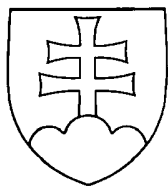


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 22.05.98
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/866 772
(32) Dátum priority: 30.05.97
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 02.12.98
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

679-98

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

**C 07D 213/04,
C 07D 213/16,
C 07D 213/24**

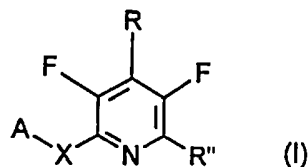
(71) Prihlasovateľ: American Cyanamid Company, Parsippany, NJ, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Maier Thomas, Mainz, DE;
Scheiblich Stefan, Mainz, DE;
Baltruschat Helmut Siegfried, Schweppenhäusen, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **3,5-Difluórpyridíny a ich použitie ako herbicídov**

(57) Anotácia:

3,5-Difluórpyridíny so všeobecným vzorcom (I), kde A znamená prípadne substituovanú arylovú skupinu alebo prípadne substituovanú 5- alebo 6-člennú heteroaromatickú skupinu s atómom dusíka ako členom kruhu alebo difluórbenzodioxylóvú skupinu, R' znamená prípadne substituovanú fenylovú alebo tienylovú skupinu, R znamená atóm halogénu alebo prípadne substituovanú alkylovú, alkenylovú, alkinylovú, alkoxylovú, alkoxyalkylovú, alkyltioú, alkylamínovú, dialkylamínovú, alkylsulfínylovú, alkylsulfonylovú skupinu alebo nitroskupinu, hydroxylovú, amínovú, haloalkylovú, haloalkoxylovú, haloalkyltioú skupinu alebo skupinu SF₅ a X znamená atóm kyslíka alebo atóm síry.



3,5-Difluórpyridíny a ich použitie ako herbicídov

Oblasť techniky

Vynález sa týka určitých nových trisubstituovaných 3,5-difluórpyridínov, spôsobu ich prípravy, herbicídnych prostriedkov obsahujúcich tieto zlúčeniny a ich použitia na potláčania rastu nežiadúcich rastlín.

Doterajší stav techniky

Pyridíny a ich deriváty sa používajú vo farmácii a takisto v poľnohospodárstve (herbicídy, fungicídy, akaricídy, anthelmintiká, odpudzovače vtákov) a ďalej ako činidlá, medziprodukty a chemikálie v priemysle polymérov a v textilnom priemysle.

Všeobecný vzorec uvedený v medzinárodnej patentovej prihláške WO 96/06096 zahrnuje fluórované 2-azolyl-5-aryloxy-pyridíny.

Podobne sú 2-aryl-5-aryloxypyridíny uvedené v EP 0 723 960. Avšak neuvádzajú sa tu 3,5-difluórpyridíny.

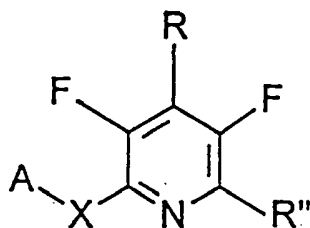
Aj keď je mnoho podobných známych zlúčenín účinných proti rôznym burinám, tieto zlúčeniny nie sú úplne užitočné, keďže sa vyznačujú malou selektivitou a perzistenciou v pôde.

Zlúčeniny podľa predkladaného vynálezu spájajú vysokú herbicídnu účinnosť s nevyhnutnou selektivitou a zvýšenou degradáciou v pôde.

Podstata vynálezu

Prihlasovateľ zistil, že 2-aryloxy-6-aryl-3,5-difluórpyridíny sa vyznačujú vynikajúcimi herbicídne účinky pri nízkych dávkach, ktoré sú spojené s vyššou selektivitou na obilie než zlúčeniny popísané vo vyššie uvedených dokumentoch.

Predmetom vynálezu sú nové zlúčeniny s všeobecným vzorcom I



kde

(I)

A znamená prípadne substituovanú arylovú skupinu alebo prípadne substituovanú 5- alebo 6-člennú heteroaromatickú skupinu s atóm dusíka ako členom kruhu alebo difluórbenzo-dioxylovú skupinu;

R" znamená prípadne substituovanú fenylovú alebo tienylovú skupinu;

R znamená atóm halogénu alebo prípadne substituovanú alkylovú, alkenylovú, alkinylovú, alkoxylovú, alkoxyalkylovú, alkyltioú, alkylamínovú, dialkylamínovú, alkylsulfinylovú, alkylsulfonylovú skupinu alebo nitroskupinu, hydroxylovú, amínovú, haloalkylovú, haloalkoxylovú, haloalkyltioú skupinu alebo skupinu SF₅ a

X znamená atóm kyslíka alebo atóm síry.

Nové zlúčeniny podľa vynálezu vykazujú vynikajúce selektívne herbicídne účinky pre niektoré obilniny, ako je kukurica a ryža a zvýšenú degradáciu v pôde.

Ďalším predmetom vynálezu sú spôsoby riadenia rastu nežiadúcich rastlín stykom uvedených rastlín s herbicídne účinným množstvom nových zlúčenín.

Ďalším predmetom vynálezu sú selektívne herbicídne

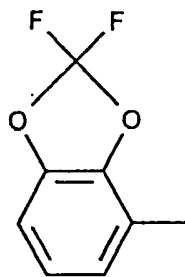
prostriedky obsahujúce nové zlúčeniny ako aktívne zložky.

Ďalším predmetom vynálezu sú nové postupy prípravy nových zlúčenín.

Tieto a ďalšie črty predkladaného vynálezu sú detailnejšie popísané v popise uvedenom ďalej.

Bolo zistené, že nové zlúčeniny s všeobecným vzorcom I, kde R, A, R' a X majú význam uvedený vyššie, vykazujú vynikajúce herbicídne účinky proti širokému spektru burín.

Arylová skupina ako substituent alebo ako časť iných substituentov alebo vo význame A je vhodne prípade substituovaná fenylová skupina. Ak A znamená 5- alebo 6-člennú heteroarylovú skupinu, potom zahrnuje prípadne substituované 5- alebo 6-členné heterocykly obsahujúce jeden alebo viac atómov dusíka a/alebo kyslíka a/alebo síry, pričom výhodné sú 1 až 3 atómy dusíka. Príklady takýchto skupín zahrnujú pyrazolyl, imidazolyl, triazolyl, tetrazolyl, pyridyl, pyrazinyl, pyrimidyl, pyridazinyl, izoxazolyl, izotiazolyl a triazinylové skupiny. A vo význame "aryl" tiež zahrnuje bicyklické systémy, ktoré sú zložené z beznénového kruhu, ktorý je kondenzovaný s 5- alebo 6-členným heterocyklickým kruhom a opačne, 5- alebo 6-členný heterocyklus môže byť kondenzovaný s benzénovým kruhom. Vo výhodnej realizácii A znamená difluórbenzodioxolylovú skupinu s všeobecným vzorcom



A výhodne znamená fenylovú, pyridylovú alebo pyrazolylovú skupinu, ktorá je substituovaná jedným alebo viacerými rovnakými alebo rôznymi substituentmi vybranými zo súboru, ktorý zahrnuje atómy halogénu, alkylové skupiny, alkoxylové skupiny,

kyanoskupiny, haloalkylové skupiny, haloalkoxylové skupiny, alkyltioskupiny, haloalkyltioskupiny a skupiny SF_5 , najmä kde A má substituent v *meta*-polohe k miestu pripojenia. Najvýhodnejšia realizácia je, kde A je meta-substituovaný atómom fluóru alebo chlóru alebo trifluórmetylovou, trifluórmetoxylovou alebo difluórmetoxylovou skupinou.

R" výhodne znamená fenylovú alebo tienylovú skupinu, ktorá je substituovaná jedným alebo viacerými rovnakými alebo rôznymi substituentmi vybranými zo súboru, ktorý zahŕňa atómy halogénu, alkylové skupiny, alkoxylové skupiny, kyanoskupiny, haloalkylové skupiny, haloalkoxylové skupiny, alkyltioskupiny, haloalkyltioskupiny, alkylsulfonylové skupiny a skupiny SF_5 , najmä keď R" je fenylová skupina, má substituent v *para*-polohe k miestu pripojenia. Najvýhodnejšia realizácia je, ak R" je fenylová skupina, ktorá je para-substituovaná atómom fluóru alebo chlóru alebo trifluórmetylovou, trifluórmetoxylovou alebo difluórmetoxylovou skupinou.

Všeobecne, ak ktorákoľvek z vyššie uvedených častí znamená alkylovú, alkenylovú alebo alkinylovú skupinu, potom tieto skupiny, ak nie je uvedené niečo iné, sú lineárne alebo rozvetvené a obsahujú 1 až 6, výhodne 1 až 4 atómy uhlíka. Príklady takýchto skupín sú metylová, etylová, propylová, vinylová, alylová, propargylová, izopropylová, butylová, izobutylová a terc.butylová skupina. Alkylová časť haloalkylovej, haloalkoxylovej, haloalkyltiovej alebo alkoxylovej skupiny výhodne obsahuje 1 až 4 atómy uhlíka, výhodnejšie 1 alebo 2 atómy uhlíka. Počet atómov uhlíka v alkoxyalkylových, alkoxyalkoxylových alebo dialkoxyalkylových skupinách je až 6, výhodne až 4, napríklad metoxymetylová, metoxymetoxyllová, metoxyetylová, etoxymetylová, etoxyetoxyllová alebo dimetoxymetylová skupina.

"Halogén" znamená atóm fluóru, chlóru, brómu alebo jódu, výhodne atóm fluóru, chlóru alebo brómu. Haloalkyl, haloalkoxyl a haloalkyltio sú výhodne mono-, di-, tri- alebo pentafluóralkyl, -alkoxyl a -alkyltio, predovšetkým trifluórmetylová, pentafluór-

etylová, trifluórmetylová, difluórmetylová, difluórmetyltiová, trifluórmetyltiová alebo 2,2,2-trifluóretoxylová skupina.

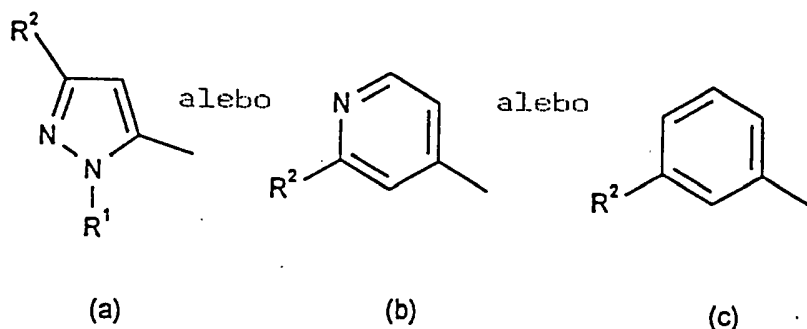
Ak je akákoľvek skupina uvádzaná ako prípadne substituovaná skupina, použijú sa ako substituenty akékoľvek skupiny, ktoré rozvíjajú oblasť pesticídnych zlúčenín, pričom predovšetkým sa použijú také substituenty, ktoré podporujú alebo zvyšujú herbicídne účinky zlúčenín podľa vynálezu alebo ovplyvňujú stálosť účinku penetráciou do pôdy alebo rastlín alebo iné žiadúce vlastnosti.

V každej časti molekuly môže byť prítomný jeden alebo viac rovnakých alebo rôznych substituentov. Pokiaľ ide o časti definované vyššie, ako prípadne substituovaná alkylová skupina, sú zahrnuté alkylové časti haloalkylových, alkoxylových, alkyltiiových, haloalkoxylových, alkylamínových alebo dialkylamínových skupín. Špecifické príklady takýchto substituentov zahŕňujú fenylovú skupinu, atómy halogénu, nitroskupinu, kyanoskupinu, hydroxylovú, C₁₋₄-alkoxylovú, C₁₋₄-haloalkoxylovú a C₁₋₄-alkoxykarbonylovú skupinu.

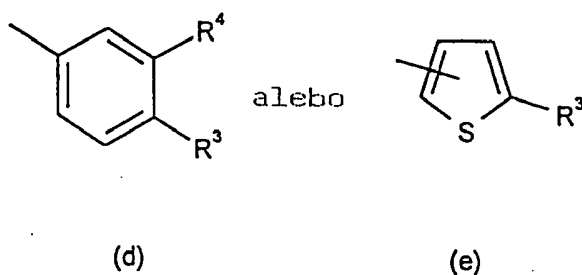
Pokiaľ ide o časti definované vyššie, prípadne substituovaná arylová alebo heteroarylová skupina, vhodné substituenty zahŕňujú halogén, predovšetkým atómy fluóru, chlóru a brómu, nitroskupinu, kyanoskupinu, amínovú, hydroxylovú, fenoxylvú, C₁₋₄-alkylovú, C₁₋₄-alkoxylovú, C₁₋₄-haloalkylovú, C₁₋₄-haloalkenylovú, C₁₋₄-haloalkoxylovú, C₁₋₄-haloalkyltiiovú, C₁₋₄-alkylsulfonylovú a halosulfanylovú skupinu, ako je SF₅. V prípade fenylových skupín sa vhodne použije 1 až 5 substituentov, v prípade tienylových skupín sa vhodne použije 1 až 3 substituenty, pričom výhodný je 1 alebo 2 substituenty.

Typické haloalkylové, haloalkoxylové, haloalkyltiiové skupiny sú trifluórmetylová, pentafluóretylová, trifluórmetylová, difluórmetylová, 2,2,2-trifluóretoxylová a trifluórmetyltiová skupina.

Vo všeobecnom vzorci I výhodne A znamená skupinu s všeobecným vzorcom a, b alebo c:

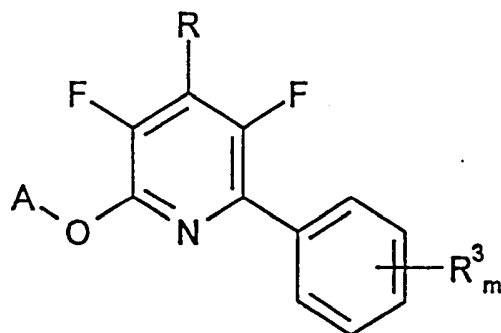


kde R^1 je C_{1-3} alkylová skupina a R^2 je C_{1-4} alkylová, C_{1-3} haloalkylová skupina, atóm halogénu, kyanoskupina, C_{1-3} haloalkoxylová skupina alebo C_{1-3} haloalkyltioá skupina, zatiaľ čo R^3 výhodne znamená skupinu s všeobecným vzorcom d alebo e:



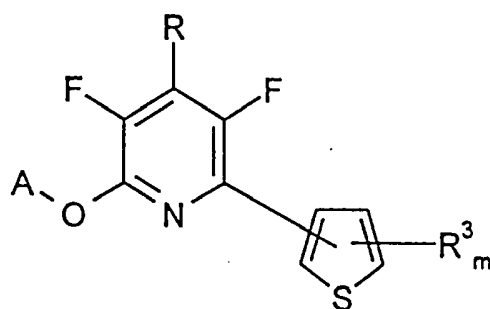
kde R^3 je C_{1-4} alkylová, C_{1-3} haloalkylová skupina, atóm halogénu, kyanoskupina, C_{1-3} haloalkoxylová alebo C_{1-4} haloalkyltioá skupina a R^4 je atóm vodíka, atóm halogénu alebo C_{1-3} alkylová skupina. Výhodné sú také zlúčeniny s všeobecným vzorcom I, kde tienylová skupina (e) je pripojená k 3,5-difluórpyridínovej časti v 2 polohe vzhľadom na atóm síry.

Veľmi výhodné sú zlúčeniny s všeobecným vzorcom IA a IB:



(IA)

kde A znamená 3-trifluórmetylfenylovú, 2-chlórpyrid-4-yllovú, 2-trifluórmetylpyrid-4-yllovú, 2-difluórmetoxypyrid-4-yllovú alebo 1-metyl-3-trifluórmetylpyrazol-5-yllovú skupinu, R má význam uvedený vyššie; R^3 každé vzájomne znamená atóm vodíka, atóm fluóru, jedno alebo dve môžu tiež znamenať atóm chlóru alebo atóm brómu alebo trifluórmetylovú, trifluórmetoxylovú alebo kyanovú skupinu, jedno môže znamenať ďalej C_1 - C_4 -alkylovú skupinu, predovšetkým terc.butylovú skupinu a m znamená 0 alebo celé číslo vybrané z čísel 1 až 5, výhodne znamená 1 alebo 2;



(IB)

kde A znamená 3-trifluórmetylfenylovú, 2-chlórpyrid-4-yllovú, 2-trifluórmetylpyrid-4-yllovú, 2-difluórmetoxypyrid-4-yllovú alebo 1-metyl-3-trifluórmetylpyrazol-5-yllovú skupinu, R má význam uvedený vyššie; R^3 každé vzájomne znamená atóm vodíka, atóm fluóru, jedno alebo dve môžu tiež znamenať atóm chlóru alebo atóm brómu alebo trifluórmetylovú, trifluórmetoxylovú alebo kyanovú skupinu, jedno môže znamenať ďalej C_1 - C_4 -alkylovú skupinu, predovšetkým terc.butylovú skupinu a m znamená 0 alebo celé číslo vybrané z čísel 1 až 3, výhodne znamená 1.

Tienylová skupina môže byť pripojená v 2- alebo 3-polohe voči atómu síry, výhodná je 2-tienylová skupina.

Výhodne R znamená atóm halogénu alebo prípadne substituovanú alkylovú alebo alkoxylovú skupinu.

Výhodne R znamená prípadne substituovanú C_{1-4} alkylovú skupinu alebo C_{1-6} alkoxylovú skupinu, ktorá je nesubstituovaná

alebo je substituovaná jednou alebo viacerými časťami nezávisle vybranými zo súboru, ktorý zahŕňa atómy halogénu. Predovšetkým R znamená atóm fluóru alebo chlóru alebo metylovú, etylovú alebo metoxylovú skupinu.

Vynález je doložený nasledujúcimi zlúčeninami:

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(3'-trifluórmetylfenoxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-etyl-2-(3'-trifluórmetylfenoxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-etyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

6-(4'-chlórfenyl)-3,5-difluór-4-metyl-2-(1"-metyl-3"-trifluórmetylpyrazol-5'-yloxy)pyridín,

6-(4'-chlórfenyl)-3,5-difluór-4-metyl-2-(3"-trifluórmetylfenoxy)-pyridín,

2-(2'-chlórpyrid-4'-yloxy)-3,5-difluór-4-metyl-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(2'-trifluórmetylpyrid-4'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-2-(2'-trifluórmetoxypyrid-4'-yloxy)-4-metyl-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

6-(5"-chlórtien-2"-yl)-3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5'-yloxy)pyridín,

2-(2'-chlórpyrid-4'-yloxy)-3,5-difluór-4-metyl-6-(3"-trifluór-metylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-yloxy)-6-(5"-trifluórmetyltien-2"-yl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-yloxy)-6-(4"-fluórfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metoxý-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-yloxy)-6-(4"-fluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-etoxý-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metoxý-2-(3'-trifluórmetylfenoxý)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(2'-kyanopyrid-4'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-kyanopyrazol-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-2-(3'-difluórmetoxýfenoxý)-4-metyl-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(3'-trifluórmetoxýfenoxý)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

2-(3'-kyanofenoxý)-3,5-difluór-4-metyl-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-izopropylpirazol-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-difluórmetoxýpirazol-5'-

-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(2'-(2",2",2"-trifluóretoxy)pyrid-4'-
-yloxy)-6-(4'-'-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-6-(4'-trifluórmetylfenyl)-2-(3"-trifluór-
metyltiofenoxy)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-6-(4'-terc.butylfenyl)-2-(3"-trifluór-
metylfenoxi)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-etyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5'-
-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-6-(4'-izopropylfenyl)-2-(3"-trifluór-
metylfenoxi)pyridín,

6-(4'-brómfenyl)-3,5-difluór-4-metyl-2-(3"-trifluórmetylfenoxi)-
pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetyl-4'-fluórpyrazol-
-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetyl-4'-chlórpyrazol-
-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5'-
-yloxy)-6-(4"-trifluórmetyloxyfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5'-
-yloxy)-6-(4"-trifluórmetyltiofenyl)pyridín,

3,5-difluór-6-(4'-difluórmetyltiofenyl)-4-metyl-2-(1"-metyl-3"-
-trifluórmetylpyrazol-5"-yloxy)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-6-(4'-etylfenyl)-2-(1"-metyl-3"-trifluór-
metylpyrazol-5"-yloxy)pyridín,

3,5-difluór-6-(3',4'-difluórfenyl)-4-metyl-2-(1"-metyl-3"-trifluórmetylpirazol-5"-yloxy)pyridín,

3,5-difluór-6-(2',4'-difluórfenyl)-4-metyl-2-(1"-metyl-3"-trifluórmetylpirazol-5"-yloxy)pyridín,

3,5-difluór-4-chlór-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-chlór-2-(3'-trifluórmetylfenoxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

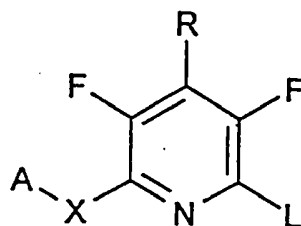
3,5-difluór-4-metyltio-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín a

3,5-difluór-4-metyltio-2-(3'-trifluórmetylfenoxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín.

Zlúčeniny podľa vynálezu sú oleje, živice alebo predovšetkým kryštalické pevné látky. Používajú sa v poľnohospodárstve alebo príbuzných oboroch na potláčanie nežiadúcich rastlín, ako je *Alopecurus myosuroides*, *Echinochloa crus-galli*, *Setaria viridis*, *Galium aparine*, *Stellaria media*, *Veronica persica*, *Lamium purpureum*, *Viola arvensis*, *Abutilon theophrasti*, *Ipomoea purpurea* a *Amaranthus retroflexus* pre- a postemergentnou aplikáciou, predovšetkým pri niektorých obilninách, ako je kukurica a ryža. Zlúčeniny s všeobecným vzorcom I podľa vynálezu vykazujú vysokú herbicídnu účinnosť v širokom rozsahu pri nízkych dávkach koncentrácie a používajú sa v poľnohospodárstve.

Zlúčeniny podľa vynálezu sa pripravujú obvyklými spôsobmi, predovšetkým:

(A) Vhodný spôsob prípravy zlúčenín s všeobecným vzorcom I zahrnuje reakciu zlúčeniny s všeobecným vzorcom II



(II)

kde A, R, X a n má význam definovaný vyššie a L znamená odchádzajúcu skupinu, so zlúčeninou s všeobecným vzorcom III,

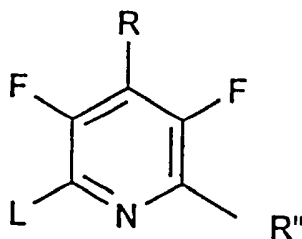


(III)

kde R'' má význam uvedený vyššie a M znamená voľný alebo komplexný kov vybraný zo súboru, ktorý zahrnuje Li, Mg, Zn, B, Sn predovšetkým Li, MgHal alebo B(OH)₂, výhodne pri podmienkach krížovej kopulačnej reakcie. Vhodné odchádzajúce skupiny L sú napríklad alkyl- a arylsulfonylové, alkyl- a arylsulfonyloxylové skupiny, nitroskupiny a halogén, predovšetkým fluór, chlór a bróm.

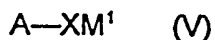
Krížová kopulačná reakcia sa môže uskutočniť v prítomnosti komplexu prechodného kovu, ako je napríklad popísané v Tetrahedron 48 (1992) 8117 a Chem. Scr. 26 (1986) 305. Výhodné prechodné kovy sú Pd alebo Ni. Zlúčeniny s všeobecným vzorcom III sa môžu pripraviť a izolovať oddelene alebo sa môžu pripraviť in situ.

(B) Alternatívne, zlúčenina s všeobecným vzorcom IV



(IV)

reaguje so zlúčeninou s všeobecným vzorcom V



kde

A, B, R a X majú význam uvedený vyššie; L znamená vhodnú odchádzajúcu skupinu a M^1 znamená atóm kovu.

Reakcia podľa (A) alebo (B) sa uskutočňuje v neprítomnosti alebo v prítomnosti rozpúšťadla, ktoré reakciu podporuje alebo ju aspoň negatívne neovplyvňuje. Výhodné sú polárne, aprotické alebo protické rozpúšťadlá, napríklad N,N-dimetylformamid, dimetyl-sulfoxid, sulfolan, acetonitril, metyletylketón alebo éter, ako je tetrahydrofurán alebo dioxán alebo alkoholy alebo voda alebo ich zmesi. Reakcia sa uskutočňuje pri teplote medzi teplotou okolia a teplotou refluxu reakčnej zmesi, výhodne pri zvýšenej teplote, predovšetkým pri teplote refluxu.

Reakcie sa môžu uskutočňovať v prítomnosti zásaditej zlúčeniny, ako je alkalický hydroxid, hydrogenuhlícitan a uhličitan, napríklad hydroxid, hydrogenuhlícitan alebo uhličitan sodný alebo draselný, alkoxid alkalického kovu, napríklad etoxid sodný alebo v prítomnosti organickej bázy, ako je trietylamín.

Hydroxylzlúčeniny použité vo vyššie uvedených reakciách môžu byť prítomné vo forme soli, výhodne ako soľ alkalického kovu, predovšetkým sodná alebo draselná soľ. Vhodná môže byť prítomnosť soli medi.

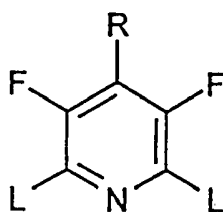
Vhodné odchádzajú skupiny L sú napríklad alkyl- a arylsulfonylové, alkyl- a arylsulfonyloxylové, perfluóralkylsulfonyloxylové skupiny, nitroskupiny a halogén, predovšetkým fluór, chlór a bróm.

Pokiaľ ide o zlúčeniny s všeobecným vzorcom II alebo IV, môžu byť niektoré substituenty R, ako je alkyl, alkoxy, alkyltio,

alkylamino, dialkylamino, amino alebo halo zavedené do pyridínového kruhu náhradou alkyl- alebo arylsulfonylovej skupiny, alkyl- alebo arylsulfonyloxylovej skupiny, nitroskupiny alebo atómu halogénu alebo aryl- alebo hetaryloxylovej skupiny, ako je skupina A-O, kde A má význam uvedený vyššie. Atómy halogénov sa môžu tiež zaviesť diazotáciou aminoskupiny.

Zlúčeniny, ktoré sa použijú ako východiskový materiál sú čiastočne známe a čiastočne nové. Vynález sa týka nových medziproduktov, predovšetkým zlúčenín s všeobecným vzorcom IV, ktoré sa pripravujú analogicky k známym spôsobom.

Medziprodukty s všeobecným vzorcom II a IV sa pripravujú zo zlúčenín s všeobecným vzorcom VI,



(VI)

kde R a L má význam uvedený vyššie, konvenčnými spôsobmi známymi v chémii pyridínov, ako je popísané v: G.R. Newkome, "Pyridine and its Derivatives", v The Chemistry of Heterocyclic Compounds, diel 14, časť 5, vyd. A. Weissberger a E.C. Taylor, John Wiley & Sons, New York - Chichester - Brisbane - Toronto - Singapore 1984.

Pri príprave medziproduktov s všeobecným vzorcom II reaguje zlúčenina s všeobecným vzorcom VI so zlúčeninou s všeobecným vzorcom V v podstate pri rovnakých podmienkach ako pri spôsobe (B).

Pri príprave medziproduktov s všeobecným vzorcom IV reaguje zlúčenina s všeobecným vzorcom VI so zlúčeninou s všeobecným vzorcom III v podstate pri rovnakých podmienkach ako pri spôsobe (A).

Zlúčeniny s všeobecným vzorcom VI, kde obidve odchádzajúce skupiny L sú atómy fluóru, ale R sa líši od atómu fluóru, sa získajú z komerčne dostupného pentafluórpyridínu.

Zlúčeniny s všeobecným vzorcom II, IV a VI sa pripravujú z pentafluórpyridínu, kde atómy fluóru v polohe 2, 4- a 6- sa nahradia napríklad

- a) skupinami s všeobecným vzorcom AX, ktoré sa spätne môžu nahradiť vhodnou skupinou R, alebo
- b) skupinami s všeobecným vzorcom R v 4-polohe a ďalším nahradením atómu fluóru v 2-polohe AX alebo R.

Predkladaný vynález tiež zahrnuje použitie zlúčeniny s všeobecným vzorcom I ako herbicídu. Podľa vynálezu sa potláčanie rastu nežiadúcich rastlín uskutočňuje tak, že sa na príslušnom mieste pôsobí prostriedkom podľa vynálezu alebo účinným množstvom zlúčeniny s všeobecným vzorcom I. Aplikácia sa uskutočňuje foliárnym postrekom, miestom sú obvykle rastliny v poľnohospodárskych plodinách, napríklad obilninách, kukurici, sójových bôboch, slnečniciach alebo bavlně. Aplikácia sa tiež môže, v prípade použitia zlúčenín s preemergentným pôsobením uskutočniť do pôdy alebo do vody v zatopených ryžových poliach. Dávka použitej aktívnej zložky leží napríklad v rozsahu 0,005 až 3 kg/ha, výhodne 0,01 až 1 kg/ha.

Ďalej je predmetom vynálezu tiež herbicídny prostriedok obsahujúci zlúčeninu s všeobecným vzorcom I definovaným vyššie v spojení aspoň s jedným nosičom a spôsob prípravy takéhoto prostriedku, ktorého podstata spočíva v tom, že sa zlúčenina s všeobecným vzorcom I zmieša s aspoň jedným nosičom. Prednostne sa použijú aspoň dva nosiče, z ktorých jedným je povrchovo aktívna látka.

Vynález tiež zahrnuje spôsob potláčania rastu nežiadúcich

rastlín, ktorého podstata spočíva v tom, že sa na miesto, na ktorom má byť zamedzený rast aplikuje prostriedok alebo zlúčenina podľa vynálezu.

Veľmi zaujímavá účinnosť bola zistená proti travinám a širokolistovým burinám pri post- a preemergentnej aplikácii. Takisto bola zistená selektivita v prípade dôležitých obilnín, ako je pšenica, jačmeň, kukurica, ryža, sójové bôby. Táto účinnosť je ďalším aspektom predkladaného vynálezu.

Aplikácia účinnej zložky, zlúčeniny s všeobecným vzorcom I, je napríklad 0,01 až 10 kg/ha, prednostne 0,05 až 4 kg/ha. Miestom aplikácie je pôda alebo rastlina.

Vynález sa ďalej týka použitia zlúčeniny, ako je definovaná vyššie, ako herbicídu. Ako nosiče sa v prostriedkoch podľa vynálezu môžu používať akékoľvek látky, s ktorými ej možné účinnú prísadu miešať s cieľom uľahčenia aplikácie na ošetrované miesto alebo uľahčenia skladovania, dopravy alebo manipulácie. Nosič môže byť pevný alebo kvapalný a môžu sa tiež používať látky, ktoré sú pri normálnych podmienkach plynné, ale ktoré v stlačenom stave tvoria kvapalinu. Všeobecne sa môžu použiť všetky nosiče, ktoré sa používajú pri formulácii obvyklých pesticídnych prostriedkov. Prostriedky podľa vynálezu výhodne obsahujú 0,5 až 95 % hmotnostných účinnej prísady.

Ako vhodné pevné nosiče je možné uviesť prírodné a syntetické hlinky a silikáty, napríklad oxid kremičitý prírodného pôvodu, ako je napríklad infuzóriová hlinka; kremičitany horečnaté, ako je napríklad mastenec; kremičitany horečnatohlinité, ako je napríklad attapulgit a vermikulit; kremičitany hlinité, ako je napríklad kaolinit, montmorillonit a slúda; uhličitan vápenatý; síran vápenatý; syntetické hydrátované oxidy kremíka a syntetické kremičitany vápenaté alebo kremičitany hlinité; prvky, napríklad uhlík a síra; prírodné a syntetické živice, napríklad kumarónové živice, polyvinylchlorid a styrénové polyméry a kopolyméry; pevné polychlórované fenoly, bitúmen,

vosky a pevné hnojivá, napríklad superfosfáty.

Medzi vhodné kvapalné látky sa zahrnuje voda; alkoholy, napríklad izopropanol a glykoly; ketóny, napríklad acetón, metyletylketón, metylizobutylketón a cyklohexanón; étery; aromatické a alifatické uhľovodíky, napríklad benzén, toluén a xylén; ropné frakcie, napríklad petrolej a ľahké minerálne oleje; chlórované uhľovodíky, napríklad chlorid uhličitý, perchlóretylén a trichlóretán. Často sú vhodné zmesi rôznych kvapalín.

Agrokultúrne prostriedky sa nezriedka pripravujú a dopravujú v koncentrovanej forme, ktorú potom riedi užívateľ pred použitím. Prítomnosť malých množstiev nosnej látky, ktorou je povrchovo aktívna látka uľahčuje tento proces riedenia. Tak je s výhodou aspoň jednou nosnou látkou v prostriedku podľa vynálezu povrchovo aktívna látka. Prostriedky môžu obsahovať napríklad najmenej dva nosné látky, z ktorých aspoň jedna je povrchovo aktívna látka.

Povrchovo aktívnou látkou môžu byť emulgačné činidlá, dispergačné činidlá alebo namáčacie prípravky. Povrchovo aktívna látka môže byť v neiónovej alebo iónovej forme. Príklady vhodných povrchovo aktívnych látok zahŕňujú sodné a vápenaté soli polyakrylových kyselín a kyselín lignínsulfónových; kondenzačné produkty mastných kyselín alebo alifatických amínov alebo amidov obsahujúcich aspoň 12 atómov uhlíka v molekule s etylénoxidom a/alebo propylénoxidom; estery mastných kyselín s glycerolom, sorbitanom, sacharózou alebo pentaeritritolom; kondenzáty týchto kondenzačných produktov s etylénoxidom a/alebo propylénoxidom; kondenzačné produkty mastných alkoholov alebo alkylfenolov, napríklad p-oktylfenolu alebo p-oktylkrezolu s etylénoxidom a/alebo propylénoxidom; sulfáty alebo sulfonáty týchto kondenzačných produktov; alkalické soli alebo soli alkalických zemín, s výhodou sodnej soli, esterov kyseliny sírovej alebo kyseliny sulfónovej s obsahom aspoň 10 atómov uhlíka v molekule, napríklad sodnú soľ kyseliny laurylsulfónovej, sek. alkylsulfáty sodné, sodné soli sulfónového ricínového oleja a sodné soli alkarylsulfónových kyselín, ako je dodecylbenzénsulfonát sodný; a

polyméry etylénoxidu a kopolyméry etylénoxidu a propylénoxidu.

Prostriedky podľa vynálezu môžu byť napríklad formulované ako namáčateľné prášky, prášky, granulky, roztoky, emulgovateľné koncentráty, emulzie, suspenzné koncentráty a aerosoly. Namáčateľné prášky obvykle obsahujú 25, 50 alebo 75 % hmotnostných aktívnej zložky a obvykle obsahujú okrem pevného inertného nosiča 3 až 10 % hmotnostných dispergačného činidla a ak to je nevyhnutné, 0 až 10 % hmotnostných stabilizátora a/alebo iných aditív, ako sú činidlá uľahčujúce penetráciu alebo lepiacich prísad. Prášky sú obvykle formulované ako práškové koncentráty majúce podobné zloženie ako namáčateľné prášky, ale bez dispergačných činidiel a sú na poli riedenia ďalším pevným nosičom, aby sa dostalo zloženie obsahujúce obvykle 0,5 až 10 % aktívnej zložky. Granulky sa obvykle pripravujú tak, aby veľkosť častíc bola medzi 10 a 100 BS mesh (1,676 až 0,152 mm) a obvykle sa pripravujú aglomeračnými alebo impregnačnými technikami. Granulky obvykle obsahujú 0,5 až 75 % hmotnostných aktívnej zložky a 0 až 10 % hmotnostných aditív, ako sú stabilizátory, povrchovo aktívnej zložky, modifikátory pomalého uvoľňovania a spojivá. Tzv. "suché tečúce prášky" obsahujú relatívne malé granulky majúce relatívne vysokú koncentráciu aktívnej zložky. Emulgovateľné koncentráty obsahujú, okrem rozpúšťadla, a ak je to nevyhnutné, korozpúšťadlá, 10 až 50 % hmotnost./objem. aktívnej zložky, 2 až 20 % hmotnost./objem. emulgátorov a 0 až 20 % hmotnost./objem. ďalších aditív, ako sú stabilizátory, činidlá uľahčujúce penetráciu a inhibítory korózie. Suspenzné koncentráty sa obvykle zmiešajú tak, aby sa získali stabilné, nesedimentujúce tečúce produkty a obvykle obsahujú 10 až 75 % hmotnostných aktívnej zložky, 0,5 až 15 % hmotnostných dispergačných činidiel, 0,1 až 10 % hmotnostných suspenzačných činidiel, ako sú chrániace koloidy a tixotropné činidlá, 0 až 10 % hmotnostných iných aditív, ako sú odpeňovače, inhibítory korózie, stabilizátory, činidlá uľahčujúce penetráciu a zahusťovadlá a vodu alebo organické kvapaliny, v ktorých je aktívna zložka podstatne rozpustná; vo formulácii môžu byť rozpustené niektorého organické pevné látky alebo anorganické soli, s cieľom zabránenia

sedimentácie alebo ako prísada proti zamrznutiu vo vode.

Vodné disperzie a emulzie, napríklad prostriedky získané riedením namáčateľného prášku alebo koncentrátu podľa vynálezu budú patriť takisto do rozsahu predkladaného vynálezu. Uvedené emulzie môžu byť typu voda v oleji alebo olej vo vode a môžu mať konzistenciu podobnú majonéze.

Aktívne zložky podľa vynálezu môžu byť použité samotné alebo ako formulácie v kombinácii s konvenčnými herbicídmi. Tieto kombinácie aspoň dvoch herbicídov môžu tvoriť formuláciu alebo môžu byť pridané vo vhodnej forme pri príprave do mixéra. Pre takéto zmesi sa používa aspoň jeden z nasledujúcich známych herbicídov:

amethydion, bilanafos, metabenzthiazuron, metamitron, metribuzin, 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, alachlor, alloxydim, asulam, atrazin, bensulfuron, bentazon, bifenox, bromoxynil, butachlor, carfentraton, chloridazon, chlorimuron, chlorpropham, chlorsulfuron, chlortoluron, cinmethylin, clopyralid, cyanazin, cycloat, cyclosulfamuron, cycloxydim, dichlobenil, diclofop, dimethenamid, EPTC, ethiozin, fenoxaprop, flamprop, fluazifop, flumeturon, fluridon, fluroxypyr, fomesafen, glufosinát, glyfosát, haloxyfop, hexazinon, imazamethabenz, imazamethapyr, imazamox, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, ioxynyl, isoproturon, isoxaflutol, lactofen, MCPA, MCPP, mefenacet, metazachlor, metolachlor, metsulfuron, molinat, norflurazon, oryzalin, oxyfluorfen, pendimethalin, picloram, pretilachlor, propachlor, pyridat, quizalofop, sethoxydim, simetryn, terbutryn, thiobencarb, triallat, trifluralin, diflufenican, propanil, triclopyr, dicamba, desmedipham, acetochlor, fluoroglycofen, halosafen, tralkoxydim, amidosulfuron, cinosulfuron, nicosulfuron, pyrazosulfuron, sulfentrazon, thiameturon, thiensulfuron, triasulfuron, tribenuron, esprocarb, prosulfocarb, terbutylazin, benfuresat, clomazon, dimethazon, dithipyr, isoxaben, quinchlorac, quinmerac, sulfosat.

Takisto sú možné zmesi s ostatnými aktívnymi zložkami, ako sú fungicídy, insekticídy, akaricídy a nematocídy.

Prostriedok obsahujúci zlúčeninu podľa predkladaného vynálezu môže obsahovať 100 g aktívnej zložky (zlúčenina s všeobecným vzorcom I), 30 g dispergačného činidla, 3 g protipenivého činidla, 2 g štruktúrneho činidla, 50 g činidla proti zamŕzaniu, 0,5 g biocídneho činidla a vodu do 1 000 ml. Pred použitím sa zriedenie uskutoční vodou, aby sa získala požadovaná koncentrácia aktívnej zložky.

S cieľom lepšieho pochopenia predkladaného vynálezu sú uvedené nasledujúce príklady. Tieto príklady majú význam len ilustratívny a v žiadnom prípade neobmedzujú rozsah vynálezu.

Štruktúry zlúčenín pripravených v nasledujúcich príkladoch boli stanovené pomocou NMR a hmotnostnou spektroskopiou.

Príklady realizácie vynálezu

Príklad 1

3,5-Difluór-4-metyl-2-(1-metyl-3-trifluórmetylpirazol-5-yloxy)-6-(4-trifluórmetylfenyl)pyridín

1A 4-metyl-2,3,5-trifluór-6-(4-trifluórmetylfenyl)pyridín

Butyllítium (2,7 ml, 6,7 mmol, 2,5M roztok v hexáne) sa pridá pri teplote -20 °C k roztoku 1-bróm-4-trifluórmetylbenzénu (1,0 ml, 7,3 mmol) v bezvodom dietyléteri. Zmes sa mieša 60 minút pri teplote -20 °C a potom ďalších 60 minút pri teplote 10 °C. Po ochladení na teplotu -40 °C sa pridá 4-metyl-2,3,5,6-tetrafluórpyridín (1,1 g, 6,6 mmol). Vzniknutá zmes sa mieša 120 minút pri teplote -30 °C a potom sa nechá ohriať na teplotu miestnosti. Po 2 dňoch státia pri teplote miestnosti sa zmes premyje dvakrát nasýteným vodným roztokom chloridu amónneho. Vrstvy sa oddelia a organická vrstva sa suší bezvodým síranom horečnatým a filtruje

sa. Po odparení rozpúšťadla vo vákuu sa surový produkt čistí bleskovou chromatografiou (silikagél, zmes pentánu a etylacetátu v objemovom pomere 9:1) a získajú sa bezfarebné kryštály 4-metyl-2,3,5-trifluór-6-(4-trifluórmetylfenyl)pyridínu (0,5 g, 1,7 mmol), s teplotou topenia 52 °C.

1B 3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín

Zmes 5-hydroxy-1-metyl-3-trifluórmetylpyrazolu (0,31 g, 1,9 mmol), uhličitanu draselného (0,3 g, 2,1 mmol) a 4-metyl-2,3,5-trifluór-6-(4-trifluórmetylfenyl)pyridínu 1A (0,5 g, 1,7 mmol) v bezvodom sulfolane (2 ml) sa zahrieva na teplotu 120 °C počas 24 hodín. Po ochladení na teplotu okolia sa zmes zriedi zmesou etylacetátu a pentánu v objemovom pomere 1:1 a filtruje sa cez lôžko silikagélu. Filtrát sa 10x premyje vodou. Po vysušení a odparení organickej vrstvy sa zvyšok čistí stĺpcovou chromatografiou (silikagél, zmes pentánu a etylacetátu v objemovom pomere 8:2). Získa sa 0,14 g (0,32 mmol) bezfarebného oleja.

Príklad 2

3,5-Difluór-4-metyl-6-(4-trifluórmetylfenyl)-2-(3-trifluórmetyl-fenoxy)pyridín

2A 4-metyl-2,3,5-trifluór-6-(3-trifluórmetylfenoxy)pyridín

K roztoku 3-trifluórmetylfenolu (13,2 ml, 0,11 mol) v bezvodom DMF (200 ml) sa pridá hydrid sodný (4,8 g, 60 %, 0,12 mol). Po 30 minútach pri teplote okolia sa roztok pridá pri teplote 50 °C počas 3 hodín k ďalšiemu roztoku 4-metyl-2,3,5,6-tetrafluórpyridínu (16,5 g, 0,1 mol) v bezvodom acetonitrile (700 ml). Vzniknutá zmes sa potom mieša 1 hodinu pri teplote 50 °C a 16 hodín pri teplote 75 °C. Rozpúšťadlá sa odstránia vo vákuu a k zvyšku sa pridá zmes etylacetátu a pentánu v objemovom pomere 1:1 (1 000 ml). Zmes sa premyje dvakrát 2M NaOH a potom

päťkrát vodou. Po sušení a odparení organickej vrstvy sa zvyšok čistí vákuovou destiláciou. Tak sa získa bezfarebný olej (23,3 g, 76 mmol, výťažok 76 %, teplota varu 76 °C pri 2,5 Pa) 4-metyl-2,3,5-trifluór-6-(3-trifluórmetylfenoxy)pyridínu.

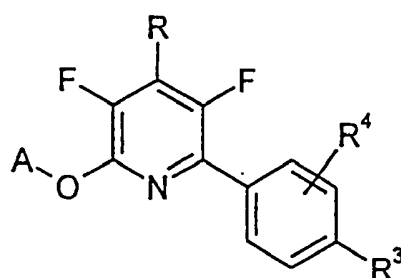
2B 3,5-difluór-4-metyl-6-(4-trifluórmetylfenyl)-2-(3-trifluórmetylfenoxy)pyridín

Butyllítium (2,6 ml, 6,6 mmol, 2,5 M roztok v hexáne) sa pridá pri teplote -30 °C k roztoku 1-bróm-4-trifluórmetylbenzénu (0,84 ml, 6 mmol) v bezvodom dietyléteri (5 ml). Zmes sa mieša pri teplote -20 °C počas 60 minút a potom ďalších 60 minút pri teplote 10 °C. Roztok sa nechá ohriať na teplotu miestnosti. Tento roztok sa potom pridá pri teplote -50 °C počas 2,5 hodín k zmesi 4-metyl-2,3,5-trifluór-6-(3-trifluórmetylfenoxy)pyridínu 2A (1,5 g, 5 mmol) v bezvodom dietyléteri (100 ml). Zmes sa ďalej mieša počas 7 hodín pri teplote 50 °C a potom sa premyje nasýteným vodným roztokom chloridu amónneho a vodou. Po vysušení a odparení organickej vrstvy sa zvyšok čistí vákuovou destiláciou. Tak sa získajú bezfarebné kryštály (0,37 g, 0,85 mmol, teplota topenia 130 °C pri 1 až 2 Pa) s teplotou topenia 87 °C.

Príklady 3 až 35

Zlúčeniny uvedené v tabuľke 1 sa pripravujú podľa postupu príkladu 1.

Tabuľka 1



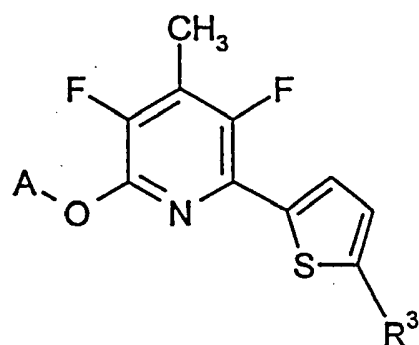
Pr. č.	A	R	R ³	R ⁴
3	3-(CF ₃)-fenyl	C ₂ H ₅	CF ₃	H
4	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	C ₂ H ₅	CF ₃	H
5	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	CH ₃	Cl	H
6	4-(CF ₃)-fenyl	CH ₃	Cl	H
7	2-Cl-pyrid-4-yl	CH ₃	CF ₃	H
8	2-(CF ₃)-pyrid-4-yl	CH ₃	CF ₃	H
9	2-(CF ₂ O)-pyrid-4-yl	CH ₃	CF ₃	H
10	2-Cl-pyrid-4-yl	CH ₃	H	3-CF ₃
11	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	CH ₃	F	H
12	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	CH ₃ O	CF ₃	H
13	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	C ₂ H ₅ O	CF ₃	H
14	3-(CF ₃)-fenyl	CH ₃ O	CF ₃	H
15	2-(CN)-pyrid-4-yl	CH ₃	CF ₃	H
16	1-(CH ₃)-3-(CN)-pyrazol-5-yl	CH ₃	CF ₃	H
17	3-(CHF ₂ O)-fenyl	CH ₃	CF ₃	H
18	3-(CF ₃ O)-fenyl	CH ₃	CF ₃	H

Pr. č.	A	R	R ³	R ⁴
19	3-(CN)-fenyl	CH ₃	CF ₃	H
20	1-(CH ₃)-3-(i-C ₃ H ₇)-pyrazol-5-yl	CH ₃	CF ₃	H
21	1-(CH ₃)-3-(CF ₂ O)-pyrazol-5-yl	CH ₃	CF ₃	H
22	1-(CH ₃)-3-(CF ₃ CH ₂ O)-pyrazol-5-yl	CH ₃	CF ₃	H
23	3-(CF ₃ S)-fenyl	CH ₃	CF	H
24	3-(CF ₃)-fenyl	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H
25	1-(C ₂ H ₅)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	CH ₃	CF ₃	H
26	3-(CF ₃)-fenyl	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H
27	3-(CF ₃)-fenyl	CH ₃	Br	H
28	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-4-F-pyrazol-5-yl	CH ₃	CF ₃	H
29	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-4-Cl-pyrazol-5-yl	CH ₃	CF ₃	H
30	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	CH ₃	CF ₃ O	H
31	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	CH ₃	CF ₃ S	H
32	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	CH ₃	CHF ₂ S	H
33	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	CH ₃	C ₂ H ₅	H
34	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	CH ₃	F	3-F
35	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	CH ₃	F	2-F

Príklady 36 až 39

Zlúčeniny uvedené v tabuľke 2 sa pripravujú podľa postupu uvedeného v príklade 1.

Tabuľka 2



Př. č.	A	R ³
36	3-(CF ₃)-feryl	Cl
37	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	CF ₃
38	3-(CF ₃)-feryl	CF ₃
39	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-pyrazol-5-yl	Cl

Herbicídny účinok

S cieľom hodnotenia herbicídneho účinku sa testujú zlúčeniny podľa predkladaného vynálezu pri použití reprezentatívneho súboru rastlín:

TRZAW	Triticum aestivum
HORVW	Hordeum vulgare
ZEAMAX	Zea mays
ORYSA	Oryza sativa
GLXMA	Glycine max
ALOMY	Alopecurus myosuroides
SETVI	Setaria viridis
ABUTH	Abutilon theophrasti

AMARE	Amaranthus retroflexus
AMBEL	Ambrosia artemisifolia
CHEAL	Chenopodium album
GALAP	Galium aparine
IPOHE	Ipomoea hedracea
MATIN	Matricaria inodora
STEME	Stellaria media
VERPE	Veronica persica

Preemergentné testy zahŕňujú postrek kvapalným postrekom zlúčeniny, pričom do pôdy boli predtým vysiate semená rastlín, ktorých druhy sú uvedené vyššie.

Pôda používaná pri testoch je upravená záhradnícka piesočnatohlinitá pôda. Postreky používané pri testoch sa vyrábajú z roztokov testovaných zlúčenín v acetóne, ktorý obsahuje 0,4 % hmotnostného kondenzačného produktu alkylfenolu s etylénoxidom, dostupného pod ochrannou známkou TRITON X-155. Tieto acetónové roztoky sa zriedia vodou a výsledné roztoky sa aplikujú na úrovni dávky, ktorá zodpovedá 12,5 g, 100 g alebo 400 g účinnej látky na hektár v objeme 900 litrov na hektár. Pre kontrolné stanovenie sa použije neošetrená ošiata pôda.

Dva až štyri týždne po pôsobení sa testy zakončia a každý kvetník sa hodnotí a oceňuje podľa nasledujúceho klasifikačného systému.

Klasifikačný systém	% Diferencie v raste voči neošetrenej kontrolnej vzorke
0 - žiadny účinok	0
1 - stopový účinok	1-5
2 - slabý účinok	6-15
3 - mierny účinok	16-29
4 - poškodenie	30-44
5 - zreteľné poškodenie	45-64

6 - herbicídny účinok	65-79
7 - dobrý herbicídny účinok	80-90
8 - takmer úplné zničenie	91-99
9 - úplné zničenie	100

Výsledky prvého stanovenia sú uvedené v nasledujúcej tabuľke
 3. Hviezdička ukazuje prípady, kedy sa na rastlinu nepôsobilo v rámci testu.

Tabuľka 3

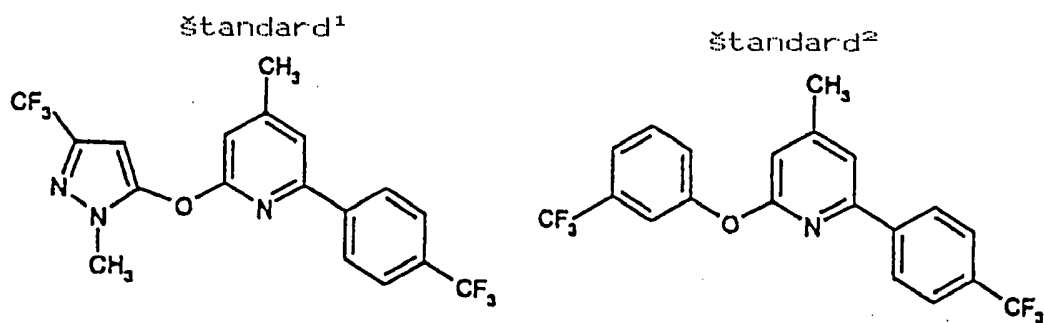
Prvé stanovenie (preemergentná aplikácia) 10 dní po ošetrení

Príklad	Dávka kg/ha	GLXMA	HORVW	ORYSA	TRZAW	ZEAMX
Č. 1	0.400	4	6	4	6	X
Č. 1	0.100	3	5	3	5	3
Č. 1	0.025	2	5	1	3	2
Č. 1	0.0125	2	4	1	3	1
štandard ¹	0.400	5	6	6	6	5
štandard ¹	0.100	5	6	5	5	5
štandard ¹	0.025	3	5	3	5	4
Č. 2	0.400	6	-	-	4	3
Č. 2	0.100	3	-	-	1	2
Č. 2	0.025	1	-	-	1	1
Č. 2	0.0125	0	-	-	1	0
štandard ²	0.400	4	6	6	6	5
štandard ²	0.100	4	6	5	5	4
štandard ²	0.025	3	5	3	3	3

X = výsledok nebol zistený

- = netestované

¹ Ako štandard boli použité nasledujúce zlúčeniny, ktoré sú zahrnuté v EP 0 723 960



Výsledky druhého stanovenia sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4

Priklad	Dávka kg/ha	G L X M A	H O R V W	O R Y S A	T R Z A W	Z E A M X	A B U T H	A M B E L	G A L A P	I P O H E	L A M P U	M A T I N	S T E M E	V E R P E	A L O M Y	S E T V I
Č. 1	0.400	5	7	5	6	X	9	-	8	9	X	9	9	9	9	9
Č. 1	0.100	5	5	4	5	3	9	-	7	9	X	9	9	9	9	9
Č. 1	0.025	4	4	2	3	2	9	-	5	3	X	8	9	9	8	7
Č. 1	0.0125	4	4	2	3	1	6	-	3	X	X	8	9	8	7	7
štandard ¹	0,400	7	6	6	6	5	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
štandard ¹	0,100	6	5	5	5	5	9	9	7	9	9	9	9	9	9	9
štandard ¹	0,025	4	5	4	5	4	9	9	X	8	9	9	9	9	8	9
Č. 2	0.400	7	-	-	5	3	8	9	-	7	-	9	-	-	9	9
Č. 2	0.100	4	-	-	1	2	3	5	-	3	-	8	-	-	x	9
Č. 2	0.025	2	-	-	0	1	1	5	-	2	-	8	-	-	3	8
Č. 2	0.0125	2	-	-	0	0	0	4	-	1	-	7	-	-	2	5
štandard ²	0,400	6	7	6	6	5	9	9	8	9	9	9	9	9	9	9
štandard ²	0,100	5	6	5	5	4	8	8	8	9	8	9	9	9	9	9
štandard ²	0,025	5	5	3	4	3	8	8	4	7	8	9	8	9	9	9

X = výsledok nebol zistený

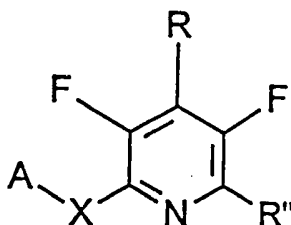
- = netestované

- ¹ Ako štandard boli použité rovnaké zlúčeniny, ktoré boli použité pri preemergentných testoch v tabuľke 2

Zlúčeniny podľa predkladaného vynálezu vykazujú zlepšenú selektivitu na dôležité obilniny (kukurica, sójové bôby, pšenica, jačmeň) v porovnaní s príslušnými zlúčeninami známymi zo stavu techniky, kde centrálna 4-metylpyrid-2,6-diylová časť nahradzuje 3,5-difluór-4-metylpyrid-2,6-diylovú skupinu podľa vynálezu. Pri dávkach 25 g/ha, ktoré sú dobre znášané kukuricou a pšenicom, zlúčeniny z príkladu 1 demonštrujú dobré celkové úrovne pre kontrolu burín, zatiaľ čo ani štandard¹ ani štandard² nebol dostatočne selektívny pri týchto obilninách.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. 3,5-Difluórpyridíny s všeobecným vzorcom I



(I)

kde

A znamená prípadne substituovanú arylovú skupinu alebo prípadne substituovanú 5- alebo 6-člennú heteroaromatickú skupinu s atóm dusíka ako členom kruhu alebo difluórbenzodioxyllovú skupinu;

R" znamená prípadne substituovanú fenylovú alebo tienylovú skupinu;

R znamená atóm halogénu alebo prípadne substituovanú alkylovú, alkenylovú, alkinylovú, alkoxylovú, alkoxyalkylovú, alkyltioú, alkylamínovú, dialkylamínovú, alkylsulfinylovú, alkylsulfonylovú skupinu alebo nitroskupinu, hydroxylovú, amínovú, haloalkylovú, haloalkoxylovú, haloalkyltioú skupinu alebo skupinu SF₅ a

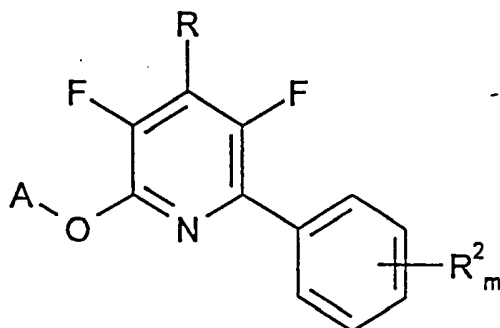
X znamená atóm kyslíka alebo atóm síry.

2. 3,5-Difluórpyridíny s všeobecným vzorcom I, podľa nároku 1, kde A znamená fenylovú, pyridylovú alebo pyrazolylovú skupinu, ktorá je substituovaná jedným alebo viacerými rovnakými alebo rôznymi substituentmi vybranými zo súboru, ktorý zahŕňa atómy halogénu, alkylové skupiny, alkoxylové skupiny, kyanoskupiny,

haloalkylové skupiny, haloalkoxylové skupiny, alkyltioskupiny, haloalkyltioskupiny a skupiny SF_3 .

3. 3,5-Difluórpyridíny s všeobecným vzorcom I, podľa nároku 1, kde R'' znamená fenylovú alebo tienylovú skupinu, ktorá je substituovaná jedným alebo viacerými rovnakými alebo rôznymi substituentmi vybranými zo súboru, ktorý zahŕňa atómy halogénu, alkylové skupiny, alkoxylové skupiny, kyanoskupiny, haloalkylové skupiny, haloalkoxylové skupiny, alkyltioskupiny, haloalkyltio- skupiny a skupiny SF_3 .

4. 3,5-Difluórpyridíny s všeobecným vzorcom IA



(IA)

kde A znamená 3-trifluórmetylfenylovú, 2-chlórpyrid-4-ylovú, 2-trifluórmetylpyrid-4-ylovú, 2-difluórmetyloxy-4-ylovú alebo 1-metyl-3-trifluórmetylpyrazol-5-ylovú skupinu, R má význam uvedený vyššie; R^2 každé vzájomne znamená atóm vodíka, atóm fluóru, jedno alebo dve môžu tiež znamenať atóm chlóru alebo atóm brómu alebo trifluórmetylovú, trifluórmetyloxylovú alebo kyanovú skupinu, jedno môže znamenať ďalej C_1 - C_4 -alkylovú skupinu, predovšetkým terc.butylovú skupinu a m znamená 0 alebo celé číslo vybrané z čísel 1 až 5, výhodne znamená 1 alebo 2.

5. 3,5-Difluórpyridín s všeobecným vzorcom I, ktorým je

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5'-yloxy)-6-(4''-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(3'-trifluórmetylfenoxy)-6-(4"-trifluór-metylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-etyl-2-(3'-trifluórmetylfenoxy)-6-(4"-trifluór-metylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-etyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

6-(4'-chlórfenyl)-3,5-difluór-4-metyl-2-(1"-metyl-3"-trifluórmetylpirazol-5'-yloxy)pyridín,

6-(4'-chlórfenyl)-3,5-difluór-4-metyl-2-(3"-trifluórmetylfenoxy)-pyridín,

2-(2'-chlórpyrid-4'-yloxy)-3,5-difluór-4-metyl-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(2'-trifluórmetylpýrid-4'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-2-(2'-trifluórmetyloxy)pyrid-4'-yloxy)-4-metyl-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

6-(5"-chlórtien-2"-yl)-3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-yloxy)pyridín,

2-(2'-chlórpyrid-4'-yloxy)-3,5-difluór-4-metyl-6-(3"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-yloxy)-6-(5"-trifluórmetyltien-2"-yl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-yloxy)-6-(4"-fluórfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metoxý-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-

-yloxy)-6-(4"-fluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-etoxi-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5'-
-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metoxi-2-(3'-trifluórmetylfenoxi)-6-(4"-trifluór-
metylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(2'-kianopyrid-4'-yloxy)-6-(4"-trifluór-
metylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-kianopyrazol-5'-yloxy)-6-
-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-2-(3'-difluórmetoxifenoxi)-4-metyl-6-(4"-trifluór-
metylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(3'-trifluórmetoxifenoxi)-6-(4"-trifluór-
metylfenyl)pyridín,

2-(3'-kianofenoxi)-3,5-difluór-4-metyl-6-(4"-trifluórmetyl-
fenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-izopropylpyrazol-5'-yloxy)-6-
-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-difluórmetoxypyrazol-5'-
-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(2'-(2",2",2"-trifluóretoxy)pyrid-4'-
-yloxy)-6-(4'-'-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-6-(4'-trifluórmetylfenyl)-2-(3"-trifluór-
metyltiofenoxi)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-6-(4'-terc.butylfenyl)-2-(3"-trifluór-
metylfenoxi)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-etyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-
-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-6-(4'-izopropylfenyl)-2-(3"-trifluór-
metylfenoxy)pyridín,

6-(4'-brómfenyl)-3,5-difluór-4-metyl-2-(3"-trifluórmetylfenoxy)-
pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetyl-4'-fluórpirazol-
-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetyl-4'-chlórpirazol-
-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-
-yloxy)-6-(4"-trifluórmetyloxyfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-
-yloxy)-6-(4"-trifluórmetyltiofenyl)pyridín,

3,5-difluór-6-(4'-difluórmetyltiofenyl)-4-metyl-2-(1"-metyl-3"-
-trifluórmetylpirazol-5"-yloxy)pyridín,

3,5-difluór-4-metyl-6-(4'-etylfenyl)-2-(1"-metyl-3"-trifluór-
metylpirazol-5"-yloxy)pyridín,

3,5-difluór-6-(3',4'-difluórfenyl)-4-metyl-2-(1"-metyl-3"-
-trifluórmetylpirazol-5"-yloxy)pyridín,

3,5-difluór-6-(2',4'-difluórfenyl)-4-metyl-2-(1"-metyl-3"-
-trifluórmetylpirazol-5"-yloxy)pyridín,

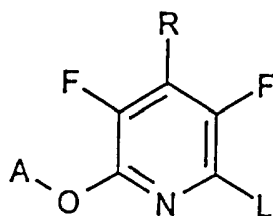
3,5-difluór-4-chlór-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpirazol-5'-
-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-chlór-2-(3'-trifluórmetylfenoxy)-6-(4"-trifluór-metylfenyl)pyridín,

3,5-difluór-4-metyltio-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5'-yloxy)-6-(4"-trifluórmetylfenyl)pyridín a

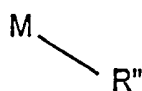
3,5-difluór-4-metyltio-2-(3'-trifluórmetylfenoxy)-6-(4"-tri-fluórmetylfenyl)pyridín.

6. Spôsob prípravy 3,5-difluórpyridínov s všeobecným vzorcom I, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrnuje reakciu prís-lušnej zlúčeniny s všeobecným vzorcom II



(II)

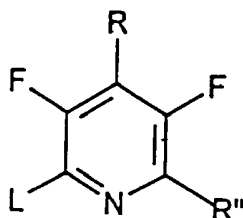
kde A, R a n majú význam definovaný vyššie a L znamená odchádzajúcu skupinu, so zlúčeninou s všeobecným vzorcom III



(III)

kde R'' a m majú význam uvedený vyššie a M znamená voľný alebo komplexný kov vybraný zo súboru, ktorý zahrnuje Li, Mg, Zn, B a Sn pri podmienkach krížovej kopulačnej reakcie.

7. Spôsob prípravy 3,5-difluórpyridínov s všeobecným vzorcom I, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa nechá reagovať prís-lušná zlúčenina s všeobecným vzorcom IV



(IV)

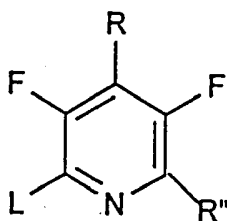
so zlúčeninou s všeobecným vzorcom V

A- XM^1

(V)

kde A, R'', R a X majú význam uvedený v nároku 1, L znamená odchádzajúcu skupinu a M znamená atóm kovu.

8. 3,5-Difluórpyridín s všeobecným vzorcom IV



(IV)

kde R, A a R'' majú význam uvedený v nároku 1.

9. Herbicídny prostriedok, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že obsahuje aspoň jeden 3,5-difluórpyridín s všeobecným vzorcom I, ako je nárokované v nároku 1, spoločne s aspoň jedným nosičom.

10. Použitie 3,5-difluórpyridínov s všeobecným vzorcom I, ako sú nárokované v nároku 1 alebo prostriedku ako je nárokováný v nároku 9 ako herbicídov.