseeseen tulevan reaktioseoksen yhteydessä muodostuneessa paineessa (autogenous pressure).

Kaavan I mukaiset substituoidut 2-fenyylipyridiinit voidaan saada valmistuksen yhteydessä isomeeriseoksena, josta kuitenkin voidaan haluttaessa erottaa puhtaita isomeerejä tähän tarkoitukseen tavallisesti käytetyillä menetelmillä, kuten kiteyttämällä tai kromatografisesti, tai vaihtoehtoisesti käyttäen optisesti aktiivista adsorbenttia. Puhtaita optisesti aktiivisia isomeereja voidaan edullisesti valmistaa vastaavista optisesti aktiivisista lähtöaineista.

Kaavan I mukaisia substituoituja 2-fenyylipyridiinejä, niiden maataloudellisesti käyttökelpoisia suoloja ja N-oksiedeja voidaan käyttää sekä isomeerien seosten että puhtaiden isomeerien muodossa herbisideinä. Niillä voidaan kontrolloida hyvin tehokkaasti leveälehtisiä rikkaruohoja ja ruohorikkaruohoja viljelmillä, kuten vehnä-, riisi-, maissi-, soijapapu- ja puuvillaviljelmillä vahingoittamatta merkittävästi viljelykasveja. Tämä vaikutus ilmenee erityisesti pienillä käyttömäärillä.

Käytetystä levitysmenetelmästä riippuen kaavan I mukaisia yhdisteitä tai niitä sisältäviä herbisidisiä koostumuksia voidaan lisäksi käyttää monien muiden viljelykasvien yhteydessä ei-toivottujen kasvien eliminoimiseen. Esimerkkejä sopivista viljelykasveista ovat seuraavat:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus

officinalis, Beta vulgaris spp. altissima, Beta vulgaris  
 spp. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var.  
 napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia si-  
 nensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus  
 5 limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora,  
 Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Dau-  
 cus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine  
 max, Gossypium hisutum, (Gossypium arboreum, Gossypium  
 herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea  
 10 brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea  
 batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissi-  
 mum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spp., Manihot escu-  
 lenta, Medicago sativa, Musa spp., Nicotiana tabacum (N.  
 rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus,  
 15 Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spp., Pisum  
 sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis,  
 Ribes sylvestris, Ricinus communis, Saccharum officinarum,  
 Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s.  
 vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum  
 20 aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera ja  
 Zea mays.

Edelleen, kaavan I mukaisia yhdisteitä, niiden N-  
 oksideja ja/tai suoloja voidaan käyttää sellaisten vilje-  
 lykasvien yhteydessä, jotka on jalostamalla ja/tai geneet-  
 25 tisesti muuntelemalla saatettu suuressa määrin yhdisteiden  
 I vaikutukselle resistentiksi.

Lisäksi, kaavan I mukaiset substituoidut 2-fenyy-  
 lipyridiinit soveltuvat kasvien kuivattamiseen ja/tai leh-  
 tien pudottamiseen. Kuivattavina aineina ne soveltuvat  
 30 erityisesti viljelykasvien, kuten perunan, rapsin, aurin-  
 gonkukan ja soijapavun, maanpäällisten osien kuivattami-  
 seen. Mainittujen tärkeiden viljelykasvien täysin mekaani-  
 nen korjuu saadaan näin mahdolliseksi.

Taloudellisesti kiinnostavaa on myös sadonkorjuun  
 35 helpottaminen, mikä voidaan toteuttaa keskitetysti pudot-

tamalla tai vähentämällä puuhuntartuntavoimaa väliaikaisesti, kun kyseessä on sitrushedelmät, oliivit tai muut lajikkeet sekä omenatyypiset hedelmät, kivihedelmät ja kovakuoriset kuivahedelmät. Sama mekanismi, so. kasviosien erottumisen aikaansaaminen hedelmän tai lehden ja kasvin varsiosan välillä, on myös oleellista lehtien erittäin kontrolloidusti pudottamiseksi hyötykasveista, erityisesti puuvillasta.

Lisäksi, yksittäisten puuvillakasvien kypsymiseen tarvittavan aikajakson lyhenemisen seurauksena korjuusta saadun kuidun laatu paranee.

Aktiivista ainetta voidaan saattaa spray-suihkuttamalla, sumuttamalla, atomisoimalla, sirottamalla tai vesikastelun mukana sellaisenaan, valmistemuotoa tai tällaisista valmistettua käyttömuotoa, esim: suoraan spray-suihkutettavaa liuosta, jauheita, suspensioita tai dispersioita, emulsioita, öljydispersioita, pastoja, pölytekoostumuksia, sirotekoostumuksia tai rakeita. Käyttömuodot riippuvat täysin käyttötarkoituksesta; kaikissa tapauksissa, mikäli mahdollista, niiden on tuotettava hienojakoinen dispersio keksinnön mukaisista aktiivisista yhdisteistä.

Valmisteet valmistetaan tunnetulla tavalla, esim. jatkamalla aktiivista yhdistettä liuottimilla ja/tai kantajilla käyttäen haluttaessa emulgoivia ja dispergoivia aineita, ja veden ollessa laimennusaineena on myös mahdollista käyttää orgaanisia liuottimia lisäliuottimina.

Edullisia inerttejä lisäaineita tähän tarkoitukseen ovat pääasiallisesti: mineraaliöljyfraktiot, joiden kiehumispiste on keskellä ja korkealla kiehuvan väliltä, kuten kerosiini ja dieselöljy, sekä myös kivihiilitervaöljyt ja kasvi- tai eläinperäiset öljyt, liuottimet, kuten aromaattiset liuottimet (esim. tolueeni, ksyleeni), klooratut aromaattiset liuottimet (esim. klooribentseenit), parafiinit (esim. petrolifraktiot), alkoholit (esim. metanoli, etanoli, butanoli, sykloheksanoli), ketonit (esim. syklo-

heksanoni, isoforoni), amiinit (esim. etanoliamiini, N,N-dimetyyliformamidi, N-metyylipyrrolidoni) ja vesi; kantajat, kuten jauhetut luonnon mineraalit (esim. kaoliinit, savet, talkki, liitu) ja jauhetut synteettiset mineraalit (esim. erittäin disperssi piihappo, silikaatit); emulgoivat aineet, kuten ionittomat ja anioniset emulgaattorit (esim. polyoksietyleenin rasva-alkoholin eetterit, alkyylisulfonaatit ja aryylisulfonaatit) sekä dispergoivat aineet, kuten ligniinisulfiittijäteliemet ja metyyli-selluloosa.

Vesipitoisia käyttömuotoja voidaan valmistaa emulsiokonsentraateista, dispersioista, pastoista, kostuvista jauheista tai veteen dispergoituvista rakeista lisäämällä näihin vettä. Emulsioiden, pastojen tai öljydispersioiden valmistusta varten aineet voidaan homogenoida sellaiseen tai liuottaa öljyyn tai liuottimeen käyttäen kostutusaineita, liima-aineita, dispergoivia aineita tai emulgaattoreita. Kuitenkin voidaan myös valmistaa vedellä laimennettavia konsentraatteja, jotka sisältävät aktiivista ainetta, kostutusainetta, liima-ainetta, dispergoivaa ainetta tai emulgaattoria, sekä mahdollisesti liuotinta tai öljyä.

Sopivia pinta-aktiivisia aineita ovat aromaattisten sulfonihappojen, kuten lignosulfonihapon, fenolisulfonihapon, naftaleenisulfonihapon ja dibutyylinaftaleenisulfonihapon, sekä myös rasvahappojen, alkyylisulfonaattien ja alkyyliaryylisulfonaattien, alkyyli-, laurylieetteri- ja rasva-alkoholisulfaattien, alkalimetalli-, maa-alkalimetalli- tai ammoniumsuolat, ja lisäksi sulfatoitujen heksa-, hepta- ja oktadekanolien suolat, kuin myös rasva-alkoholiglykolieettereiden suolat, sulfonoidun naftaleenin ja sen johdannaisten kondensaatiotuotteet formaldehydin kanssa, naftaleenin tai naftaleenisulfonihappojen kondensaatiotuotteet fenolin ja formaldehydin kanssa, polyoksietyleenioktyylifenolieetteri, etoksiloitu iso-oktyyli-

, oktyyli tai nonyylifenoli, alkyylifenoli- tai tributyy-  
 lifenyylipolyglykolieetteri, alkyyliaryylipolyeetterialko-  
 holit, isotridekyylialkoholi, rasva-alkoholietyleenioksi-  
 dikondensaatit, etoksiloitu risiiniöljy, polyoksietyleenii-  
 5 alkyylieetterit tai polyoksipropyleeni, lauryylialkoholin  
 polyglykolieetteriasetaatti, sorbitaaniesterit, ligniini-  
 sulfiittijäteliemet tai metyyliiselluloosa.

Jauhetut sirote- ja pölytekoostumukset voidaan val-  
 mistaa sekoittamalla aktiivisia aineita kiinteään kanta-  
 10 jaan tai jauhamalla niitä yhdessä.

Rakeet, esim. päällystetyt, impregnoidut ja homo-  
 geeniset rakeet voidaan valmistaa sitomalla aktiivisia  
 yhdisteitä kiinteisiin kantajiin. Kiinteät kantajat ovat  
 maamineraaleja, kuten piihappoja, silikageelejä, silikaat-  
 15 teja, talkkia, kaoliinia, kalkkikiveä, liitua, bolusta,  
 lössiä, savea, dolomiittia, piimaata, kalsiumsulfaattia ja  
 magnesiumsulfaattia, magnesiumoksidia, jauhettua muovia,  
 lannoitetta, kuten ammoniumsulfaattia, ammoniumfosfaattia,  
 ammoniumnitraattia, ureoita ja kasvituotteita, kuten vil-  
 20 jajauhoa, puunkuorta, puuta ja pähkinänkuorijauhoa, sellu-  
 loosajauhoa tai muita kiinteitä kantajia.

Aktiivisten yhdisteiden I pitoisuus käyttövalmiissa  
 valmisteissa voi vaihdella laajasti, esim. välillä 0,01 -  
 95 paino-%.

25 Aktiivisia aineita käytetään tällöin tavallisesti  
 puhtausasteessa 90 - 100 %, edullisesti 95 - 100 % (NMR-  
 spektrin mukaan).

Esimerkkejä tällaisista valmisteista ovat:

I. 20 paino-osaa yhdistettä nro Ia.01 liuotetaan  
 30 seokseen, joka koostuu 80 paino-osasta alkyloitua bent-  
 seeniä, 10 paino-osasta additiotuotetta, joka on saatu 8 -  
 10 moolista etyleenioksidia ja 1 moolista öljyhapon N-mo-  
 noetanoliamidia, 5 paino-osasta dodekyylibentseenisulfoni-  
 hapon kalsiumsuolaa ja 5 paino-osasta additiotuotetta,  
 35 joka on saatu 40 moolista etyleenioksidia ja 1 moolista

risiiniöljyä. Kaatamalla liuos 100 000 paino-osaan vettä ja dispergoimalla se tähän hienojaksoiseksi saadaan vesipitoista dispersiota, joka sisältää 0,02 paino-% aktiivista yhdistettä.

5 II. 20 paino-osaa yhdistettä nro Ic.01 liuotetaan seokseen, joka koostuu 40 paino-osasta sykloheksanonia, 30 paino-osasta isobutanolia, 20 paino-osasta additiotuotetta, joka on saatu 7 moolista etyleenioksidia ja 1 moolista iso-oktyylifenolia, ja 10 paino-osasta additiotuotetta, joka on saatu 40 moolista etyleenioksidia ja 1 moolista risiiniöljyä. Kaatamalla liuos 100 000 paino-osaan vettä ja dispergoimalla se tähän hienojaksoiseksi saadaan vesipitoista dispersiota, joka sisältää 0,02 paino-% aktiivista yhdistettä.

15 III. 20 paino-osaa aktiivista yhdistettä nro Id.01 liuotetaan seokseen, joka koostuu 25 paino-osasta sykloheksanonia, 65 paino-osasta mineraaliöljyfraktiota, jonka kiehumispiste on 210 - 280 °C, ja 10 paino-osasta additiotuotetta, joka on saatu 40 moolista etyleenioksidia ja 1 moolista risiiniöljyä. Kaatamalla liuos 100 000 paino-osaan vettä ja dispergoimalla se tähän hienojaksoiseksi saadaan vesipitoista dispersiota, joka sisältää 0,02 paino-% aktiivista yhdistettä.

25 IV. 20 paino-osaa aktiivista yhdistettä Ig.01 sekoitetaan hyvin 3 paino-osaan di-isobutyylinaftaleeni- $\alpha$ -sulfonihapon natriumsuolaa, 17 paino-osaan sulfiittijäteliemestä saatuun lignosulfonihapon natriumsuolaa ja 60 paino-osaan jauhettua pihappogeeliä ja jauhetaan vasaramyllyssä. Dispergoimalla liuos hienojaksoiseksi 20 000 paino-osaan vettä saadaan spray-liuosta, joka sisältää 0,1 paino-% aktiivista yhdistettä.

35 V. Sekoitetaan keskenään 3 paino-osaa aktiivista yhdistettä nro Ih.001 ja 97 paino-osaa hienojakoista kaoliinia. Näin saadaan pälytekoostumusta, joka sisältää 3 paino-% aktiivista yhdistettä.

VI. 20 paino-osaa aktiivista yhdistettä nro Im.01 sekoitetaan perusteellisesti 2 paino-osaan dodekyylibents-eenisulfonihapon kalsiumsuolaa, 8 paino-osaan rasva-alkoholin polyglykolieetteriä, 2 paino-osaan fenoli/urea/formaldehydikondensaatin natriumsuolaa ja 68 paino-osaan paraffiinista mineraaliöljyä. Saadaan pysyvää öljydispersiota.

Aktiivisia yhdisteitä tai herbisidisiä ja kasvin kasvua sääteleviä aineita voidaan saattaa ennen, kuin kasvit tulevat maasta esiin (pre-emergence), tai kasvien maasta esiintulon jälkeen (post-emergence). Tavallisesti, kasvit suihkutetaan tai pölytetään aktiivisilla yhdisteillä tai koekasvien siemeniä käsitellään aktiivisilla yhdisteillä. Mikäli jotkut viljelykasvit sietävät huonommin aktiivisia yhdisteitä, voidaan käyttää jakelutekniikoita, joissa herbisidisiä koostumuksia suihkutetaan spray-laitteistoa apuna käyttäen siten, että niitä ei kohdisteta, mikäli mahdollista, herkkien viljelykasvien lehtiin, vaan aktiiviset yhdisteet tavoittavat näiden kasvien alapuolella kasvavien, ei-toivottujen kasvien lehdet tai peittämättömän maan pinnan (jälkisuunnattu, väleihin (lay-by)).

Aktiivisen yhdisteen käyttömäärä voi vaihdella riippuen kontrolloitavasta kohteesta, vuodenajasta ja kasvuvaiheesta. Herbisidienä tai lehtiä pudottavina aineina käytettynä aktiivisen aineen (a.a) käyttömäärä on edullisesti 0,001 - 3,0, erityisesti 0,01 - 1,0 kg/ha.

Vaikutuskirjon laajentamiseksi ja synergististen vaikutuksien saamiseksi kaavan I mukaisia substituoituja 2-fenyylipyridiinejä voidaan sekoittaa muiden lukuisten edustavien herbisidisten tai kasvua säätelevien aktiivisen aineryhmien kanssa ja käyttää niiden kanssa yhdessä. Esimerkiksi, sopivia seoskomponentteja ovat diatsiinit, 4H-3,1-bentsoksatsiini johdannaiset, bentsotiadiatsinonit, 2,6-dinitroaniliinit, N-fenyylkarbamaatit, tiokarbamaatit, halogeenikarboksyylit, triatsiinit, amidit, ure-

at, difenyylietterit, triatsinonit, urasiilit, bentsofu-  
raanijohdannaiset, sykloheksaani-1,3-dionijohdannaiset,  
joiden 2-asemaan on liittynyt esim. karboksyyli- tai kar-  
biminoryhmä, kinoliinikarboksyylihappojohdannaiset, imi-  
5 datsolinonit, sulfonamidit, sulfonyyliureat, aryylioksi-  
tai heteroaryylioksifenoksi-  
propionihapot ja niiden suolat,  
esterit ja amidit jne.

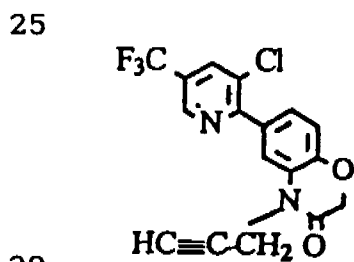
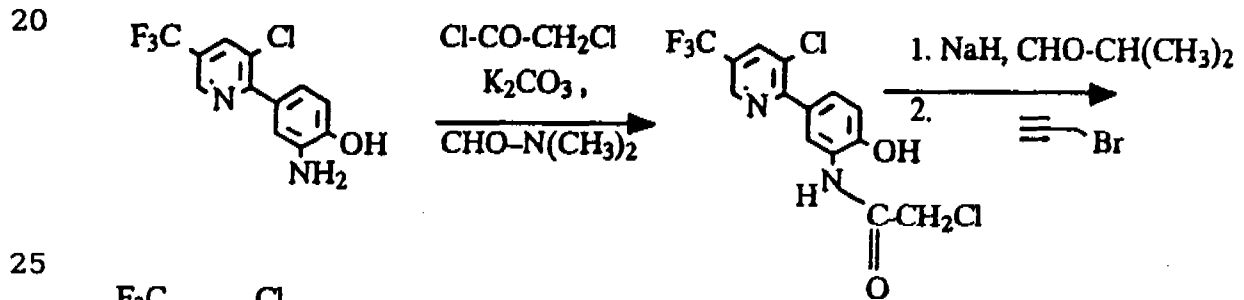
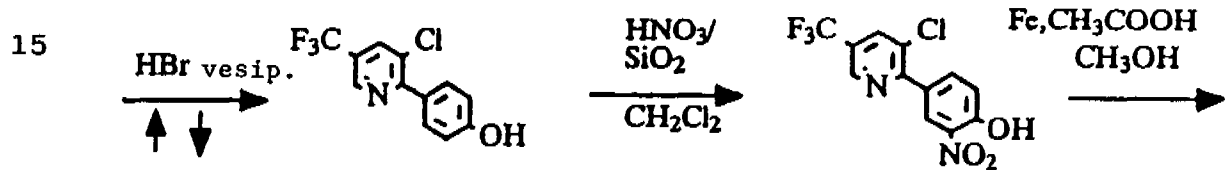
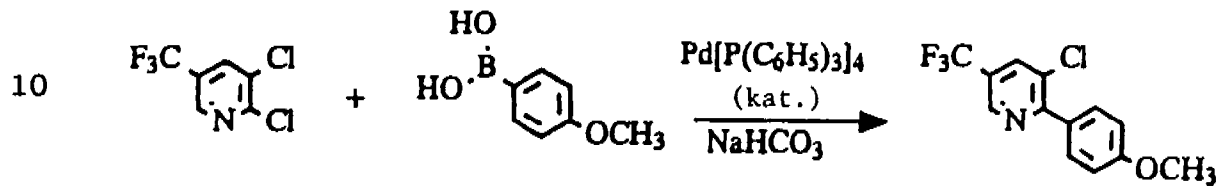
Lisäksi, voi olla hyödyllistä käyttää kaavan I mu-  
kaisia yhdisteitä yksin tai yhdessä, yhdistelmänä muiden  
10 herbisidien kanssa ja myös muiden viljelykasveja suojaavi-  
en aineiden kanssa, esim. tuholaisia tai kasvipatogeenisia  
sieniä tai bakteereja kontrolloivien koostumusten kanssa.  
Edelleen mielenkiinnon kohteena on sekoittuvuus mineraa-  
lisuolaliuoksiin, joita käytetään ravinto- ja hivenaine-  
15 puutosten eliminoimiseen. Ei-fytotoksisia öljyjä ja öljy-  
konsentraatteja voidaan myös lisätä.

## Valmistusesimerkkejä

## Esimerkki 1

6-[3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli]-4-propargyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3-oni (Taulukko 5, yhdiste nro Ih.001)

Valmistus suoritettiin seuraavan reaktiokaavion mukaisesti:



## 1. Reaktiövaihe

3-kloori-2-(4-metoksifenyyl)-5-trifluorimetyyli-pyridiini

20,4 g 2,3-dikloori-5-trifluorimetyylipyridiiniä,  
18,9 g p-metoksifenyyliboorihappoa, 0,4 g tetrakis(tri-

fenyylifosfiini)palladium(0):aa ja 23,8 g natriumvetykarbonaattia refluksoitiin 2 tunnin ajan seoksessa, jossa oli 300 ml tetrahydrofuraania ja 300 ml vettä. Jäähdytyksen jälkeen seos tehtiin happamaksi 10-%:isella suolahapolla.

5 Tetrahydrofuraani poistettiin tislaamalla alipaineessa ja tuotetta uutettiin sitten kolme kertaa aina 100 ml:lla metyleenikloridia. Yhdistetyt orgaaniset faasit suodatettiin imulla silikageelin läpi ja sitten haihdutettiin. Raakatuotteen uudelleenkiteytys n-heksaanista tuotti

10 19,5 g (72 %) värittömiä kiteitä; sp. 71 - 72 °C.

## 2. Reaktiovaihe

### 3-kloori-2-(4-hydroksifenyyli)-5-trifluorimetyyli-pyridiini

Suspensiota, joka sisälsi 10,0 g (34,8 mmol) 3-kloori-2-(4-metoksifenyyli)-5-trifluorimetyylipyridiiniä

15 50 ml:ssa 47-%:ista vetybromihappoa, kuumennettiin refluksointilämpötilassa kahden tunnin ajan. Muutaman tunnin jäähdytyksen jälkeen saadut kiteet erotettiin, niitä pestiin vedellä ja kuivattiin alipaineessa. Saanto: 8,0 g

20 (84 %) värittömiä kiteitä.

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 6,79 (d, 2H), 6,8 - 7,6 (leveä, 1H), 7,62 (d, 2H), 8,08 (s, 1H), 8,82 (s, 1H).

## 3. Reaktiovaihe

### 3-kloori-2-(4-hydroksi-3-nitrofenyyli)-5-trifluorimetyylipyridiini

Nitraus suoritettiin Tapia et al.'in julkaisussa, Synth. Commun. 16 (1986) 681, esittämän menettelyn mukaisesti:

30 Seosta, joka sisälsi 8,0 g (29,3 mmol) 3-kloori-2-(4-hydroksifenyyli)-5-trifluorimetyylipyridiiniä, 7,1 g (29,3 mmol)  $\text{HNO}_3/\text{SiO}_2$ :ta ( $\text{HNO}_3$ -pitoisuus n. 26 %) ja 200 ml metyleenikloridia, sekoitettiin 20 - 25 °C:ssa n. 15 tunnin ajan.  $\text{SiO}_2$  suodatettiin pois käyttäen imua ja sitä pestiin metyleenikloridilla. Yhdistettyjen metyleenikloridi-

35

faasiin haihdutuksen jälkeen öljyinen jäännös puhdistettiin kromatografisesti silikageelillä (eluentti: sykloheksaani/etyyliasetatti, 6:1). Saanto: 9,0 g (96 %) värittömiä kiteitä, sp.; 62 - 63 °C.

5  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,29 (d, 1H), 8,08 (s, 1H), 8,10 (dd, 1H), 8,68 (d, 1H), 8,88 (s, 1H), 10,80 (s, leveä, 1H).

#### 4. Reaktiovaihe

10 **3-kloori-2-(3-amino-4-hydroksifenyyli)-5-trifluorimetyylipyridiini**

6,2 g (110 mmol) rautajauhetta kuumennettiin refluksointilämpötilassa seoksessa, jossa oli 66 ml metanolia ja 33 ml jääetikkahappoa, ja käsiteltiin erissä kaikkiaan 11,7 g:lla (36,7 mmol) 3-kloori-2-(4-hydroksi-3-nitrofenyyli)-5-trifluorimetyylipyridiiniä. Kun lisäys oli saatu loppuun, seosta kuumennettiin vielä 2 tunnin ajan refluksointilämpötilassa, sen annettiin jäähtyä ja se laimennettiin 130 ml:lla etyyliasetattia. Kiinteät komponentit otettiin erilleen, niitä pestiin etyyliasetatilla ja ne heitettiin pois. Suodosta käsiteltiin vedellä siten, että muodostui kaksi faasia. Vesipitoinen faasi erotettiin ja sitä uutettiin kahdesti etyyliasetatilla. Yhdistettyjä orgaanisia faaseja pestiin vedellä, kuivattiin natriumsulfaattilla ja suodatettiin silikageelin läpi. Saanto: 7,8 g

25 (74 %) tummaa öljyä.

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $d^6$ -dimetyylisulfoksidissa):  $\delta$  [ppm] = 4,75 (s, leveä, 2H), 6,77 (d, 1H), 6,92 (dd, 1H), 7,08 (d, 1H), 8,47 (s, 1H), 8,98 (s, 1H), 9,65 (s, leveä, 1H).

30 **5. Reaktiovaihe**

**3-kloori-2-[3-(2-klooriasetyyliamino)-4-hydroksifenyyli]-5-trifluorimetyylipyridiini**

35 3,8 g (33,3 mmol) lisättiin klooriasetyylikloridia tiptoittain 0 °C:ssa seokseen, joka sisälsi 7,4 g (25,6 mmol) 3-kloori-2-(3-amino-4-hydroksifenyyli)-5-trifluori-

metyyliipyridiiniä ja 2,1 g (15,4 mmol) kaliumkarbonaattia 100 ml:ssa vedetöntä dimetyyliformamidia. Kolme tuntia 90 °C:ssa sekoittamisen jälkeen reaktioseoksen annettiin jäähtyä ja sitten se kaadettiin 500 ml:aan vettä. Kiinteä  
 5 osa suodatettiin pois käyttäen imua, sitä pestiin vedellä ja kuivattiin alipaineessa. Saanto: 7,3 g (87 %) värittömiä kiteitä; sp.: 205 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, d<sup>6</sup>-dimetyylisulfoksidissa): δ [ppm] = 4,44 (s, 2H), 7,04 (d, 1H), 7,49 (dd, 1H), 8,50  
 10 (m, 2H), 9,00 (s, 1H), 9,62 (s, 1H), 10,67 (s, 1H).

#### 6. Reaktiovaihe

##### 6-[3-kloori-5-trifluorimetyyliipyridin-2-yyli]-4-propargyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3-oni

Liuos, joka sisälsi 3,6 g (11,0 mmol) 3-kloori-2-  
 15 [3-(2-klooriasetyyliamino)-4-hydroksifenyyli]-5-trifluorimetyyliipyridiiniä 50 ml:ssa vedetöntä dimetyyliformamidia, lisättiin tipoitain, 0 °C:ssa, suspensioon, joka sisälsi 0,4 g (12 mmol) natriumhydridiä (80-%:inen, mineraaliöljyssä), josta oli poistettu mineraaliöljy, ja 50 ml vedetöntä dimetyyliformamidia. Kun oli sekoitettu 15 minuuttia, tähän seokseen lisättiin tipoitain 1,3 g (11,0 mmol) propargyylibromidia. Reaktioseoksen annettiin sitten läm-  
 20 metä hitaasti n. 20 °C:iseen huoneenlämpötilaan, sitä sekoitettiin vielä kolme tuntia, jonka jälkeen se kaadettiin 500 ml:aan jäävettä. Vesipitoista faasia uutettiin kolme kertaa aina 200 ml:lla etyyliasettaattia. Yhdistettyjä orgaanisia faaseja pestiin kahdesti pienellä vesimäärällä, ne kuivattiin natriumsulfaattilla ja sitten konsentroititiin. Jäännöksen kromatografinen puhdistus silikageelillä (eluentti: sykloheksaani, etyyliasettaatti, 4:1) tuotti 1,9 g  
 25 (47 %) värittömiä kiteitä; sp.: 136 - 137 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 2,25 (t, 1H), 4,70 (s, 2H), 4,74 (d, 2H), 7,13 (d, 1H), 7,54 (dd, 1H), 7,68 (d, 1H), 8,07 (s, 1H), 8,85 (s, 1H).

## Esimerkki 2

6-[3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli]-4-allyyli-4H-1,4-bentsoksatsin-3-oni (Taulukko 5, yhdiste nro Ih.002)

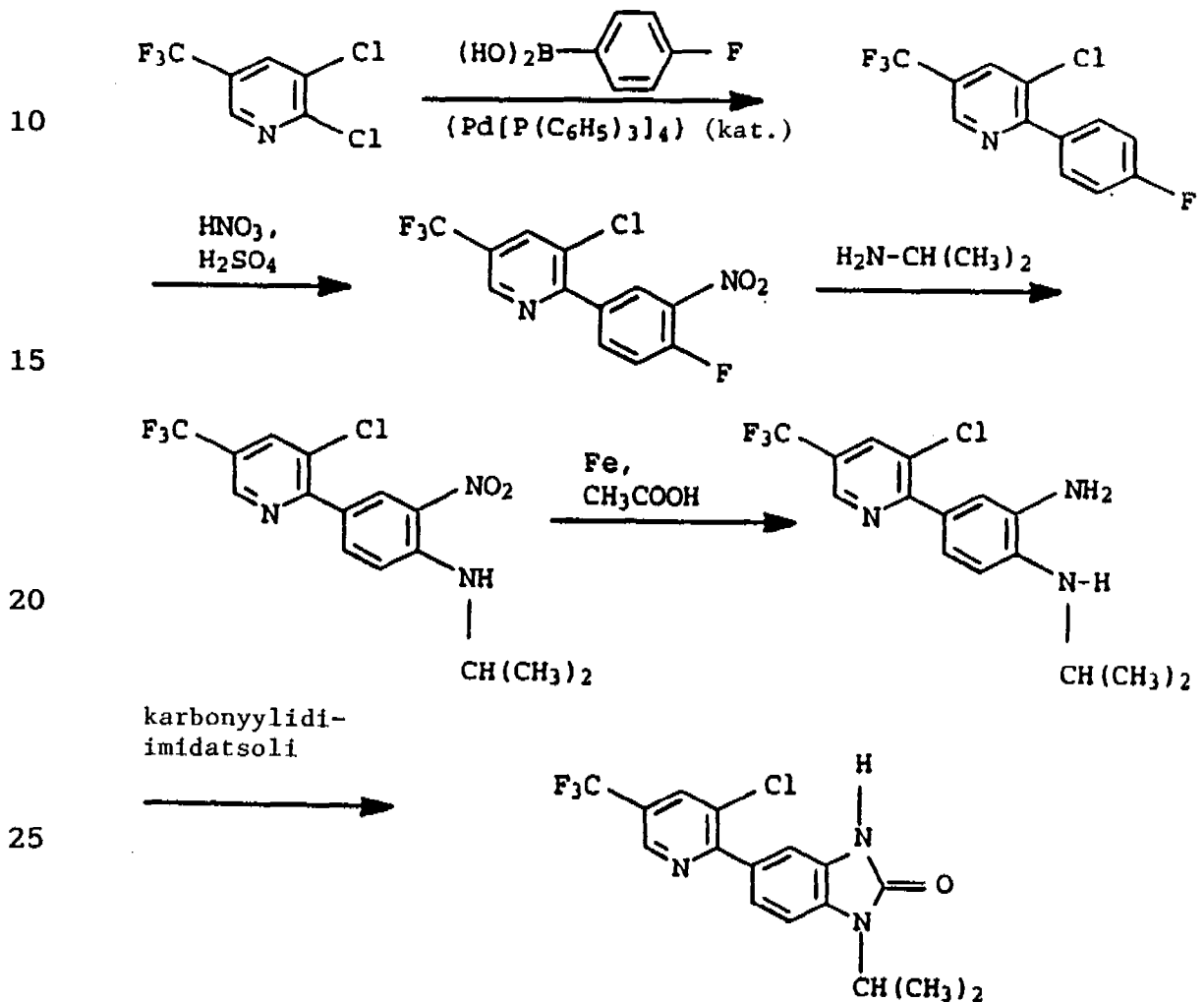
5 Edellä kuvatun 6-[3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli]-4-propargyyli-2H-1,4-bentsoksatsin-3-onin valmistuksen mukaisesti, mutta käyttäen 3,4 g (10,4 mmol) 3-kloori-2-[3-(2-klooriasetyyliamino)-4-hydroksifenyyli]-5-trifluorimetyylipyridiiniä, 0,7 g (23 mmol) 80-%:ista natriumhydridisuspensiota, 1,4 g (11,4 mmol) allyylibromidia  
10 ja kaikkiaan 100 ml vedetöntä dimetyyliformamidia, saatiin silikageelillä suoritettun kromatografoinnin (eluentti:sykloheksaani/etyyliasetatti, 6:1) jälkeen raakatuotetta 1,5 g (39 %) värittöminä kiteinä; sp.: 132 - 134 °C.

15  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 4,57 (d, 2H), 4,72 (s, 2H), 5,19 - 5,28 (m, 2H), 5,80 - 5,98 (m, 1H), 7,10 (d, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,47 (dd, 1H), 8,04 (s, 1H), 8,82 (s, 1H).

## Esimerkki 3

5-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-oni (Taulukko 3, yhdiste nro Ic.01)

5 Valmistus suoritettiin seuraavan reaktiokaavion mukaisesti:



## 1. Menetelmävaihe

30 3-kloori-2-(4-fluorifenyyl)-5-trifluorimetyylipyridiini

Edellä kuvatun 3-kloori-2-(4-metoksifenyyl)-5-trifluorimetyylipyridiinin valmistuksen mukaisesti, mutta käyttäen 55,0 g 2,3-dikloori-5-trifluorimetyylipyridiiniä, 35,6 g 4-fluorifenyyliboorihappoa, 1,0 g tetrakistrife-

35

nyylifosfiinipalladiumia, 64,2 g natriumvetykarbonaattia, 300 ml dimetoksietaania ja 500 ml vettä, saatiin 65,0 g (93 %) värittömiä kiteitä; sp.: 41 - 42 °C.

## 2. Menetelmävaihe

5           3-kloori-2-(4-fluori-3-nitrofenyyli)-5-trifluorime-  
tyylipyridiini

40,8 g 100-%:ista typpihappoa lisättiin tipoitain  
0 - 5 °C:ssa liuokseen, joka sisälsi 118,9 g 3-kloori-2-  
(4-fluorifenyyli)-5-trifluorimetyylipyridiiniä 563 ml:ssa  
10 96-%:ista rikkihappoa ja seosta sekoitettiin sitten 0 -  
5 °C:ssa 1 1/2 tunnin ajan. Edelleen käsittelyä varten  
reaktioseos kaadettiin 2 l:aan jäävettä ja tuotetta uu-  
tettiin sitten etyyliasetaatilla (3 x 300 ml). Yhdistetty-  
jä orgaanisia faaseja pestiin kahdesti aina 100 ml:lla  
15 vettä, kuivattiin natriumsulfaatilla ja sitten haihdutet-  
tiin. Saanto: 134,5 g (97 %) väritöntä öljyä, joka kitey-  
tyi hitaasti.

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7,47 (t, 1H),  
8,09 - 8,19 (m, 2H), 8,60 (dd, 1H), 8,89 (s, 1H).

20           3. Menetelmävaihe

3-kloori-2-[4-(1-metyylietyyliamino)-3-nitrofenyy-  
li]-5-trifluorimetyylipyridiini

44,0 g 3-kloori-2-(4-fluori-3-nitrofenyyli)-5-tri-  
fluorimetyylipyridiiniä 250 ml:ssa isopropyliamiinia se-  
koitettiin 23 °C:ssa kuuden tunnin ajan. Reaktioseos sit-  
ten konsentroidtiin. Jäännöstä sekoitettiin 100 ml:ssa vet-  
tä, jonka jälkeen jäljelle jäänyt kiinteä osa otettiin  
erilleen, sitä pestiin vedellä ja kuivattiin vakuumikui-  
vausuunissa. Saanto: 48,2 g (98 %) värittömiä kiteitä;  
30 sp.: 107 - 109 °C.

## 4. Menetelmävaihe

2-[3-amino-4-(1-metyylietyyliamino)fenyyli]-3-kloo-  
ri-5-trifluorimetyylipyridiini

Edellä kuvatun 3-kloori-2-(3-amino-4-hydroksifenyy-  
35 li)-5-trifluorimetyylipyridiinin valmistuksen mukaisesti

46,1 g 3-kloori-2-[4-(1-metyylietyyliamino)-3-nitrofenyyli]-5-trifluorimetyylipyridiiniä ja 21.5 g rautajauhetta tuotti 39,1 g (93 %) värittömiä kiteitä; sp.: 116 - 117 °C.

5                   **5. Menetelmävaihe**

5-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-oni

37,4 g 2-[3-amino-4-(1-metyylietyyliamino)fenyyli]-3-kloori-5-trifluorimetyylipyridiiniä ja 27,6 g karbonyyliidi-imidatsolia kuumennettiin refluksointilämpötilassa neljän tunnin ajan 200 ml:ssa vedetöntä tetrahydrofuraa-  
 10                   nia, jonka jälkeen reaktioseos konsentroidiin. Jäännöstä käsiteltiin 100 ml:lla 10-%:ista suolahappoa ja seosta uutettiin kolmesti aina 100 ml:lla metyleenikloridia. Yh-  
 15                   distettyjä orgaanisia faaseja pestiin kahdesti aina 50 ml:lla vettä, kuivattiin natriumsulfaatilla ja konsentroidiin. Raakatuotetta sekoitettiin eetterissä, sitten se otettiin erilleen ja kuivattiin. Saanto: 29,8 g (74 %) vär-  
 itttömiä kiteitä; sp.: 192 - 193 °C.

20                   **Esimerkki 4**

5-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-3-metyyli-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-oni (Taulukko 3, yhdiste nro Ic.02)

0,23 g natriumhydridin 80 paino-%:ista suspensiota mineraaliöljyssä lisättiin 23 °C:ssa 25 ml:aan vedetöntä dimetyyliformamia. Seosta sitten käsiteltiin tipoit-  
 25                   tain liuoksella, jossa oli 2,50 g 5-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-onia 25 ml:ssa dimetyyliformamia ja 15 minuutin sekoituksen  
 30                   jälkeen 1,05 g:lla metyylijodidia. Kuuden tunnin sekoituksen jälkeen reaktioseos kaadettiin 300 ml:aan jäävettä. Vesipitoista faasia uutettiin kolmesti aina 100 ml:lla tert-butyyli-  
 metyylieetteriä, jonka jälkeen yhdistettyjä orgaanisia faaseja pestiin kahdesti aina 50 ml:lla vettä,  
 35                   kuivattiin natriumsulfaatilla ja konsentroidiin. Kromato-

grafointi silikageelillä käyttäen eluenttina sykloheksaani/etyyliasettaattia (4:1) tuotti 2,1 g värittömiä kiteitä. Saanto: 75 %; sp.: 108 - 109 °C.

**Esimerkki 5**

5            5-(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-1-(1-metyylietyyli)-3-(2-propynyli)bentsimidatsol-2-oni (Taulukko 3, yhdiste nro Ic.06)

Edellä kuvatun 5-(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-3-metyyli-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-onin valmistuksen mukaisesti, 2,5 g 5-(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-onia ja 0,9 g propargyylibromidia tuottivat silikageelillä suoritetun kromatografoinnin jälkeen 1,3 g (47 %) värittömiä kiteitä. Saanto: 47 %; sp.: 109 - 15  
15 111 °C.

**Esimerkki 6**

5-(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-3-syaanimetyyli-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-oni (Taulukko 3, yhdiste nro Ic.10)

Edellä kuvatun 5-(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-3-metyyli-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-onin valmistuksen mukaisesti 2,5 g 5-(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-onia ja 0,9 g bromiasetonitriiliä tuottivat silikageelillä suoritetun kromatografoinnin jälkeen 1,4 g värittömiä kiteitä. Saanto: 50 %; sp.: 158 - 159 °C.

**Esimerkki 7**

5-(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-3-(2,3-epoksipropyyli)-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-oni (Taulukko 3, yhdiste nro Ic.07)

Edellä kuvatun 5-(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-3-metyyli-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-onin valmistuksen mukaisesti 2,5 g 5-(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-onia ja 1,0 g epibromihydriiniä tuotti 2,4 g vä-  
35

datsol-2-onia ja 1,0 g epibromihydriniä tuotti 2,4 g värittömiä kiteitä. Saanto: 83 %; sp.: 110 - 111 °C.

**Esimerkki 8**

5-**(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-3-etoksikarbonyylimetyyli-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-oni** (Taulukko 3, yhdiste nro Ic.08)

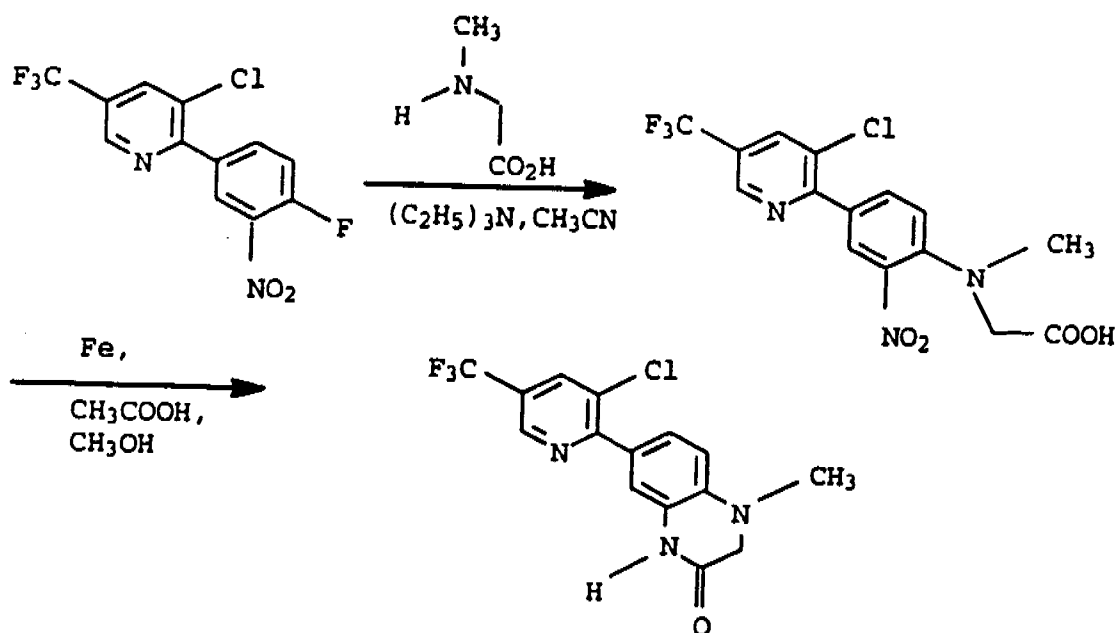
Edellä kuvatun 5-**(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-3-metyyli-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-onin** valmistuksen mukaisesti 2,5 g 5-**(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-1-(1-metyylietyyli)bentsimidatsol-2-onia** ja 1,23 g etyylibromiasetaattia tuotti 2,1 g (68 %) värittömiä kiteitä. Saanto: 68 %, sp.: 125 - 127 °C.

**Esimerkki 9**

7-**(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-1,2,3,4-tetrahydro-4-metyylikinoksalin-2-oni** (Taulukko 7, yhdiste nro Ik.12)

Valmistus suoritettiin seuraavan reaktiokaavion mukaisesti:

20



## 1. Menetelmävaihe

## 3-kloori-2-[4-(1-hydroksikarbonyylimetyyli-1-metyyliamino)-3-nitrofenyyli]-5-trifluorimetyylipyridiini

5 Liuosta, joka sisälsi 5,0 g 3-kloori-2-(4-fluori-3-nitrofenyyli)-5-trifluorimetyylipyridiiniä, 1,4 g sarkosiinia ja 1,73 g trietyyliamiinia 50 ml:ssa asetonitriiliä, sekoitettiin 23 °C:ssa 3 päivän ajan ja sitten refluksointilämpötilassa vielä neljän tunnin ajan. Seos sitten konsentroidtiin kuiviin. Jäännös otettiin 100 ml:aan etyyliasetaatia, jonka jälkeen orgaanista faasia pestiin kahdesti aina 30 ml:lla vettä, se kuivattiin natriumsulfaatilla ja konsentroidtiin. Raakatuotetta sekoitettiin n-heksaanissa, sitten se suodatettiin ja kuivattiin. Saanto: 10 4,7 g (77 %) värittömiä kiteitä.

15  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $d^6$ -dimetyylisulfoksidissa):  $\delta$  [ppm] = 2,90 (s, 3H), 4,13 (s, 2H), 7,20 (d, 1H), 7,98 (dd, 1H), 8,27 (d, 1H), 8,58 (s, 1H), 9,03 (s, 1H), 13,0 (s, 1H).

## 2. Menetelmävaihe

## 20 7-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-1,2,3,4-tetrahydro-4-metylikinoksalin-2-oni

3,9 g rautajauhetta kuumennettiin refluksointilämpötilaan seoksessa, jossa oli 42 ml metanolia ja 21 ml jääetikkahappoa, ja käsiteltiin erissä kaikkiaan 9,1 g:lla 25 3-kloori-2-[4-(1-hydroksikarbonyylimetyyli-1-metyyliamino)-3-nitrofenyyli]-5-trifluorimetyylipyridiiniä. Kun lisäys oli saatettu loppuun, seosta sekoitettiin vielä kaksi tuntia refluksointilämpötilassa, sitten se jäädytettiin ja laimennettiin 100 ml:lla etyyliasetaatia. Kiinteä osa 30 otettiin erilleen, sitä pestiin etyyliasetaatilla ja se poistettiin. Suodosta käsiteltiin vedellä siten, että muodostui kaksi faasia. Vesipitoinen faasi erotettiin ja sitä uutettiin kahdesti etyyliasetaatilla. Yhdistettyjä orgaanisia faaseja pestiin lopuksi vedellä, ne kuivattiin nat-

riumsulfaattilla ja suodatettiin silikageelin läpi. Saanto: 6,7 g (84 %) värittömiä kiteitä.

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 2,93 (s, 3H), 3,90 (s, 2H), 6,74 (d, 1H), 7,30 (d, 1H), 7,53 (dd, 1H),  
5 7,99 (s, 1H), 8,79 (s, 1H), 9,42 (s, 1H).

#### Esimerkki 10

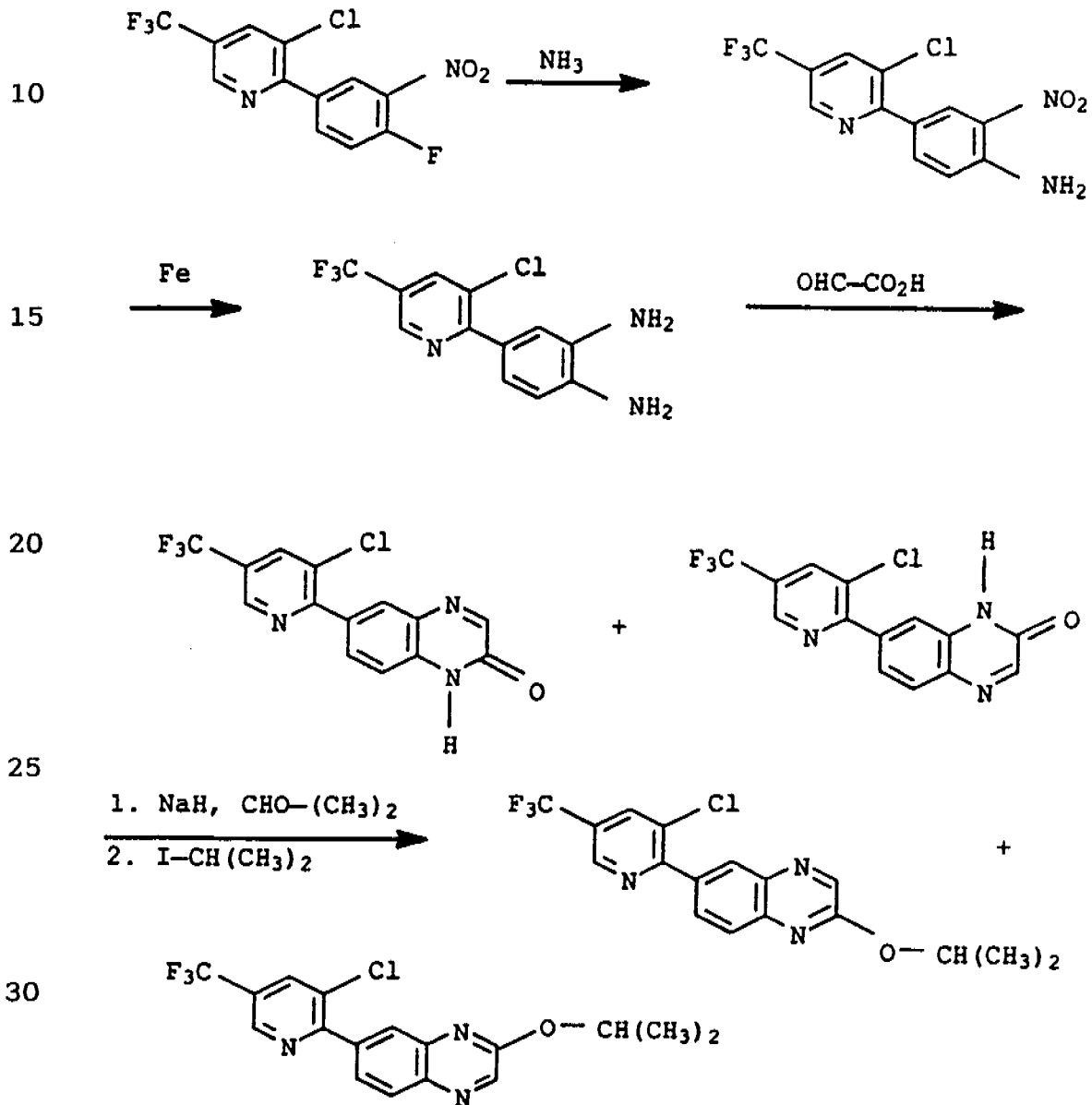
7-(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-1,2,3,4-tetrahydro-4-metyyli-1-(2-propyn-1-yyli)kinoksalin-2-oni (Taulukko 7, yhdiste nro Ik.01)

10 Liuos, joka sisälsi 2,0 g 7-(3-kloori-5-trifluorimetyyllipyridin-2-yyli)-1,2,3,4-tetrahydro-4-metyylikinoksalin-2-onia 35 ml:ssa dimetyyliformamidia, lisättiin ti-  
poittain 0,2 g:aan natriumhydridin 80 paino-%:ista suspensiota 35 ml:ssa vedetöntä dimetyyliformamidia. Kun oli  
15 sekoitettu 15 minuuttia, reaktioseokseen lisättiin 0,73 g propargyylibromidia. Kahdeksantoista tuntia 23 °C:ssa jäl-  
keen reaktioseos kaadettiin 300 ml:aan jäävettä ja sitä uutettiin kolme kertaa aina 100 ml:lla tert-butyylimetyy-  
lieetteriä, jonka jälkeen yhdistettyjä faaseja pestiin  
20 kahdesti aina 100 ml:lla vettä, kuivattiin natriumsulfaattilla ja konsentroititiin. Raakatuotteen puhdistus suoritettiin kromatografisesti silikageelillä (eluentti: sykloheksaani/etyyliasetatti). Saanto: 1,1 g (49 %) värittömiä kiteitä; sp.: 128 - 129 °C.

## Esimerkki 11

6-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-2-isopropoksikinoksaliini ja 7-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-2-isopropoksikinoksaliini

5 Valmistus suoritettiin seuraavan reaktiokaavion mukaisesti:



## 1. Menetelmävaihe

**2-(4-amino-3-nitrofenyyli)-3-kloori-5-trifluorimetyyli-  
pyridiini**

Liuosta, joka sisälsi 50,0 g 3-kloori-2-(4-fluori-  
 5 3-nitrofenyyli)-5-trifluorimetyyli-  
 tetrahydrofuraania, käsiteltiin 200 g:lla 25 paino-%:ista  
 ammoniakkivesiliuosta. Kun oli sekoitettu kolme päivää  
 23 °C:ssa, tetrahydrofuraani poistettiin tislamalla, jol-  
 loin tuote kiteyty. Kiteet erotettiin, niitä pestiin ve-  
 10 dellä ja kuivattiin vakuumikuivausunissa. Saanto: 48,7 g  
 (98 %) värittömiä kiteitä; sp.: 126 - 127 °C.

## 2. Menetelmävaihe

**2-(3,4-diaminofenyyli)-3-kloori-5-trifluorimetyyli-  
pyridiini**

Edellä kuvatun 3-kloori-2-(3-amino-4-hydroksifenyy-  
 15 li)-5-trifluorimetyyli-  
 pyridiinin valmistuksen mukaisesti,  
 mutta käyttäen 48,7 g 2-(4-amino-3-nitrofenyyli)-3-kloori-  
 5-trifluorimetyyli-  
 20 pyridiiniä, 25,7 g rautajauhetta, 276 ml  
 metanolia ja 138 ml jäätikkahappoa, saattiin pienessä  
 eetterimäärässä sekoituksen jälkeen 31,4 g värittömiä  
 kiteitä. Saanto: 71 %.

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, d<sup>6</sup>-dimetyylisulfoksidissa): δ  
 [ppm] = 4,67 (s, 2H), 5,04 (s, 2H), 6,60 (d, 1H), 7,01  
 (dd, 1H), 7,10 (d, 1H), 8,38 (s, 1H), 8,90 (s, 1H).

## 3. Menetelmävaihe

**6-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-1,2-  
dihydrokinoksalin-2-oni ja 7-(3-kloori-5-trifluorimetyyli-  
pyridin-2-yyli)-1,2-dihydrokinoksalin-2-oni**

Seosta, joka sisälsi 10,0 g 2-(3,4-diaminofenyyli)-  
 30 3-kloori-5-trifluorimetyyli-  
 pyridiiniä, 5,7 g 50-%:ista  
 glyoksaalihappovesiliuosta, 100 ml etanolia ja 50 ml jää-  
 etikkaa, sekoitettiin 23 °C:ssa 2,5 tunnin ajan. Muodostu-  
 nut kiinteä osa otettiin erilleen, sitä pestiin etanolilla  
 ja kuivattiin. Konsentroidin jälkeen suodoksesta saatiin

lisää tuotteita. Kokonaissaanto: 87 % (9,9 g värittömiä kiteitä); isomeerinen suhde  $^1\text{H-NMR}$ :n mukaan = n. 1:1).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $d^6$ -dimetyylisulfoksidissa):  $\delta$  [ppm] = 7,46 (d, 1H), 7,62 - 7,70 (m, 2H), 7,89 - 7,99 (m, 2H), 8,18 - 8,28 (m, 3H), 8,62 (s, 1H), 8,67 (s, 1H), 9,07 (s, 1H), 9,10 (s, 1H), 12,7 (s, 2H).

#### 4. Menetelmävaihe

6-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-2-isopropoksikinoksaliini ja 7-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-2-isopropoksikinoksaliini

Liuos, jossa oli 9,9 g 6-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-1,2-dihydrokinoksalin-2-onin ja 3. menetelmävaiheesta saadun 7-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-1,2-dihydrokinoksalin-2-onin seosta 200 ml:ssa dimetyyliformamidia, lisättiin tipoittein suspensioon, jossa oli 1,2 g natriumhydridiä 50 ml:ssa dimetyyliformamidia. Kun oli sekoitettu 15 minuuttia, seokseen lisättiin 8,0 g isopropyylijodidia. Reaktioseosta sekoitettiin sitten 80 °C:ssa 6 tunnin ajan ja 23 °C:ssa 64 tunnin ajan. Varovaisen 500 ml:n vesilisäyksen jälkeen seosta uutettiin kolmesti aina 200 ml:lla tert-butyylimetyylieetteriä, jonka jälkeen yhdistettyjä orgaanisia faaseja pestiin kahdesti aina 200 ml:lla vettä, ne kuivattiin natriumsulfaatilla ja konsentroititiin. Jäännös sitten kromatografoitiin silikageelillä käyttäen sykloheksaani/etyyliasettaattia (98:2). Molemmat tuotteet uudelleenkiteytettiin n-heksaanista.

Fraktio 1: 1,3 g värittömiä kiteitä; sp.: 92 - 93 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,45 (d, 6H), 5,56 (h, 1H), 7,91 (d, 1H), 8,04 - 8,09 (m, 2H), 8,45 - 8,49 (m, 2H), 8,09 (s, 1H). Tälle yhdisteelle saatiin otosikossa ensin mainittu rakenne.

Fraktio 2: 0,9 g värittömiä kiteitä; sp.: 99 - 100 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,45 (d, 6H), 5,56 (h, 1H), 7,92 (dd, 1H), 8,10 - 8,13 (m, 2H), 8,25 (d,

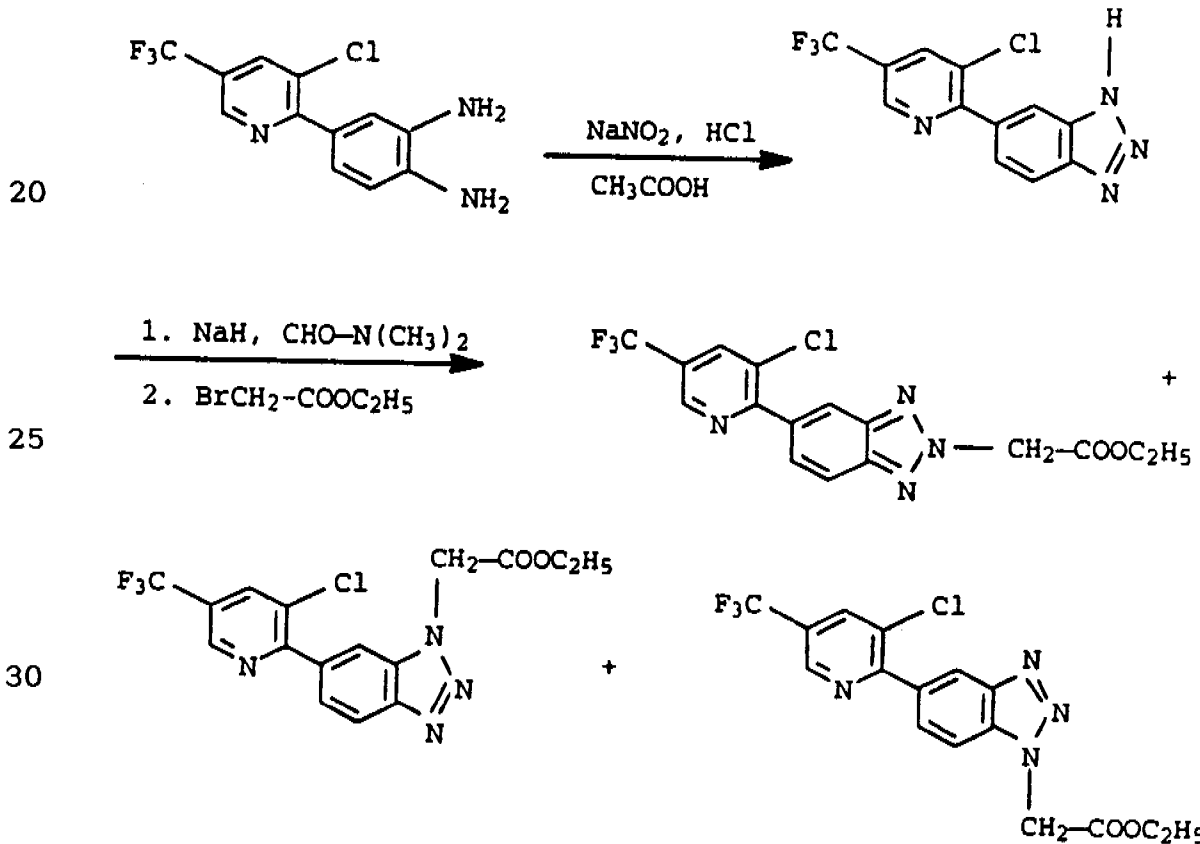
1H), 8,48 (s, 1H), 8,91 (s, 1H). Tälle yhdisteelle saatiin  
otsikossa toisena mainittu rakenne.

**Esimerkki 12**

- 5        5-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-2-  
etoksikarbonyylimetyyllibentsotriatsoli (Taulukko 12, yh-  
diste nro Ig.01),  
6-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-1-etoksikar-  
bonyylimetyyllibentsotriatsoli ja (Taulukko 13, yhdiste nro  
Ie.01) ja  
10      5-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-1-etoksikar-  
bonyylimetyyllibentsotriatsoli (Taulukko 11, yhdiste nro  
If.03)

Valmistus suoritettiin seuraavan reaktiokaavion  
mukaisesti:

15



## 1. Reaktiovaihe

## 5-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)bentsotriatsoli

8 ml konsentroitua suolahappoa ja liuosta, jossa  
 5 oli 2,64 g natriumnitriittiä 8 ml:ssa vettä, lisättiin  
 peräkkäisesti tipoittain sekoituksessa ja jäähauteessa,  
 0 - 5 °C:ssa, liuokseen, joka sisälsi 10,0 g 2-(3,4-  
 diaminofenyyl)-3-kloori-5-trifluorimetyylipyridiiniä  
 100 ml:ssa jäätikkahappoa. Kun lisäys oli saatettu lop-  
 10 puun, reaktioseoksen annettiin lämmetä n. 23 °C:seen, sitä  
 sekoitettiin vielä 30 minuutin ajan ja sitten sitä käsi-  
 teltiin 300 ml:lla vettä. Muodostuneet kiteet otettiin  
 erilleen, niitä pestiin vedellä ja ne kuivattiin alipai-  
 neessa. Saanto: 8,8 g värittömiä kiteitä.

15  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $d^6$ -dimetyylisulfoksidissa):  $\delta$   
 [ppm] = 7,80 (d, 1H), 8,06 (d, 1H), 8,34 (s, 1H), 8,67 (s,  
 1H), 9,08 (s, 1H), 16 (s, leveä).

## 2. Reaktiovaihe

20 5-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-2-  
 etoksikarbonyylimetyyllibentsotriatsoli,  
 6-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-1-etoksikar-  
 bonyylimetyyllibentsotriatsoli ja  
 5-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-1-etoksikar-  
 bonyylimetyyllibentsotriatsoli

25 0,5 g natriumhydriidiä (80 paino-%:inen suspensio  
 mineraaliöljyssä) 25 ml:ssa vedetöntä dimetyyliformamidia  
 käsiteltiin tipoittain liuoksella, joka sisälsi 4,4 g 5-  
 (3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)bentsotriatso-  
 lia 25 ml:ssa dimetyyliformamidia. Kun oli sekoitettu 15  
 30 minuuttia, joukkoon lisättiin tipoittain 2,6 g etyylibro-  
 miasetaattia, jonka jälkeen seosta sekoitettiin 23 °C:ssa  
 20 tunnin ajan. Erä kaadettiin sitten 200 ml:aan vettä.  
 Kolme kertaa aina 100 ml:lla tert-butyylimetyyllieetteriä  
 uuttamisen jälkeen yhdistettyjä faaseja pestiin 100 ml:lla  
 35 vettä, ne kuivattiin natriumsulfaatilla ja konsentroititiin.

Öljyinen faasi puhdistettiin kromatografisesti silikageelillä (eluentti: sykloheksaani/etyyliasettaatti = 6:1). Seuraavat eluoituivat peräkkäisesti (huomioimatta sekoituneita fraktioita): 1,0 g 5-(3-kloori-5-trifluorimetyyli-  
 5 pyridin-2-yyli)-2-etoksikarbonyylimetyyllibentsotriatsoli; sp.: 127 - 129 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,29 (t, 3H), 4,30 (q, 2H), 5,56 (s, 2H), 7,79 (d, 1H), 7,99 (d, 1H), 8,08 (s, 1H), 8,34 (s, 1H), 8,88 (s, 1H).

10 1,2 g 6-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-1-etoksikarbonyylimetyyllibentsotriatsoli; sp.: 107 - 108 °C.

15  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,27 (t, 3H), 4,25 (q, 2H), 5,48 (s, 2H), 7,82 (d, 1H), 7,93 (s, 1H), 8,09 (s, 1H), 8,20 (d, 1H), 8,89 (s, 1H).

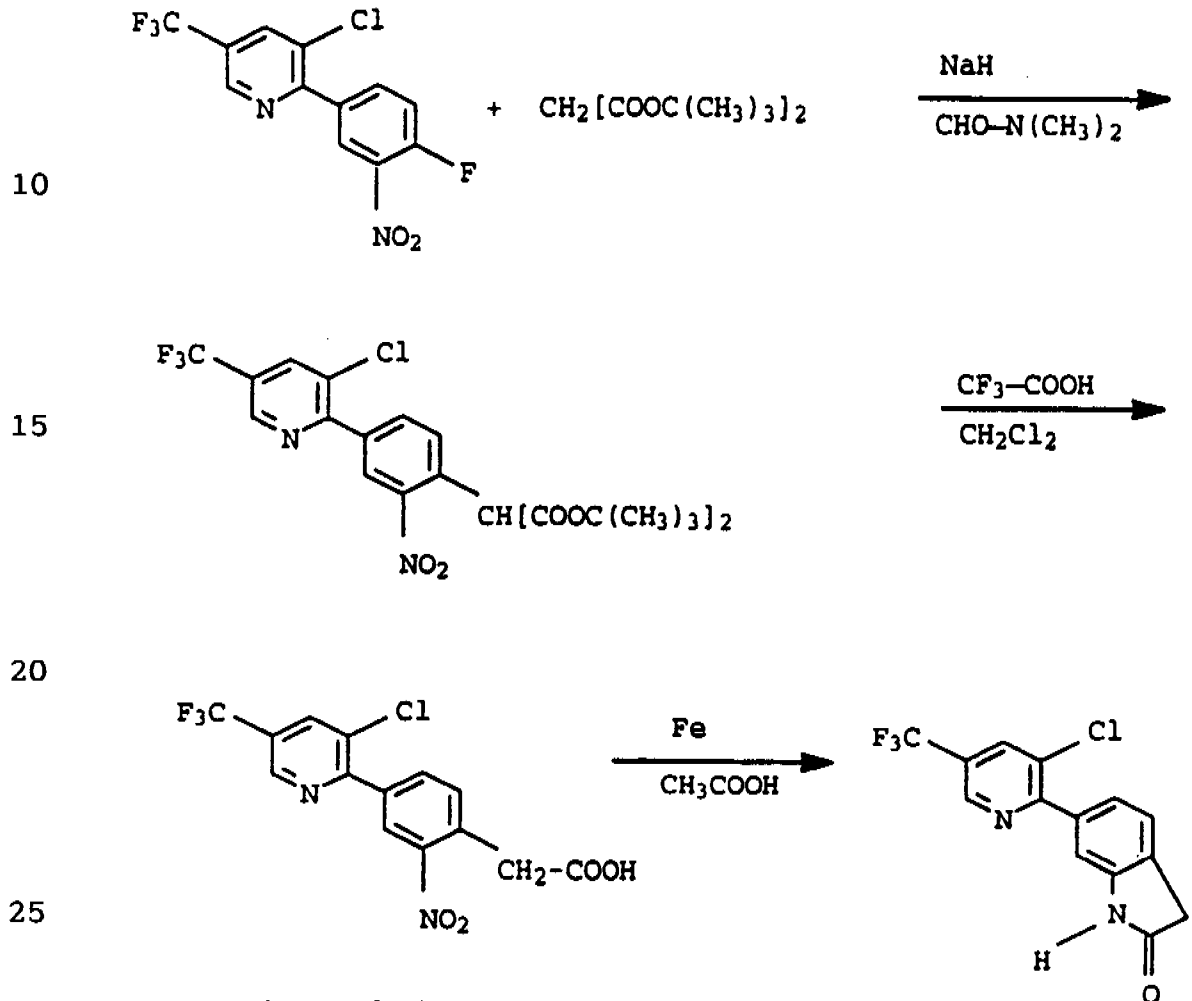
1,15 g 5-(3-kloori-5-trifluorimetyylipyridin-2-yyli)-1-etoksikarbonyylimetyyllibentsotriatsoli; sp.: 123 - 124 °C.

20  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 1,28 (t, 3H), 4,27 (q, 2H), 5,47 (s, 2H), 7,60 (d, 1H), 7,95 (d, 1H), 8,10 (s, 1H), 8,57 (s, 1H), 8,90 (s, 1H).

## Esimerkki 13

6-(3-kloori-5-trifluorimetyyli-2-pyridyyli)-2,3-dihydroindol-2-oni (Taulukko 4, yhdiste nro Id.01)

Valmistus suoritettiin seuraavan reaktiokaavion mukaisesti:



## 1. Reaktiovaihe

3-kloori-2-[4-(bis-[1,1-dimetyylietoksikarbonyyli]-metyyli)-3-nitrofenyyli]-5-trifluorimetyylipyridiini

0,9 g natriumhydridin 80 paino-%:inen suspensio mineraaliöljyssä lisättiin 10 ml:aan vedetöntä dimetyyli-formamidia. Tähän seokseen lisättiin tipoittain 5,1 g di-tert-butyylimalonaattia 20 ml:ssa dimetyyli-formamidia, jonka jälkeen seosta sekoitettiin 30 minuutin ajan. Sitten tähän seokseen lisättiin 7,5 g 3-kloori-2-(4-fluori-3-nit-

rofenyyli)-5-trifluorimetyyllipyridiiniä 20 ml:ssa dimetyylliformamidia. Reaktioseosta sekoitettiin 23 °C:ssa 20 tunnin ajan ja 80 °C:ssa 5 tunnin ajan. Jäähdytetty reaktioseos kaadettiin sitten 200 ml:aan jäävettä. Vesipitoista  
 5 faasia uutettiin kolme kertaa aina 100 ml:lla tert-butyylimetyyllieetteriä. Yhdistettyjä orgaanisia faaseja pestiin 100 ml:lla vettä, ne kuivattiin natriumsulfaatilla ja konsentroitiin. Saanto: 10,8 g (79 %) värittömiä kiteitä.

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 1,51 (s, 18H),  
 10 5,20 (s, 1H), 7,72 (d, 1H), 8,09 - 8,17 (m, 2H), 8,56 (s, 1H), 8,92 (s, 1H).

## 2. Reaktiovaihe

### 3-kloori-2-(4-hydroksikarbonyylimetyyli-3-nitrofenyyli)-5-trifluorimetyyllipyridiini

15 16 ml trifluorietikkahappoa lisättiin tipoittain liuokseen, joka sisälsi 10,2 g 3-kloori-2-[4-(bis-[1,1-dimetyyllietoksikarbonyyli]metyyli)-3-nitrofenyyli]-5-trifluorimetyyllipyridiiniä 100 ml:ssa vedetöntä dikloorime-  
 20 taania. Kun seosta oli sekoitettu 23 °C:ssa 65 tunnin ajan, metyleenikloridi poistettiin tislaamalla. Jäännös liuotettiin 100 ml:aan eetteriä, jonka jälkeen eetterifaa-  
 sia uutettiin kolme kertaa aina 50 ml:lla vettä, kuivat-  
 tiin natriumsulfaatilla ja konsentroitiin. Raakatuotetta sekoitettiin n-heksaani/eetterissä (9:1). Saanto: 5,1 g  
 25 (72 %) värittömä kiteitä.

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 4,17 (s, 2H),  
 7,51 (d, 1H), 8,07 (dd, 1H), 8,13 (s, 1H), 8,60 (d, 1H),  
 8,93 (s, 1H), 10,15 (leveä, 1H).

## 3. Reaktiovaihe

### 6-(3-kloori-5-trifluorimetyyli-2-pyridyyli)-2,3-dihydroindol-2-oni

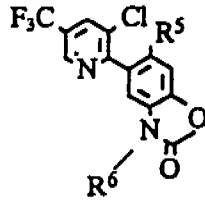
30 5,1 g 3-kloori-2-(4-hydroksikarbonyylimetyyli-3-nitrofenyyli)-5-trifluorimetyyllipyridiiniä lisättiin eris-  
 sä suspensioon, joka sisälsi 2,4 g rautajauhetta seokses-  
 35 sa, jossa oli 26 ml metanolia ja 13 ml jäätikkahappoa.

Refluksointilämpötilassa 3 tuntia kuumentamisen jälkeen seos laimennettiin 100 ml:lla etyyliasetaattia. Kiinteä osa otettiin sitten erilleen ja sitä pestiin etyyliasetaatilla. Etyyliasetaatifaasia pestiin kahdesti pienellä vesimäärällä, se kuivattiin natriumsulfaatilla ja konsentroidtiin. Kromatografointi silikageelillä käyttäen n-heksaani/etyyliasetaattia (1:1) tuotti 2,85 g väritöntä öljyä. Saanto: 64 %.

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, d<sup>6</sup>-dimetyylisulfoksidissa): δ [ppm] = 3,56 (s, 2H), 7,14 (s, 1H), 7,32 (d, 1H), 7,37 (d, 1H), 8,57 (s, 1H), 9,04 (s, 1H), 10,55 (s, 1H).

Esillä olevissa taulukoissa 1 - 14 esitetään toisia kaavan I mukaisia yhdisteitä, joita valmistettiin tai voidaan valmistaa jonkin kuvatuista menetelmistä mukaisesti:

Taulukko 1

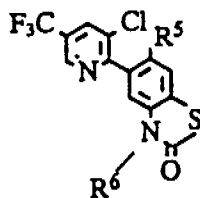


Ia (R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>=H;  
R<sup>2</sup>=CF<sub>3</sub>; R<sup>4</sup>=Cl)

Nro	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Sp. \IR [cm <sup>-1</sup> ]\ <sup>1</sup> H-NMR [ppm]
Ia.01	H	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	145-146°C
Ia.02	H	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	91-93°C
Ia.03	H	-CH(CH <sub>3</sub> )-C≡C-H	
Ia.04	H	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>	
Ia.05	F	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	
Ia.06	F	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	
Ia.07	F	-CH(CH <sub>3</sub> )-C≡C-H	
Ia.08	F	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>	
Ia.09	Cl	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	
Ia.10	Cl	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	
Ia.11	Cl	-CH(CH <sub>3</sub> )-C≡C-H	
Ia.12	H	-H	210-212°C
Ia.13	H	-CH <sub>3</sub>	171-172°C
Ia.14	H	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,60 (d,6H), 4,62 (h,1H), 7,33 (d,1H), 7,56 (d,1H), 7,59 (dd,1H), 8,10 (s,1H), 8,88 (s,1H)
Ia.15	H	-CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96-98°C
Ia.16	H	-CH(CH <sub>3</sub> )-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,25 (t,3H), 1,80 (d,3H), 4,25 (q,2H), 5,13 (q,1H), 7,35 (d,1H), 7,43 (d,1H), 7,60 (dd,1H), 8,07 (s,1H), 8,85 (s,1H)

Taulukko 2

5



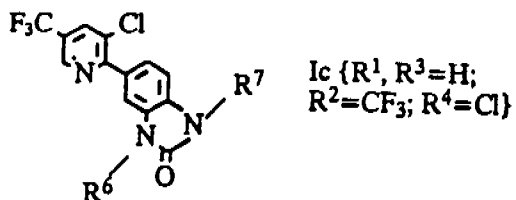
Ib (R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>=H; R<sup>2</sup>=CF<sub>3</sub>;  
R<sup>4</sup>=Cl)

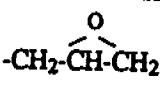
10

Nro	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Sp. \ IR [cm <sup>-1</sup> ] \ <sup>1</sup> H-NMR [ppm]
Ib.01	H	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	
Ib.02	H	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	
Ib.03	H	-CH(CH <sub>3</sub> )-C≡C-H	
Ib.04	H	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>	
Ib.05	F	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	
Ib.06	F	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	
Ib.07	F	-CH(CH <sub>3</sub> )-C≡C-H	
Ib.08	F	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>	
Ib.09	Cl	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	
Ib.10	Cl	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	
Ib.11	Cl	-CH(CH <sub>3</sub> )-C≡C-H	

20

Taulukko 3



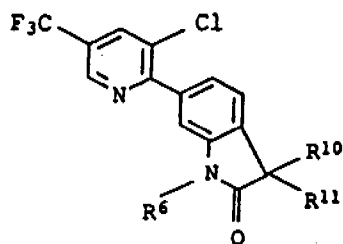
Nro	R <sup>7</sup>	R <sup>6</sup>	Sp. \ IR [cm <sup>-1</sup> ] \ <sup>1</sup> H-NMR [ppm]
Ic.01	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	192-193°C
Ic.02	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	108-109°C
Ic.03	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74-77°C
Ic.04	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	124-126°C
Ic.05	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	85-87°C
Ic.06	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	109-111°C
Ic.07	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		111°C
Ic.08	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	125-127°C
Ic.09	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,22 (t,3H), 1,59 (d,6H), 1,75 (d,3H), 4,21 (q,2H), 4,78 (h,1H), 5,30 (q,1H), 7,29 (d,1H), 7,48 (d,1H), 7,57(dd,1H), 8,04 (s,1H), 8,84(s,1H)
Ic.10	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> -CN	158-159°C
Ic.11	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )-CN	154-156°C
Ic.12	-H	-H	> 300°C d <sup>6</sup> -DMSO:ssa: 7,8 (d,1H), 7,37 (d,1H), 7,42 (dd,1H), 8,52 (d,1H), 9,01 (d,1H), 10,83 (s,1H), 10,92 (s,1H)
Ic.13	-H	-CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	241-242°C
Ic.14	-CH <sub>3</sub>	-CH=CH=CH <sub>2</sub>	179-180°C
Ic.15	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	176-177°C
Ic.16	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	147-148°C

Taulukko 3 (jatkoa)

Nro	R <sup>7</sup>	R <sup>6</sup>	Sp. \ IR [cm <sup>-1</sup> ] \ <sup>1</sup> H-NMR [ppm]
Ic.17	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CO-OCH <sub>3</sub>	185-186°C
Ic.18	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	145-146°C
Ic.19	-CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )-CO-OCH <sub>3</sub>	143-144°C
Ic.20	-CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	106-107°C
Ic.21	-H	-CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	241-242°C
Ic.22	-CH <sub>3</sub>	-H	256-258°C
Ic.23	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	175-177°C
Ic.24	-CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	165-166°C

Taulukko 4

15

Id (R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>-H; R<sup>2</sup>-CF<sub>3</sub>; R<sup>4</sup> = Cl)

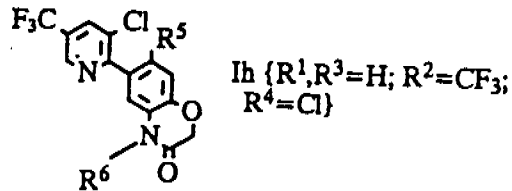
20

Nro	R <sup>6</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	Sp. \ IR [cm <sup>-1</sup> ] \ <sup>1</sup> H-NMR [ppm]
Id.01	-H	H	H	d <sup>6</sup> -DMSO: ssa: δ = 3,56 (s,2H), 7,14 (s,1H), 7,32 (d,1H), 7,37 (d,1H), 8,57 (s,1H), 9,04 (s,1H), 10,55 (s,1H)
Id.02	-CO-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	163-164°C
Id.03	-H		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	1,55-1,65 (m,2H), 1,79-1,87 (m,2H), 6,93 (d,1H), 7,37 (s,1H), 7,42 (d,1H), 8,04 (s,1H), 8,84 (s,1H), 9,04 (s,1H)
Id.04	-CH <sub>2</sub> -C≡CH		-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	131-133°C

35

## Taulukko 5

5



10

15

20

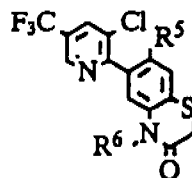
25

30

Nro	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Sp. / IR [cm <sup>-1</sup> ] / <sup>1</sup> H-NMR [ppm]
Ih.001	H	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	136 - 137° C
Ih.002	H	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	132 - 134° C
Ih.003	H	-CH(CH <sub>3</sub> )-C≡C-H	
Ih.004	H	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>	
Ih.005	F	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	
Ih.006	F	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	
Ih.007	F	-CH(CH <sub>3</sub> )-C≡C-H	
Ih.008	F	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>	
Ih.009	Cl	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	
Ih.010	Cl	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	
Ih.011	Cl	-CH(CH <sub>3</sub> )-C≡C-H	
Ih.012	H	-CH <sub>2</sub> -CO-OCH <sub>3</sub>	3,79 (s,3H), 4,72 (s,2H), 4,77 (s,2H), 7,15 (d,1H), 7,23 (s,1H), 7,53 (d,1H), 8,02 (s,1H), 8,82 (s,1H); 109-110°C
Ih.013	H	-CH <sub>2</sub> -CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,28 (t,3H), 4,24 (q,2H), 4,72 (s,2H), 4,77 (s,2H), 7,14 (d,1H), 7,25 (s,1H), 7,52 (d,1H), 8,05 (s,1H), 8,82 (s,1H); 92-93°C
Ih.014	H	-CH(CH <sub>3</sub> )-CO-OCH <sub>3</sub>	138-139°C
Ih.015	H	-CH(CH <sub>3</sub> )-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	öljyä
Ih.016	H	-CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,00(t,3H), 1,64-1,80(m,2H), 3,94(t,2H), 4,68(s,2H), 7,11(d,1H), 7,38-7,50(m,2H), 8,04(s,1H), 8,84(s,1H); 93-94°C

Taulukko 6

5



ii ( $R^1, R^3 = H$ ;  $R^2 = CF_3$ ;  
 $R^4 = Cl$ )

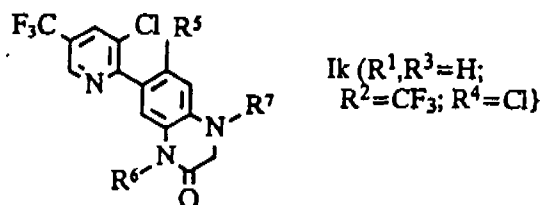
10

Nro	$R^5$	$R^6$	Sp. \ IR [ $cm^{-1}$ ] \ $^1H$ -NMR [ppm]
ii.01	H	$-CH_2-C\equiv C-H$	159-160°C
ii.02	H	$-CH_2-CH=CH_2$	
ii.03	H	$-CH(CH_3)-C\equiv C-H$	
ii.04	H	$-CH(CH_3)-CH=CH_2$	
ii.05	F	$-CH_2-C\equiv C-H$	
ii.06	F	$-CH_2-CH=CH_2$	
ii.07	F	$-CH(CH_3)-C\equiv C-H$	
ii.08	F	$-CH(CH_3)-CH=CH_2$	
ii.09	Cl	$-CH_2-C\equiv C-H$	
ii.10	Cl	$-CH_2-CH=CH_2$	
ii.11	Cl	$-CH(CH_3)-C\equiv C-H$	

20

Taulukko 7

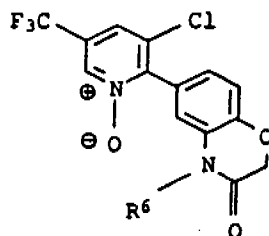
5



10

Nro	R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>6</sup>	Sp. \ IR [cm <sup>-1</sup> ] \ <sup>1</sup> H-NMR [ppm]
Ik.01	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	128-129°C
Ik.02	H	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	234-235°C
Ik.03	H	CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )-C≡C-H	
Ik.04	H	CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>	
15				
Ik.05	F	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	
Ik.06	F	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	
Ik.07	F	CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )-C≡C-H	
Ik.08	F	CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>	
Ik.09	H	H	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	188-190°C
Ik.10	F	H	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	
20				
Ik.11	Cl	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	
Ik.12	H	CH <sub>3</sub>	H	2,93(s,3H), 3,90(s,2H), 6,74 (d,1H), 7,30 (d,1H), 7,53(dd,1h), 7,99(s,1H), 8,79(s,1H), 9,42(s,1H)

Taulukko 8



Ih ( $R^1, R^3 = H$ ;  
 $R^2 = CF_3$ ;  $R^4 = Cl$ )

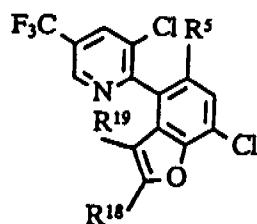
5

10

Nro	$R^6$	Sp. \ IR [cm <sup>-1</sup> ] <sup>1</sup> H-NMR [ppm]
Ih.101	-CH <sub>2</sub> -C≡C-H	2,29 (t,1H), 4,69 (d,2H), 4,72 (s,2H), 7,18 (s,2H), 7,33 (s,1H), 7,62 (s,1H), 8,57 (s,1H); 194-195°C

Taulukko 9

15



Im ( $R^1, R^3 = H$ ;  
 $R^2 = CF_3$ ;  $R^4, R^{17} = Cl$ ;  
 $X = O$ )

20

25

Nro	$R^5$	$R^{18}$	$R^{19}$	Sp. \ IR [cm <sup>-1</sup> ] <sup>1</sup> H-NMR [ppm]
Im.01	H	H	H	250 MHz- <sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub> : 2,50 (s,3H), 6,43 (s,1H), 7,32 (d,1H), 7,44 (d,1H), 8,09 (s,1H), 8,87 (s,1H)
Im.02	H	CH <sub>3</sub>	H	
Im.03	H	H	CH <sub>3</sub>	
Im.04	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
Im.05	F	H	H	
Im.06	F	CH <sub>3</sub>	H	
Im.07	F	H	CH <sub>3</sub>	
Im.08	F	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
Im.09	Cl	H	H	

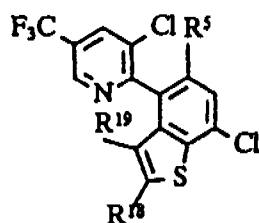
30

35

Taulukko 9 (jatkoa)

Nro	R <sup>5</sup>	R <sup>18</sup>	R <sup>19</sup>	Sp. \ IR [cm <sup>-1</sup> ] \ <sup>1</sup> H-NMR [ppm]
Im.10	Cl	CH <sub>3</sub>	H	
Im.11	Cl	H	CH <sub>3</sub>	

Taulukko 10

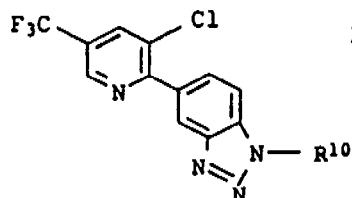


Im (R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>=H; R<sup>2</sup>=CF<sub>3</sub>;  
 R<sup>4</sup>, R<sup>17</sup> = Cl; X = S)

Nro	R <sup>5</sup>	R <sup>18</sup>	R <sup>19</sup>	Sp. tai IR [cm <sup>-1</sup> ] tai <sup>1</sup> H-NMR [ppm]
Im.12	H	H	H	
Im.13	H	CH <sub>3</sub>	H	
Im.14	H	H	CH <sub>3</sub>	
Im.15	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
Im.16	F	H	H	
Im.17	F	CH <sub>3</sub>	H	
Im.18	F	H	CH <sub>3</sub>	
Im.19	F	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
Im.20	Cl	H	H	
Im.21	Cl	CH <sub>3</sub>	H	
Im.22	Cl	H	CH <sub>3</sub>	

Taulukko 11

5



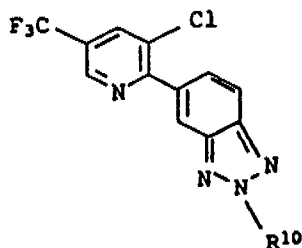
If ( $R^1, R^3, R^5 = H$ ;  $R^2 = CF_3$ ;  
 $R^4 = Cl$ )

10

Nro	$R^{10}$	Sp. tai IR [ $\bar{cm}^{-1}$ ] tai $^1H$ -NMR [ppm]
If.01	$-CH(CH_3)_2$	119-120°C
If.02	$-CH_2-C_6H_5$	176-177°C
If.03	$-CH_2-CO-OC_2H_5$	123-124°C

Taulukko 12

15



Ig ( $R^1, R^3, R^5 = H$ ;  
 $R^2 = CF_3$ ;  
 $R^4 = Cl$ )

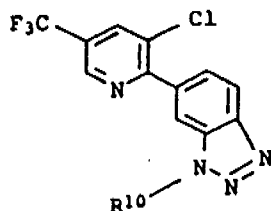
20

Nro	$R^{10}$	Sp. tai IR [ $\bar{cm}^{-1}$ ] tai $^1H$ -NMR [ppm]
Ig.01	$-CH_2-CO-OC_2H_5$	127-129°C

25

Taulukko 13

30



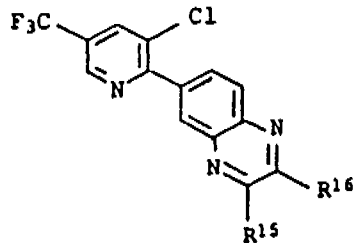
Ie ( $R^1, R^3, R^5 = H$ ;  $R^2 = CF_3$ ;  
 $R^4 = Cl$ )

35

Nro	$R^{10}$	Sp. tai IR [ $\bar{cm}^{-1}$ ] tai $^1H$ -NMR [ppm]
Ie.01	$-CH_2-CO-OC_2H_5$	107-108°C

Taulukko 14

5


 II ( $R^1, R^3, R^5 = H$ ;  $R^2 = CF_3$ ;  
 $R^4 = Cl$ )

10

Nro	R <sup>15</sup>	R <sup>16</sup>	Sp.
II.01	-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	99-100°C
II.02	-H	-O-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	92-93°C

15

**Sovellutusesimerkkejä herbisidisestä aktiivisuudesta**

Kaavan I mukaisten, substituoitujen 2-fenyylipyridiinien herbisidinen vaikutus voitiin osoittaa kasvihuonekokeiden avulla:

20

Käytetyt kasvatusastiat olivat muovisia kukkaruukkuja, jotka sisälsivät kasvualustana savimaista hiekkaa, jossa oli n. 3,0 % humusta. Koekasvien siemenet kylvettiin erilleen lajin mukaisesti.

25

Kasvien maasta esiintuloa edeltävässä käsittelyssä veteen suspensoituja tai emulgoituja aktiivisia yhdisteitä saatettiin heti kylvön jälkeen käyttäen hienojakoiseksi dispergoivia suuttimia. Astioita suihkutettiin kevyesti itämisen ja kasvun edistämiseksi ja sitten ne peitettiin läpinäkyvillä muovisuojuksilla ja pidettiin peitettynä, kunnes kasveihin oli muodostunut juurta. Tällaisen peittämisen ansiosta koekasvit itävät yhdenmukaisesti, mikäli aktiivisilla yhdisteillä ei ole ollut niihin vahingoittavaa vaikutusta.

30

35

Maasta esiintulon jälkeistä käsittelyä varten koekasveja kasvatettiin kasvumuodosta riippuen ensin 3 - 15 cm kasvukorkeuteen ja vasta sitten käsiteltiin veteen sus-

pensoiduilla tai emulgoituilla aktiivisilla yhdisteillä. Tätä tarkoitusta varten koekasvit joko kylvettiin ja kasvatettiin suoraan samoissa astioissa tai ensin kasvatettiin erikseen, kuten siemenkasvit, ja sitten siirrettiin koeastioihin muutamaa päivää ennen käsittelyä. Esiintulon jälkeisessä käsittelyssä käytetty määrä oli 0,0625 tai 0,0313 kg/ha aktiivista ainetta.

Kasveja pidettiin lajispesifisesti 10 - 25 °C:een tai vast. 20 - 35 °C:een lämpötiloissa. Koeaika vaihteli 2 - 4 viikon välillä. Tänä aikana kasveja hoidettiin ja suoritettiin arviointi niiden reaktiosta yksittäisille käsittelyille.

Arviointit suoritettiin asteikolla 0 - 100. Tässä 100 tarkoittaa, että kasvit eivät tulleet maasta esiin tai ainakin maanpäälliset osat tuhoituivat täydellisesti, ja 0 tarkoittaa, että ei esiinny vaurioita tai kasvu etenee normaalisti.

Kasvihuonekokeissa käytetyt kasvit koostuivat seuraavista lajeista:

20

Kasvitieteellinen nimi	Yleinen nimitys
Abutilon theophrasti	samettilehti (velvet leaf)
Ipomoea subspecies	päivänsini
25 Solanum nigrum	koiso
Stellaria media	pihatähtimö

Käytettäessä määrää, joka on 0,0625 tai 0,0313 kg/ha, yhdisteellä nro Ih.001 voidaan kontrolloida erittäin tehokkaasti ei-toivottuja leveälehtisiä kasveja maasta esiintulon jälkeen.

30

#### Sovellutusesimerkkejä kasvua säätelevästä aktiivisuudesta

Käytetyt kasvit olivat nuoria, 4-lehtisiä (ilman siemenlehtiä), Stoneville 825 -lajiketta olevia puuvillakasveja, joita oli kasvatettu kasvihuoneolosuhteissa (suh-

35

teellinen ilmakehän kosteus 50 - 70 %; päivä/yölämpötila 27/20 °C).

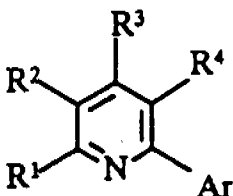
5 Nuorten puuvillakasvien lehtiä käsiteltiin esitettyjen aktiivisten yhdisteiden vesipitoisilla valmisteilla (rasva-alkoholialkoksilaattia, Plurafac LF 700, lisätty 0,15 paino-% spray-liuoksen painosta laskettuna) niin kauan, että lehdet kastuivat ja niistä tippui liuosta. Käytetty vesimäärä vastasi 1 000 l/ha. Kolmentoista päivän kuluttua laskettiin pudonneiden lehtien lukumäärä ja lehtien putoamisaste prosentteina. 10 Käsittelemättömillä kontrollikasveilla ei esiintynyt mitään lehtien putoamista.

## Patenttivaatimukset

1. Substituoitu 2-fenyylipyridiini, jolla on kaava

I

5



I

10

jossa substituenteilla on seuraavat merkitykset:

$R^1$ ,  $R^3$  ja  $R^4$  tarkoittavat toisistaan rippumatta vetyä, halogeenia,  $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksi- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksia,  $C_{1-4}$ -alkoksi- $C_{1-4}$ -alkoksia, hydroksyyliä,  $C_{1-4}$ -halogeenialkoksia, ( $C_{1-5}$ -alkyyli)karbonyylioksia, ( $C_{1-5}$ -halogeenialkyyli)karbonyylioksia, SH:ta,  $C_{1-4}$ -alkyyliitioa,  $C_{1-4}$ -alkyyliisulfinyyliä,  $C_{1-4}$ -alkyyliisulfonyyliä,  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyliitioa,  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyliisulfinyyliä,  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyliisulfonyyliä, formyyliä, syaania, hydroksikarbonyyliä, ( $C_{1-4}$ -alkoksi)karbonyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksi( $C_{1-4}$ -alkoksi)karbonyyliä, ( $C_{1-4}$ -halogeenialkoksi)karbonyyliä, ( $C_{1-4}$ -alkyyli)karbonyyliä, ( $C_{1-4}$ -halogeenialkyyli)karbonyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksi( $C_{1-4}$ -alkyyli)karbonyyliä,  $CONH_2$ :ta, ( $C_{1-4}$ -alkyyli)aminokarbonyyliä, di( $C_{1-4}$ -alkyyli)aminokarbonyyliä, pyrrolidinyylikarbonyyliä, piperidinyylikarbonyyliä, morfolinyylikarbonyyliä, nitroa, amina,  $C_{1-4}$ -alkyyliamina, di( $C_{1-4}$ -alkyyli)amina, pyrrolidinyyliä, piperidinyyliä, morfolinyyliä, ( $C_{1-4}$ -alkyyli)karbonyyliamina, ( $C_{1-4}$ -halogeenialkyyli)karbonyyliamina tai  $C_{1-4}$ -alkyyliisulfonyliamina;

30

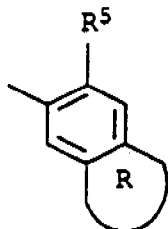
$R^2$  on halogeeni, syaani, nitro,  $C_{1-4}$ -alkyyli,  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyli,  $C_{1-4}$ -alkoksi,  $C_{1-4}$ -halogeenialkoksi,  $C_{1-4}$ -alkyyliitio,  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyliitio tai

se tarkoittaa yhdessä  $R^1$ :n tai  $R^3$ :n kanssa trimetyleeni- tai tetrametyleeniketjua;

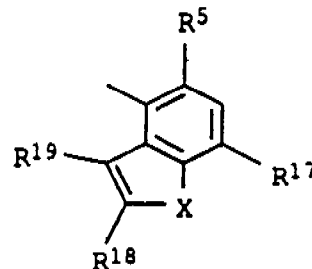
35

Ar on radikaali

5



tai



jolloin

10

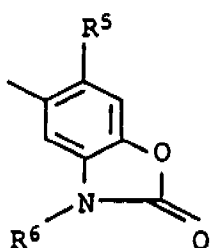
 $R^5$  on vety tai halogeeni;

X on happi tai rikki;

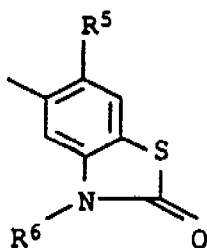
 $R^{17}$  on halogeeni, syaani, nitro, hydroksyyli,  $C_{1-4}$ -alkoksi tai trifluorimetyyli;15  $R^{18}$  on vety,  $C_{1-6}$ -alkyyli,  $C_{1-6}$ -halogeenialkyyli tai  $C_{1-4}$ -alkoksi- $C_{1-4}$ -alkyyli ja $R^{19}$  on vety tai  $C_{1-6}$ -alkyyli

ja jolloin rengas R on fuusioitunut heterosyklinen rengas, joka yhdessä fenyyliin kanssa muodostaa jonkin seuraavista bisyklisistä renkaista (a) - (f):

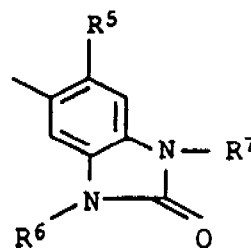
20



(a)

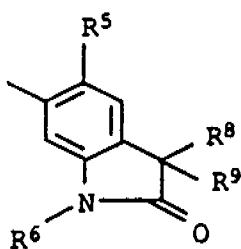


(b)

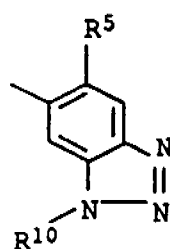


(c)

25

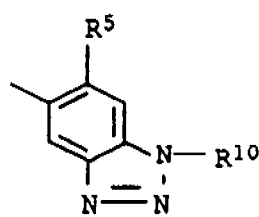


(d)



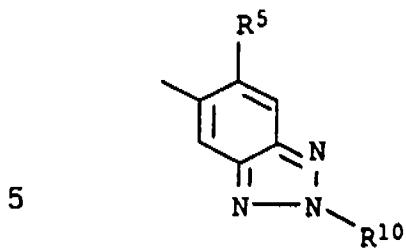
(e)

30

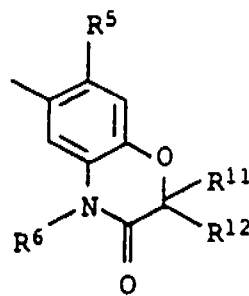


(f)

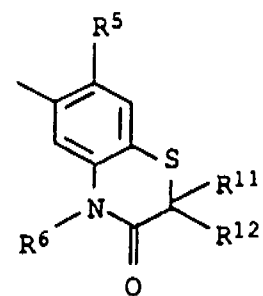
35



(g)

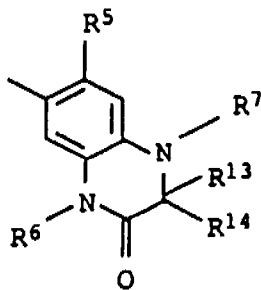


(h)



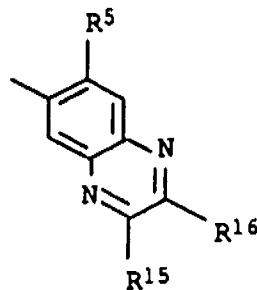
(i)

10



(k)

15



(l)

$R^6$ ,  $R^7$  ja  $R^{10}$  tarkoittavat toisistaan riippumatta ve-  
 tyä,  $C_{1-6}$ -alkyyliä,  $C_{2-6}$ -alkenyylejä,  $C_{2-6}$ -alkynyyliä,  $C_{1-6}$ -  
 halogeenialkyyliä,  $C_{2-6}$ -halogeenialkenyyliä,  $C_{2-6}$ -halogeeni-  
 alkynyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksi- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksi- $C_{1-2}$ -al-  
 koksi- $C_{1-4}$ -alkyyliä, 1-fenyylipropen-3-yyliä, syaani- $C_{1-4}$ -  
 alkyyliä,  $C_{3-6}$ -sykloalkyyli- $C_{1-6}$ -alkyyliä, (1-metyylitiosyk-  
 loprop-1-yyli)metyyliä, karboksyyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä, ( $C_{1-6}$ -al-  
 koksi)karbonyyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä, ( $C_{1-6}$ -halogeenialkoksi)kar-  
 bonyyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksi( $C_{1-2}$ -alkoksi)karbonyyli-  
 $C_{1-4}$ -alkyyliä, ( $C_{1-6}$ -alkoksi)karbonyyli( $C_{1-2}$ -alkoksi)karbonyy-  
 li- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{3-6}$ -sykloalkyyli( $C_{1-2}$ -alkoksi)karbonyyli-  
 $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-5}$ -alkyyliaminokarbonyyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä, di-  
 ( $C_{1-5}$ -alkyyli)aminokarbonyyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{3-6}$ -sykloalkyy-  
 liä,  $C_{1-4}$ -alkyyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-4}$ -alkyyli-sulfonyyliä,  
 $C_{3-6}$ -alkenyylitio- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  $C_{1-8}$ -alkyylikarbonyyliä,  
 $C_{1-8}$ -alkoksikarbonyyliä,  $C_{1-6}$ -alkoksia, oksetan-3-yylioksi-  
 karbonyyli- $C_{1-4}$ -alkyyliä, tietan-3-yylioksidikarbonyyli- $C_{1-4}$ -  
 alkyyliä, oksetan-3-yyli-metyyliä, 3-( $C_{1-4}$ -alkyyli)oksetan-

20

25

30

35

3-yylimetyyliä tai bentsyyliä, joka voi olla substituoi-  
maton tai johon voi olla liittynyt yhdestä kolmeen radi-  
kaalia, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluu halogeeni,  
C<sub>1-4</sub>-alkyyli ja C<sub>1-4</sub>-alkoksi;

5 R<sup>8</sup> ja R<sup>9</sup> tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä,  
C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, hydroksikarbonyyliä, (C<sub>1-4</sub>-alkoksi)karbonyyliä  
tai ne muodostavat yhdessä etyleenin, propyleenin,  
butyleenin, pentyleenin tai heksyleenin;

10 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> ja R<sup>14</sup> tarkoittavat toisistaan riippu-  
matta vetyä, halogeenia, C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, C<sub>1-6</sub>-halogeenialkyy-  
liä tai C<sub>1-4</sub>-alkoksi-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä;

R<sup>15</sup> ja R<sup>16</sup> tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä,  
klooria, bromia, C<sub>1-8</sub>-alkyyliä, -OR<sup>20</sup>:tä, -SR<sup>21</sup>:tä tai  
-N(R<sup>22</sup>)-R<sup>23</sup>:a;

15 R<sup>20</sup> ja R<sup>21</sup> tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä,  
C<sub>1-8</sub>-alkyyliä, C<sub>1-8</sub>-halogeenialkyyliä, C<sub>4-7</sub>-sykloalkyyliä,  
johon puolestaan voi olla liittynyt aina kolmeen saakka  
C<sub>1-3</sub>-alkyyli-radikaalia, C<sub>3-6</sub>-alkenyliä, C<sub>5-7</sub>-sykloalkenyliä,  
johon puolestaan voi olla liittynyt aina kolmeen saakka  
20 C<sub>1-3</sub>-alkyyli-radikaalia, C<sub>3-6</sub>-halogeenialkenyyliä, syaani-C<sub>1-8</sub>-  
alkyyliä, C<sub>3-6</sub>-alkenyliä, C<sub>1-4</sub>-alkoksi-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, 2-tet-  
rahydrofuranyyli-C<sub>1-8</sub>-alkyyliä, 3-oksetanyyliä, 3-tietanyy-  
liä, karboksyyli-C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, (C<sub>1-8</sub>-alkoksi)karbonyyli-C<sub>1-6</sub>-  
alkyyliä, (C<sub>1-6</sub>-alkoksi)karbonyyli(C<sub>3-7</sub>-sykloalkyyliä), C<sub>1-4</sub>-  
25 alkoksi(C<sub>1-4</sub>-alkoksi)karbonyyli-C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, syklopropyyli-  
metyyliä, (1-metyylitiosykloprop-1-yyli)metyyliä, -CH(SH)-  
COOH:ta, -CH(SH)-CO-(C<sub>1-8</sub>-alkoksia), -CH(C<sub>1-8</sub>-alkyyli-  
tio)-  
COOH:ta, -CH(C<sub>1-4</sub>-alkyyli-  
tio)-CO-(C<sub>1-8</sub>-alkoksia), -CH<sub>2</sub>-CO-  
N(R<sup>9</sup>)-R<sup>10</sup>:tä, -CH(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)-CO-N(R<sup>9</sup>)-R<sup>10</sup>:tä, -C(C<sub>1-4</sub>-alkyy-  
30 li)<sub>2</sub>-CO-N(R<sup>9</sup>)-R<sup>10</sup>:tä, -CH<sub>2</sub>-CO-N(R<sup>9</sup>)-SO<sub>2</sub>-(C<sub>1-4</sub>-alkyyliä),  
-CH(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)-CO-N(R<sup>9</sup>)-SO<sub>2</sub>-(C<sub>1-4</sub>-alkyyliä), -C(C<sub>1-4</sub>-alkyy-  
li)<sub>2</sub>-CO-N(R<sup>9</sup>)-SO<sub>2</sub>-(C<sub>1-4</sub>-alkyyliä), -S-CO-NH<sub>2</sub>:ta, -S-CO-N(C<sub>1-4</sub>-  
alkyyli)-(C<sub>1-4</sub>-alkyyliä), -CH<sub>2</sub>-CO-O-(C<sub>1-6</sub>-alkyleeni)COOH:ta,  
-CH<sub>2</sub>-CO-O-(C<sub>1-6</sub>-alkyleeni)-CO-(C<sub>1-6</sub>-alkoksia), -C(C<sub>1-4</sub>-alkyy-  
35 li)<sub>2</sub>-CO-O-(C<sub>1-6</sub>-alkyleeni)-COOH:ta, -C(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)<sub>2</sub>-CO-O-

(C<sub>1-4</sub>-alkyleeni)-CO-(C<sub>1-6</sub>-alkoksia), -CH(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)-CO-O-(C<sub>1-6</sub>-alkyleeni)-COOH:ta, -CH(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)-CO-O-(C<sub>1-6</sub>-alkyleeni)-CO-(C<sub>1-6</sub>-alkoksia), C<sub>3-9</sub>-( $\alpha$ -alkyylialkylideeni)imino-  
 5 oksy-C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, fenyyliä, fenyyli-C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, fenyyli-C<sub>3-6</sub>-alkenylyä, fenyyli-C<sub>3-6</sub>-alkynylyä tai fenoksi-C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, jolloin kaikissa tapauksissa fenyylirengas voi olla substituomaton tai siihen voi olla liittynyt yhdestä kolmeen radikaalia, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluu halogeeni, nitro, syaani, C<sub>1-4</sub>-alkyyli, C<sub>1-4</sub>-alkoksi, C<sub>1-4</sub>-  
 10 alkyyli, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli ja C<sub>2-6</sub>-alkenyly, 5- tai 6-jäsenistä heteroaryyliä, heteroaryyli-C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, heteroaryyli-C<sub>3-6</sub>-alkenylyä, heteroaryyli-C<sub>3-6</sub>-alkynylyä tai heteroaryylioksi-C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, jolloin heteroaromaatti sisältää kaikissa tapauksissa yhdestä kolmeen heteroatomia,  
 15 jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluu yksi tai kaksi typpiä ja happi- tai rikkiatomi, ja jolloin heteroaromaatin kuhunkin substituotavaan rengasatomiin voi haluttaessa lisäksi olla liittynyt radikaali, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluu hydroksyyli, halogeeni, C<sub>1-4</sub>-alkyyli,  
 20 C<sub>1-4</sub>-alkoksi, C<sub>1-4</sub>-alkyyli ja C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli;  
 R<sup>22</sup> ja R<sup>23</sup> tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä, C<sub>1-8</sub>-alkyyliä, C<sub>2-8</sub>-alkenylyä, C<sub>3-8</sub>-alkynylyä, C<sub>1-8</sub>-halogeenialkyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkoksi-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkyyli-C<sub>1-4</sub>-alkoxyä, syaani-C<sub>1-8</sub>-alkyyliä, karboksyyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä,  
 25 (C<sub>1-4</sub>-alkoksi)karbonyyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, (C<sub>1-6</sub>-alkoksi)karbonyyli(C<sub>3-7</sub>-sykloalkyyliä), C<sub>1-4</sub>-alkyyli-sulfonyyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, C<sub>3-8</sub>-sykloalkyyliä, C<sub>1-6</sub>-alkoksia, (C<sub>3-6</sub>-sykloalkoksi)karbonyyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkoksi(C<sub>1-4</sub>-alkoksi)karbonyyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, fenyyliä, fenyyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, jolloin  
 30 kaikissa tapauksissa fenyylirengas voi olla substituomaton tai siihen voi olla liittynyt yhdestä kolmeen radikaalia, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluu halogeeni, nitro, syaani, C<sub>1-4</sub>-alkyyli, C<sub>1-4</sub>-alkoksi, C<sub>1-4</sub>-alkyyli, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli ja C<sub>2-6</sub>-alkenyly, 5- tai 6-jäsenistä  
 35 heteroaryyliä tai heteroaryyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, jolloin hete-

roaromaatti sisältää yhdestä kolmeen heteroatomia, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluu yksi tai kaksi typpiatomia ja happi- tai rikkiatomi, ja jolloin heteroaromaatin kuhunkin substituotavaan rengasatomiin voi haluttaessa lisäksi olla liittynyt radikaali, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluu hydroksyyli, halogeeni, C<sub>1-4</sub>-alkyyli, C<sub>1-4</sub>-alkoksi, C<sub>1-4</sub>-alkyyllitio ja C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli;

5 sekä kaavan I mukaisen yhdisteen N-oksidit ja maataloudellisesti käyttökelpoiset suolat, mikäli tällaisia esiintyy.

2. Patenttivaatimuksessa 1 määritelty, kaavan I mukainen substituoitu 2-fenyyliipyridiini, t u n n e t t u siitä, että

15 R<sup>1</sup> ja R<sup>3</sup> tarkoittavat vetyä tai halogeenia,  
R<sup>2</sup> on halogeeni tai C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli,  
R<sup>4</sup> on kloori,  
R<sup>5</sup> on vety, fluori tai kloori,  
R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> ja R<sup>10</sup> tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä, C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, C<sub>2-6</sub>-alkenyylisiä, C<sub>2-6</sub>-alkynyyliä tai (C<sub>1-6</sub>-alkoksi)karbonyyli-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä;

20 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>18</sup> ja R<sup>19</sup> tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä tai C<sub>1-6</sub>-alkyyliä;

R<sup>15</sup> ja R<sup>16</sup> tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä, klooria tai -OR<sup>20</sup>:tä.

25 3. Herbisidinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että sisältää herbisidisesti tehokkaan määrän vähintään yhtä patenttivaatimuksessa 1 määriteltyä, kaavan I mukaista substituotua 2-fenyyliipyridiiniä tai sen N-oksidia tai maataloudellisesti käyttökelpoista suolaa ja vähintään yhtä inerttiä nestemäistä ja/tai kiinteää kantajaa sekä haluttaessa vähintään yhtä adjuvanttia.

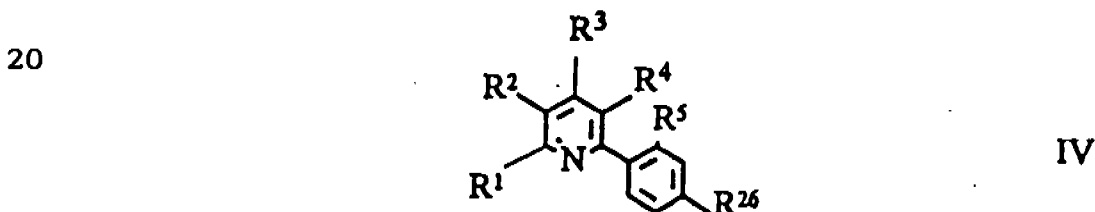
30 4. Koostumus kasvien kuivattamista ja/tai niiden lehtien pudottamista varten, t u n n e t t u siitä, että koostumus sisältää kuivattavaa ja/tai lehtiä pudottavaa aktiivisuutta omaavan määrän vähintään yhtä patenttivaa-

timuksessa 1 määriteltyä, kaavan I mukaista substituotua 2-fenyyliipyridiiniä tai sen N-oksidia tai sen maataloudellisesti käyttökelpoista suolaa ja vähintään yhtä inerttiä nestemäistä ja/tai kiinteää kantajaa sekä haluttaessa vähintään yhtä adjuvanttia.

5 5. Menetelmä ei-toivotun kasvikasvun kontrolloimiseksi, t u n n e t t u siitä, että herbisidisesti aktiivinen määrä vähintään yhtä kaavan I mukaista substituotua 2-fenyyliipyridiiniä tai sen N-oksidia tai maataloudellisesti käyttökelpoista suolaa saatetaan vaikuttamaan kas-  
10 veihin, niiden ympäristöön tai siemeniin.

6. Menetelmä kasvien kuivattamiseksi ja/tai niiden lehtien pudottamiseksi, t u n n e t t u siitä, että leh-  
15 tiä pudottavaa ja/tai kuivattavaa aktiivisuutta omaava määrä vähintään yhtä kaavan I mukaista substituotua 2-fenyyliipyridiiniä tai sen N-oksidia tai maataloudellisesti käyttökelpoista suolaa saatetaan vaikuttamaan kasveihin.

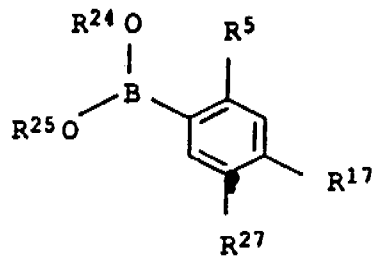
7. Kaavan IV mukaisten fenyyliipyridiinien



25 jossa substituentit  $R^1 - R^5$  tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimuksessa 1 määriteltyjen kaavan I mukaisten yhdisteiden yhteydessä ja

$R^{26}$  on fluori, hydroksyyli tai  $C_{1-6}$ -alkoksi, käyttö välituotteina patenttivaatimuksessa 1 määriteltyjen, kaavan I mukaisten substituotujen 2-fenyyliipyridiini-  
30 nien valmistuksessa.

8. Aromaattisten boorihappojen tai boorihappoeste-  
reiden käyttö, joilla on kaava XIX



XIX

5

jossa  $R^5$  ja  $R^{17}$  tarkoittavat samaa kuin patenttivaatimukses-  
sa 1 määriteltyjen kaavan I mukaisten yhdisteiden yhtey-  
dessä ja jossa

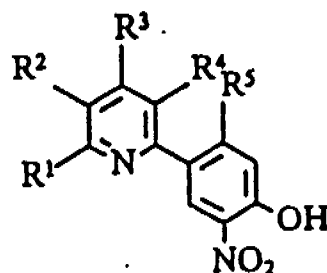
10

$R^{24}$  ja  $R^{25}$  tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä  
tai  $C_{1-4}$ -alkyyliä, tai ne muodostavat yhdessä etyleenin tai  
propyleenin, ja

$R^{27}$  on vety tai  $C_{1-4}$ -alkoksi.

15

9. 2-(4-hydroksi-5-nitrofenyyli)pyridiini, jolla on  
kaava IX



IX

20

jossa substitueinteilla on seuraavat merkitykset:

$R^1$ ,  $R^3$  ja  $R^4$  tarkoittavat vetyä, halogeenia,  $C_{1-4}$ -al-  
kyyliä,  $C_{1-4}$ -halogeenialkyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksi- $C_{1-4}$ -alkyyliä,  
25  $C_{1-4}$ -alkoksia,  $C_{1-4}$ -alkoksi- $C_{1-4}$ -alkoksia, hydroksyyliä,  $C_{1-4}$ -  
halogeenialkoksia, ( $C_{1-5}$ -alkyyli)karbonyylioksia, ( $C_{1-5}$ -halo-  
geenialkyyli)karbonyylioksia, SH:ta,  $C_{1-4}$ -alkyyli-  
tioa,  $C_{1-4}$ -alkyyli-  
30 alkyylisulfinyyliä,  $C_{1-4}$ -alkyyli-  
sulfonyyliä,  $C_{1-4}$ -halogeeni-  
alkyyli-  
35 alkyylisulfonyyliä, formyylia, syaania,  $CO_2H$ :ta, ( $C_{1-4}$ -  
alkoksi)karbonyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksi( $C_{1-4}$ -alkoksi)karbonyyliä,  
( $C_{1-4}$ -halogeenialkoksi)karbonyyliä, ( $C_{1-4}$ -alkyyli)karbonyy-  
liä, ( $C_{1-4}$ -halogeenialkyyli)karbonyyliä,  $C_{1-4}$ -alkoksi( $C_{1-4}$ -  
alkyyli)karbonyyliä,  $CONH_2$ :ta, ( $C_{1-4}$ -alkyyli)aminokarbonyy-

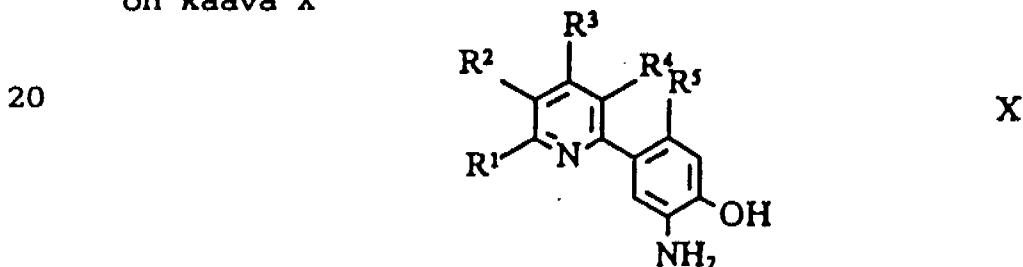
liä, di(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)aminokarbonyyliä, pyrrolidinyylikarbo-  
 nyyliä, piperidinyylikarbonyyliä, morfolinyylikarbonyyliä,  
 nitroa, amina, C<sub>1-4</sub>-alkyyliamina, di(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)amina,  
 pyrrolidinyyliä, piperidinyyliä, morfolinyyliä, (C<sub>1-4</sub>-alkyy-  
 5 li)karbonyyliamina, (C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli)karbonyyliami-  
 noa, C<sub>1-4</sub>-alkyylisulfonyyliamina tai CO<sub>2</sub>M<sup>+</sup>:aa; jossa M<sup>+</sup> on  
 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, ammonium, tai ammoniumia, joka on subs-  
 tituoitu C<sub>1-4</sub>-alkyyli-, C<sub>1-4</sub>-hydroksialkyyli-, fenyyli- tai  
 bentsyyli-radikaalilla, johon haluttaessa voi olla liittyy-  
 10 nyt vielä yhdestä kolmeen C<sub>1-4</sub>-alkyyli-radikaalia,

tai R<sup>1</sup> ja R<sup>2</sup> tai R<sup>2</sup> ja R<sup>3</sup> kummassakin tapauksessa  
 muodostavat yhdessä trimetyleen- tai terametyleeniketjun;

R<sup>2</sup> on halogeeni, syaani, nitro, C<sub>1-4</sub>-alkyyli, C<sub>1-4</sub>-  
 halogeenialkyyli, C<sub>1-4</sub>-alkoksi, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkoksi, C<sub>1-4</sub>-  
 15 alkyyliitio tai C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyliitio; ja

R<sup>5</sup> on vety tai halogeeni.

10. 2-(4-hydroksi-5-aminofenyyli)pyridiini, jolla  
 on kaava X



jossa substituentteilla on seuraavat merkitykset:

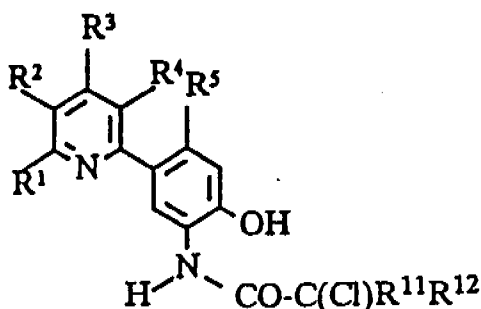
25 R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> ja R<sup>4</sup> tarkoittavat vetyä, halogeenia, C<sub>1-4</sub>-al-  
 kyyliä, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkoksi-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä,  
 C<sub>1-4</sub>-alkoksia, C<sub>1-4</sub>-alkoksi-C<sub>1-4</sub>-alkoksia, hydroksyyliä, C<sub>1-4</sub>-  
 halogeenialkoksia, (C<sub>1-5</sub>-alkyyli)karbonyylioksia, (C<sub>1-5</sub>-halo-  
 geenialkyyli)karbonyylioksia, SH:ta, C<sub>1-4</sub>-alkyyliitioa, C<sub>1-4</sub>-  
 30 alkyylisulfinyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkyylisulfonyyliä, C<sub>1-4</sub>-halogeeni-  
 alkyyliitioa, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyliisulfinyyliä, C<sub>1-4</sub>-halogee-  
 nialkyyliisulfonyyliä, formyylia, syaania, CO<sub>2</sub>H:ta, (C<sub>1-4</sub>-  
 alkoksi)karbonyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkoksi(C<sub>1-4</sub>-alkoksi)karbonyyliä,  
 (C<sub>1-4</sub>-halogeenialkoksi)karbonyyliä, (C<sub>1-4</sub>-alkyyli)karbonyy-  
 35 liä, (C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli)karbonyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkoksi(C<sub>1-4</sub>-

alkyyli)karbonyyliä, CONH<sub>2</sub>:ta, (C<sub>1-4</sub>-alkyyli)aminokarbonyyliä, di(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)aminokarbonyyliä, pyrrolidinyylikarbonyyliä, piperidinyylikarbonyyliä, morfolinyylikarbonyyliä, nitroa, amina, C<sub>1-4</sub>-alkyyliaminoa, di(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)aminoa, pyrrolidinyyliä, piperidinyyliä, morfolinyyliä, (C<sub>1-4</sub>-alkyyli)karbonyyliaminoa, (C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli)karbonyyliaminoa, C<sub>1-4</sub>-alkyyli-sulfonyyliaminoa tai CO<sub>2</sub>M':aa; jossa M' on Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, ammonium, tai ammoniumia, joka on substituoitu C<sub>1-4</sub>-alkyyli-, C<sub>1-4</sub>-hydroksialkyyli-, fenyyli- tai bentsyyli-radikaalilla, johon haluttaessa voi olla liittynyt yhdestä kolmeen muuta C<sub>1-4</sub>-alkyyli-radikaalia, tai R<sup>1</sup> ja R<sup>2</sup> tai R<sup>2</sup> ja R<sup>3</sup> kummassakin tapauksessa muodostavat yhdessä trimetyleen- tai tetrametyleeniketjun;

R<sup>2</sup> on halogeeni, syaani, nitro, C<sub>1-4</sub>-alkyyli, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli, C<sub>1-4</sub>-alkoksi, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkoksi, C<sub>1-4</sub>-alkyyli-tio tai C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli-tio; ja

R<sup>5</sup> on vety tai halogeeni.

11. Karboksanilidi, jolla on kaava XII



jossa substituentteilla on seuraavat merkitykset:

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> ja R<sup>4</sup> tarkoittavat vetyä, halogeenia, C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkoksi-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkoksia, C<sub>1-4</sub>-alkoksi-C<sub>1-4</sub>-alkoksia, hydroksyyliä, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkoksia, (C<sub>1-5</sub>-alkyyli)karbonyylioksia, (C<sub>1-5</sub>-halogeenialkyyli)karbonyylioksia, SH:ta, C<sub>1-4</sub>-alkyyli-tioa, C<sub>1-4</sub>-alkyyli-sulfonyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkyyli-sulfonyyliä, C<sub>1-4</sub>-halogeeni-

- alkyyylitioa, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyylisulfinyyliä, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyylisulfonyyliä, formyylia, syaania, CO<sub>2</sub>H:ta, (C<sub>1-4</sub>-alkoksi)karbonyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkoksi(C<sub>1-4</sub>-alkoksi)karbonyyliä, (C<sub>1-4</sub>-halogeenialkoksi)karbonyyliä, (C<sub>1-4</sub>-alkyyli)karbonyyliä, (C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli)karbonyyliä, C<sub>1-4</sub>-alkoksi(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)karbonyyliä, CONH<sub>2</sub>:ta, (C<sub>1-4</sub>-alkyyli)aminokarbonyyliä, di(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)aminokarbonyyliä, pyrrolidinyylikarbonyyliä, piperidinyylikarbonyyliä, morfolinyylikarbonyyliä, nitroa, amina, C<sub>1-4</sub>-alkyyliamina, di(C<sub>1-4</sub>-alkyyli)amina, pyrrolidinyyliä, piperidinyyliä, morfolinyyliä, (C<sub>1-4</sub>-alkyyli)karbonyyliamina, (C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli)karbonyyliamina, C<sub>1-4</sub>-alkyyylisulfonyyliamina tai CO<sub>2</sub>M<sup>+</sup>:aa; jossa M<sup>+</sup> on Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, ammonium, tai ammoniumia, joka on substituoitu C<sub>1-4</sub>-alkyyli-, C<sub>1-4</sub>-hydroksialkyyli-, fenyylitai bentsyyiliradikaalilla, johon haluttaessa voi olla liittynyt yhdestä kolmeen muuta C<sub>1-4</sub>-alkyyiliradikaalia, tai R<sup>1</sup> ja R<sup>2</sup> tai R<sup>2</sup> ja R<sup>3</sup> kummassakin tapauksessa muodostavat yhdessä trimetyleenitai tetrametyleeniketjun;
- R<sup>2</sup> on halogeeni, syaani, nitro, C<sub>1-4</sub>-alkyyli, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyli, C<sub>1-4</sub>-alkoksi, C<sub>1-4</sub>-halogeenialkoksi, C<sub>1-4</sub>-alkyyylitio tai C<sub>1-4</sub>-halogeenialkyyylitio; ja
- R<sup>5</sup> on vety tai halogeeni, ja
- R<sup>11</sup> ja R<sup>12</sup> tarkoittavat toisistaan riippumatta vetyä, halogeenia, C<sub>1-6</sub>-alkyyliä, C<sub>1-6</sub>-halogeenialkyyliä tai C<sub>1-4</sub>-alkoksi-C<sub>1-4</sub>-alkyyliä.