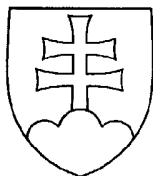


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 197

- (21) Číslo prihlášky: **520-95**
(22) Dátum podania: **21.10.1993**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **92118039.4**
(32) Dátum priority: **22.10.1992**
(33) Krajina priority: **EP**
(40) Dátum zverejnenia: **13.09.1995**
(45) Dátum zverejnenia udelenia
vo Vestníku: **18.01.2001**
(86) Číslo PCT: **PCT/EP93/02925, 21.10.1993**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl⁷:

C 07D 401/12

A 01N 43/56

(73) Majiteľ patentu: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V., The Hague, NL;**

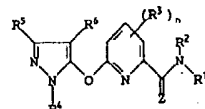
(72) Pôvodca vynálezu: **Kleemann Axel, Hanau, DE;**
Searle Robert John Griffith, Schwabenheim, DE;

(74) Zástupca: **Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;**

(54) Názov vynálezu: **Pyrazolyloxypikolínamidové deriváty, spôsob ich výroby, použité medziprodukty, herbicídna kompozícia obsahujúca pyrazolyloxypikolínamidové deriváty a jej herbicídne použitie**

(57) Anotácia:

Pyrazolyloxypikolínamidové deriváty všeobecného vzorca (I), v ktorom Z znamená atóm kyslíka alebo síry, R¹ a R² každý nezávisle znamená napríklad atóm vodíka, prípadne substituovaný alkyl, alkenyl, alkynyl, cykloalkyl, cykloalkylalkyl, aryl, aralkyl, alkaryl, hydroxyl a iné alebo spoločne tvoria alkenylový reťazec, ktorý je prípadne prerušený atómom kyslíka, atómom síry alebo skupinou -NR-, R³ alebo každý R³ nezávisle znamenajú atóm halogénu alebo alkyl, alkoxyl, alkyltiorskupinu, dialkylaminoskupinu alebo halogénalkylovú skupinu R⁴, R⁵ a R⁶ každý nezávisle znamená napríklad atóm vodíka, atóm halogénu, prípadne substituovaný alkylovú, alkenylovú, alkinylovú, cykloalkylovú, cykloalkylalkylovú, arylovú, aralkylovú skupinu a iné a n znamená číslo 0, 1, 2 alebo 3; spôsob prípravy uvedených zlúčenín; medziprodukty pripravené v priebehu syntézy týchto zlúčenín; kompozície obsahujúce uvedené zlúčeniny a ich použitie na kontrolu rastu nežiaducich rastlín.



(I)

Oblasť techniky

Vynález sa týka derivátov pyrazolyloxopikolínamidu, spôsobu ich prípravy, kompozícií obsahujúcich také zlúčeniny a ich použitia ako herbicídov na potlačanie nežiaducej buriny.

Doterajší stav techniky

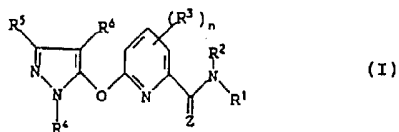
Herbicídna účinnosť 2-fenoxy-3-pyridínkarboxamidových zlúčenín je dobre známa. V rokoch 1981 a 1982 boli publikované tri US patentové spisy, 4 251 263, 4 270 946 a 4 327 218 (A. D. Gutman), ktoré sa týkajú 2-fenoxy-nikotinamidových herbicídov. Neskorší článok rovnakého autora v „Synthesis and Chemistry of Agrochemicals“ (1987) kapitola 5, publikovanom American Chemical Society, ukazuje, že tento výskum začínal pri 2-fenoxy-nikotínových kyselinách (ktoré sú, ako bolo zistené, neúčinné), z ktorých autor získal N-alkylamidové deriváty (ktoré majú len slabú herbicídnu účinnosť) a následne sa sústredil na N-fenyl- a N-benzylamidy, ako na najúčinnější typ zlúčenín. Ako komerčný herbicíd na použitie proti širokolistým burinám v ozimných obilninách, ako ozimnej pšenici a jačmeni, vyvinuli rôzne výskumné skupiny Diflufenican [N-(2,4-difluórfenyl)-2-(3-trifluórmetylfenoxy)-3-pyridínkarboxamid].

Patentový spis US 4 251 263 sa sústreďuje na N-alkylamidy Gutmana a týka sa N-alkenyl- a -alkynylamidov. Najvyššia účinnosť z pripravených a testovaných alifatických amidov vykazuje N-(1,1-dimetylprop-2-ynyl)-2-(3-trifluórmetylfenoxy)-3-pyridínkarboxamid, ktorý poskytuje 85 % preemergentnú kontrolu a len 57 % postemergentnú kontrolu špecifických úzko- a širokolistých druhov.

Podstata vynálezu

Teraz sa zistilo, že určité nové pyrazolylopikolínamidové zlúčeniny majú vynikajúce herbicídne účinky proti reprezentatívnym úzko- a širokolistým testovaným druhom pri preemergentnej a postemergentnej aplikácii, pričom niektoré z týchto zlúčenín majú 90 % až 100 % účinnosť proti testovaným druhom tak pred, ako aj po vzhádzaní.

Vynález sa preto týka zlúčenín všeobecného vzorca (I)



v ktorom

Z znamená atóm kyslíka alebo síry, R¹ a R² každý nezávisle znamená atóm vodíka alebo prípadne substituovanú alkylovú skupinu, alkenylovú skupinu, alkinylovú skupinu, cykloalkylovú skupinu, cykloalkylalkylovú skupinu, arylovú skupinu, aralkylovú skupinu, alkarbylovú skupinu, hydroxyskupinu, alkoxyskupinu, alkenyloxykupinu, alkinylloxykupinu, alkylkarbonylovú skupinu, aminoskupinu, mono- alebo dialkylaminoskupinu, alkoxykarbonylaminoskupinu, arylaminoskupinu, arylalkylaminoskupinu alebo dialkylkarbamoylovú skupinu alebo spoločne znamenajú alkenylový reťazec, ktorý je prípadne prerušený atómom kyslíka alebo síry alebo skupinou -NR-, v ktorej R znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu,

R³ alebo každý R³ nezávisle znamenajú atóm halogénu alebo alkylovú skupinu, alkoxylovú skupinu, alkyltioskupinu, dialkylaminoskupinu alebo halogénalkylovú skupinu, R⁴, R⁵ a R⁶ každý nezávisle znamená atóm vodíka alebo atóm halogénu, prípadne substituovanú alkylovú, alkenylovú, alkinylovú, cykloalkylovú, cykloalkylalkylovú, arylovú, aralkylovú alebo alkarbylovú skupinu, alkoxyskupinu, aminoskupinu, mono- alebo dialkylaminoskupinu, alkoxykarbonylaminoskupinu, arylaminoskupinu, dialkylkarbamoylovú skupinu, acylovú alebo acylamidovú skupinu alebo kyanoskupinu za podmienky, že R³ a R⁶ znamenajú acylovú skupinu, acylamidovú skupinu alebo kyanoskupinu a

n znamená číslo 0, 1, 2 alebo 3.

Vynález sa najmä týka zlúčenín všeobecného vzorca (I), v ktorom akákoľvek alkylová, alkenylová a alkinylová časť ktoréhokoľvek zo substituentov R¹ až R⁶ obsahuje až 12 atómov uhlíka, výhodne až 10 atómov uhlíka, akákoľvek cykloalkylová časť ktoréhokoľvek zo substituentov R¹ až R⁶ obsahuje 3 až 10 atómov uhlíka, výhodne 3 až 8 atómov uhlíka, akýkoľvek alkylénový reťazec, prípadne prerušený atómom kyslíka alebo síry alebo skupinou -NR-, v ktorej R znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu, obsahuje 2 až 8 členov reťazca a akákoľvek arylová časť ktoréhokoľvek substituentu R¹ až R⁶ obsahuje 6, 10 alebo 14 atómov uhlíka, výhodne 6 alebo 10 atómov uhlíka, a v ktorom každá prípadne substituovaná skupina je nezávisle substituovaná jedným alebo viacerými halogénovými atómami alebo nitroskupinou, kyanoskupinou, alkylovou skupinou, výhodne s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylovou skupinou, výhodne s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxyskupinou, výhodne s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkoxykupinou, výhodne s 1 až 6 atómami uhlíka, prípadne substituovanou aminoskupinou, formylovou skupinou, alkoxykarbonylovou skupinou, výhodne s 1 až 6 atómami uhlíka, karboxylovou, fenylovou alebo halogén- alebo dihalogén-fenylovou skupinou. Prípadne substituované aminoskupiny zahŕňajú aminoskupiny substituované jednou alebo dvoma skupinami zvolenými z množiny zahŕňajúcej alkylovú skupinu, arylovú skupinu, cykloalkylovú skupinu, cykloalkylalkylovú skupinu, arylalkylovú skupinu, aralkylovú skupinu, najmä alkylaminoskupinu, dialkylaminoskupinu, arylmetylaminoskupinu a arylaminoskupinu. Akákoľvek acylová skupina zahŕňa formylovú skupinu, prípadne substituovanú alkylkarbonylovou skupinou a prípadne substituovanú arylkarbonylovou skupinou. Akákoľvek alkylová skupina, alkenylová skupina alebo alkinylová skupina môže byť lineárna alebo rozvetvená. Výhodnými alkylovými substituentmi sú aspoň metyl, etyl, propyl, butyl a pentyl. Výhodnými arylovými substituentmi je fenylová skupina. Za výhodný halogénový atóm je možné označiť atóm fluóru, chlóru alebo brómu.

Vynález sa najmä týka zlúčenín všeobecného vzorca (I), v ktorom Z znamená atóm kyslíka.

Vynález sa najmä týka zlúčenín, ktoré majú všeobecný vzorec (I), v ktorých R¹ a R² nezávisle znamenajú atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka, alkenylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka, alkinylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, alkylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka, substituovanú cykloalkylovou skupinou s 3 až 6 atómami uhlíka, alkoxyskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, fenylovú skupinu, naftyllovú skupinu fenyлом substituovanú alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkylaminoskupinu s 1 až 8 atómami uhlíka, dialkylaminoskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo fenyloaminoskupinu, pričom každá skupina je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami

halogénu alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, alkylaminoskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, dialkylaminoskupinou, v ktorej má každý alkylový zvyšok 1 až 4 atómy uhlíka, kyanoskupinou alebo fenylaminoskupinou alebo spoločne znamenajú alkylový reťazec s 2 až 6 atómami uhlíka. R^1 výhodne znamená alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkenylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkinylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, fenylovú skupinu, benzylovú skupinu, alkylaminoskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, dialkylaminoskupinu, v ktorej každý alkylový zvyšok obsahuje 1 až 4 atómy uhlíka alebo fenylaminoskupinu, pričom každá skupina je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami fluóru, chlóru alebo brómu, najmä atómami fluóru alebo chlóru alebo kyanoskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkoxylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka a R^2 znamená atóm vodíka alebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka.

Vynález sa najmä týka zlúčenín všeobecného vzorca (I), v ktorom R^3 znamená metylovú skupinu, metoxylovú skupinu, metyltioloskupinu alebo dimetylaminoskupinu, výhodne metylovú skupinu. Substituent (substituenty) R^3 môžu byť v akejkoľvek voľnej polohe alebo v kombinácii polôh na pyridylovom kruhu. Výhodnou polohou je poloha 4.

Vynález sa ďalej týka najmä zlúčenín majúcich všeobecný vzorec (I), v ktorom R^4 , R^5 a R^6 každý nezávisle znamená atóm vodíka, kyanoskupinu alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, acylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkenylovú s 1 až 4 atómami uhlíka, fenylovú alebo naftyllovú skupinu, pričom každá skupina môže byť prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, najmä atómami fluóru alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, alkylaminovú skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, dialkylaminovú skupinu, v ktorej každý alkylový zvyšok obsahuje 1 až 4 atómy uhlíka alebo arylaminoskupinu.

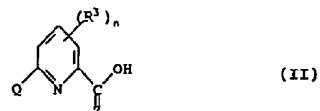
Vynález sa tiež týka najmä zlúčenín všeobecného vzorca (I), v ktorom R^4 znamená atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo fenylovú skupinu, prípadne substituovanú atómom halogénu, R^5 znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka alebo fenylovú skupinu, pričom každá skupina môže byť prípadne substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu, najmä atómami fluóru alebo znamená cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka a R^6 znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, prípadne substituovanú jedným alebo viacerými atómami halogénu.

Vynález sa týka najmä zlúčenín všeobecného vzorca (I), v ktorom n znamená číslo 0 alebo 1.

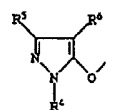
Osobitne výhodnou podskupinou zlúčenín všeobecného vzorca (I) je skupina, v ktorej R^1 znamená metyl, etyl, propyl, alyl, butyl, pentyl vrátane neopentylu, metylalyl, propinyl, dimetylpropinyl, metoxyetyl, kyanometyl, cyklopropyl, cyklobutyl, cyklopentyl, chlóretyl, trifluóretyl, cyklopropylmetyl, dichlórcyklopropylmetyl, t-butoxyskupinu, fenyl, fluórphenyl, difluórphenyl, trifluóretylaminoskupinu, butylaminoskupinu, dimetylaminoskupinu, fenylaminoskupinu alebo fluórphenylaminoskupinu. Ďalšou osobitne výhodnou podskupinou zlúčenín všeobecného vzorca (I) je skupina, v ktorej R^2 znamená vodík, metyl, etyl, propyl, butyl, fenyl alebo cyklopropylmetyl alebo v ktorých R^1 a R^2 spoločne znamenajú etylénový reťazec.

Ďalej výhodnými podskupinami zlúčenín všeobecného vzorca (I) sú skupiny, v ktorých R^4 znamená metyl, etyl alebo fenyl, v ktorých R^5 znamená atóm vodíka, metyl, trifluóretyl, etyl, propyl, butyl, fenyl alebo cyklopropyl a v ktorých R^6 znamená atóm vodíka alebo metyl.

Vynález ďalej poskytuje spôsob prípravy definovaných zlúčenín všeobecného vzorca (I), pri ktorom sa zlúčeniny všeobecného vzorca (II),



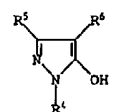
v ktorom R^3 a n sú definované rovnakým spôsobom ako v prípade všeobecného vzorca (I) a Q znamená odštiepiteľnú skupinu alebo skupinu



v ktorom sú substituenty definované rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcom prípade, alebo sa ich aktivované deriváty uvedú do reakcie so zlúčeninou všeobecného vzorca (III)



v ktorom sú substituenty definované rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcich prípadoch, a v prípade, že Q znamená odštiepiteľnú skupinu, nasleduje reakcia získaného produktu so zlúčeninou všeobecného vzorca



v ktorom sú substituenty definované rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcich prípadoch, zatiaľ čo v prípade, že R^1 a/alebo R^2 znamenajú atóm vodíka, môže byť tento atóm vodíka nahradený ďalším substituentom patriacim do už uvedenej definície pre R^1 a/alebo R^2 reakciou s vhodným činidlom, napríklad s alkylačným činidlom.

Odštiepiteľnou skupinou je akákoľvek skupina, ktorá sa bude v reakčných podmienkach odštiepovať z východiskového materiálu, takže umožní substitúciu v tejto špecifickej polohe. Uvedenou odštiepiteľnou skupinou Q môže byť vhodne atóm halogénu, napríklad atóm brómu alebo najmä atóm chlóru, alkoxyskupina, vhodne alkoxyskupina s 1 až 4 atómami uhlíka, najmä metoxyskupina, alkyl- alebo arylsulfóniová skupina, najmä alkylsulfóniová skupina s 1 až 6 atómami uhlíka, fenylsulfóniová skupina alebo tolylsulfóniová skupina alebo skupina alkyl- alebo arylsulfónovej kyseliny, najmä skupina alkylsulfónovej s 1 až 6 atómami uhlíka, fenylsulfónovej kyseliny alebo tolylsulfónovej kyseliny.

Aktivovanými derivátmi zlúčenín všeobecného vzorca (II) sú zlúčeniny, v ktorých bola hydroxylová skupina nahradená vhodnou odštiepiteľnou skupinou, halogénovým atómom, napríklad atómom brómu alebo najmä atómom chlóru, alkoxyskupinou, vhodne alkoxyskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, najmä metoxyskupinou alebo imidazolo-ovou skupinou.

Spôsob sa vhodne vykonáva v prítomnosti organického rozpúšťadla, napríklad v prítomnosti dimetylformamidu alebo dimetylsulfidu alebo aromatického uhľovodíka, napríklad dichlórmetánu alebo éteru, napríklad dietyléteru alebo esteru, napríklad etylacetátu.

Uvedený spôsob sa vhodne uskutočňuje pri teplote v rozmedzí od 0 do 100 °C, výhodne pri teplote spätného toku reakčnej zmesi a výhodne v prítomnosti zásady, napríklad hydroxidu draselného; a med'ného katalyzátora, napríklad chloridu med'natého.

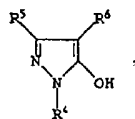
Vhodne sa uvedená reakcia vykonáva pri použití v podstate ekvimolárnych množstiev reakčných zložiek. Napriek tomu je možné skúšobne použiť jednu reakčnú zložku v prebytku.

Zlúčeniny všeobecného vzorca (I), v ktorom Z znamená atóm síry, sú vhodne pripravené uvedením zlúčeniny všeobecného vzorca (I) alebo jej prekursora; a v tomto prípade je nevyhnutné vykonať aspoň jednu príslušnú dodatočnú reakciu, v ktorej Z znamená atóm kyslíka, do reakcie so sulfidom fosforečným v štandardných reakčných podmienkach, napríklad zahrievaním, vhodne na teplotu spätného toku v prítomnosti inertného organického rozpúšťadla, vhodne organického rozpúšťadla, ktorým je napríklad benzén, toluén, pyridín alebo chinolín.

Uvedené zlúčeniny podľa vynálezu je možné izolovať a čistiť bežnými spôsobmi, napríklad extrakciou rozpúšťadlom, odparením a následnou rekryštalizáciou alebo chromatograficky, napríklad s oxidom kremičitým alebo hliníťm.

Konverziu výslednej zlúčeniny všeobecného vzorca (I) na inú zlúčeninu všeobecného vzorca (I) je možné vhodne vykonávať uvedením do reakcie s alkylhalogenidom. Vhodným alkylhalogenidom je alkyljodid, bromid alebo chlorid.

Uvedené zlúčeniny majú všeobecný vzorec



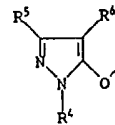
v ktorom sú substituenty definované rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcich prípadoch, sú buď komerčne dostupné, alebo sa dajú pripraviť spôsobmi opísanými v literatúre, napríklad v J. Het. Chem., 28 (1991) str. 1971 a nasledujúce a v J. Het. Chem., 27 (1990) str. 243 a nasledujúce. Syntéza chlórpi-kolinovej kyseliny je opísaná v J. Pharm. Belg., 35 (1980), str. 5 - 11.

Reakcia zlúčenín všeobecného vzorca (II), v ktorom Q znamená odštiepitelnú skupinu so substituovaným hydroxypyrazolom sa vhodne uskutočňuje v prítomnosti organického rozpúšťadla, napríklad dimetylformamidu alebo dimetylsulfoxidu alebo aromatického uhl'ovodíka, napríklad benzénu, toluénu alebo éteru, napríklad dimetyléteru alebo esteru, napríklad etylacetátu. Uvedený spôsob sa vykonáva pri teplote v rozmedzí od 0 do 100 °C, výhodne pri teplote spätného toku reakčnej zmesi, vhodne v prítomnosti zásady, napríklad hydroxidu draselného a med'ného katalyzátora, napríklad chloridu med'natého.

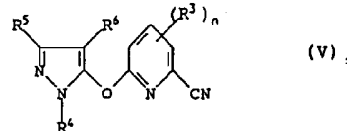
Aktivované deriváty zlúčenín všeobecného vzorca (II) je možné pripraviť zo zodpovedajúcej kyseliny štandardnými spôsobmi na prípravu napríklad esterov, pri použití napríklad alkoholov a kyslých katalyzátorov alebo tionylchloridu alebo na prípravu chloridov a bromidov kyselín, pri použití napríklad tionylchloridu alebo tionylbromidu alebo na prípravu imidazolových derivátov pri použití napríklad karbonyldiimidazolu. Samotné zlúčeniny uvedených kyselín sa dajú pripraviť štandardnými spôsobmi z chlórpi-kolinovej kyseliny alebo jej esterov.

Substituované aminy všeobecného vzorca (III) sú známe alebo je možné ich pripraviť štandardnými spôsobmi.

Zlúčeniny všeobecného vzorca (II), v ktorých Z znamená atóm kyslíka a Q znamená skupinu



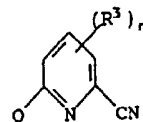
(ďalej označovanú ako všeobecný vzorec VI) je možné vhodne pripraviť hydrolyzou zlúčenín všeobecného vzorca (V)



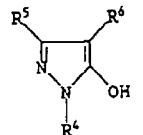
v ktorom R³ a R⁶ a n už boli definované skôr. Táto reakcia sa vhodne vykonáva v prítomnosti rozpúšťadla, ktorým je napríklad voda alebo etylénglykol, pri použití reakčných kyselín, ktorými sú kyselina chlorovodíková, kyselina sírová alebo báz, ktorými sú hydroxid draselný alebo sodný pri teplote v rozmedzí od 0 do 150 °C.

Zistilo sa, že zlúčeniny všeobecného vzorca (V) majú herbicídnu účinnosť a patria teda do rozsahu vynálezu.

Zlúčeniny všeobecného vzorca (V) sa dajú pripraviť reakciou zlúčeniny všeobecného vzorca



v ktorom Q je definované ako v predchádzajúcich prípadoch so zlúčeninou všeobecného vzorca



v ktorom sú substituenty definované ako v predchádzajúcich prípadoch.

Uvedený spôsob sa vhodne uskutočňuje v prítomnosti organického rozpúšťadla, napríklad dimetylformamidu, výhodne pri teplote spätného toku reakčnej zmesi a vhodne v prítomnosti zásady, napríklad uhličitanu draselného.

Bolo zistené, že zlúčeniny podľa vynálezu majú prekvapujúco vysokú herbicídnu účinnosť a široké spektrum účinnosti proti trávam a širokolistej burine. Napríklad sa zistilo, že selektívne nepôsobia proti obilninám, napríklad proti kukurici, pšenici, jačmeňu a ryži a proti širokolistým plodinám, napríklad proti sóji, slnečnici a bavľne, čo ukazuje, že môžu byť použité na potlačanie rastu buriny v týchto plodinách.

Vynález ďalej poskytuje herbicídnu kompozíciu obsahujúcu špecifikovanú zlúčeninu všeobecného vzorca (I) alebo špecifikovanú zlúčeninu všeobecného vzorca (V) v kombinácii s nosičom a spôsob výroby takej kompozície, ktorý zahŕňa uvedenie zlúčeniny všeobecného vzorca (I) alebo všeobecného vzorca (V) do zmesi s nosičom.

Predmetom vynálezu je ďalej spôsob použitia takej zlúčeniny alebo kompozície podľa vynálezu ako herbicídu. Ďalej do rozsahu vynálezu patrí spôsob potlačania rastu nežiaducej buriny v mieste ošetrením tohto miesta zlúčeninou alebo kompozíciou podľa vynálezu. Uvedená zlúčenina alebo kompozícia sa môže aplikovať buď pred vzhádzaním alebo po vzhádzaní buriny. Dávka použitej účinnej zložky sa môže napríklad pohybovať v rozmedzí od 0,01 do 10

kg/ha, vhodne od 0,05 do 4 kg/ha. Uvedeným miestom môže byť napríklad pôda alebo rastliny na poli, kde sa spravidla pestujú také plodiny, ako sú napríklad obilniny, najmä pšenica a jačmeň a širokolisté plodiny ako napríklad sója, slnečnica a bavlna.

Nosičom v kompozícii podľa vynálezu je akýkoľvek materiál, ktorý uľahčuje aplikáciu účinnej látky na miesto, ktoré má byť ošetrované, napríklad sú to rastliny, semená alebo pôda alebo napomáha pri uskladnení alebo doprave tejto účinnej zložky alebo prípadne pri manipulácii s touto zložkou. Nosičom môže byť pevná látka alebo kvapalná látka vrátane materiálu, ktorý je normálne plynný, ale ktorý sa nechá stlačiť do formy kvapaliny, pričom je možné použiť akýkoľvek nosič, bežne používaný pri formovaní herbicídnych kompozícií. Výhodne kompozície podľa vynálezu obsahujú 0,5 až 95 % hmotnosti účinnej zložky.

Medzi vhodné pevné nosiče patria napríklad prírodné a syntetické íly a silikáty, napríklad prírodné silikáty, ktorými sú kremeliny, silikáty horčíka, napríklad talky, silikáty horečnatohlinité, napríklad atapulgity a vermikulity, hliníto-kremičitany, napríklad kaolinity, montmorilonity a study; uhličitan vápenatý, síran vápenatý, síran amónny, syntetické hydráty oxidov kremičitých a syntetické vápenatokremičitany alebo hliníto-kremičitany; prvky, napríklad uhlík alebo síra, prírodné a syntetické živice, napríklad kumarónové živice, polyvinylchlorid a styrenové polyméry a kopolyméry; pevné polychlórfenoly; bitúmen; vosky; a pevné hnojivá, napríklad superfosfáty.

Medzi vhodné kvapalné nosiče patrí voda, alkoholy, najmä izopropylalkohol a glykoly, ketóny, napríklad aceton, metyletylketón, metylizobutylketón a cyklohexanón, étery, aromatické alebo aralifatické uhľovodíky, napríklad benzén, toluén, xylén, ropné frakcie, napríklad kerozín a ľahké minerálne oleje, chlôrované uhľovodíky, napríklad tetrachlórmétan, perchlóretylén a trichlóretán. Rovnako sú vhodné zmesi rôznych kvapalín.

Poľnohospodárske kompozície sa často formujú a dopravujú v koncentrovanej forme, ktorá sa pred aplikáciou zriedi užívateľom. Prítomnosť malého množstva nosiča, ktorým je povrchovo aktívne činidlo, uľahčuje riedenie tejto koncentrovanej formy herbicídnej kompozície. Takže je výhodné, pokiaľ aspoň jedným nosičom v kompozícii podľa vynálezu je povrchovo aktívne činidlo. Pokiaľ napríklad bude kompozícia obsahovať iba dva nosiče, bude aspoň jedným z nich povrchovo aktívne činidlo.

Povrchovo aktívnym činidlom môže byť emulgačné činidlo, disperzné činidlo alebo namáčacie činidlo, pričom môže byť neiónogénne alebo iónové. Medzi vhodné povrchovo aktívne činidlá patria napríklad sodné alebo vápenaté soli polyakrylových kyselín a lignín sulfónových kyselín, kondenzačné produkty masných kyselín alebo alifatické amíny alebo amidy obsahujúce aspoň 12 atómov uhlíka v molekule s etylénoxidom alebo propylénoxidom, estery masných kyselín a glycerolu, sorbitolu, sacharózy alebo pentaerytritolu a ich kondenzáty s etylénoxidom a/alebo propylénoxidom, kondenzačné produkty masných alkoholov alebo alkylfenolov, napríklad p-oktylfenyl alebo p-oktylkrezol, s etylénoxidom a/alebo propylénoxidom, sulfáty alebo sulfonáty týchto kondenzačných produktov, soli alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, výhodne sodné soli, estery kyseliny sulfónovej alebo sírovej, obsahujúce aspoň 10 atómov uhlíka v molekule, napríklad larylsulfát sodný, sekundárne alkylsulfáty sodné, sodné soli sulfonátového ricínového oleja a alkylarylsulfonáty sodné, napríklad dodecylbenzensulfonát a polyméry etylénoxidu a kopolyméry etylénoxidu a propylénoxidu.

Kompozície podľa vynálezu môžu byť napríklad formulované ako namáčateľné prášky, opraše, granuly, roztoky, emulgovateľné koncentráty, emulzie, suspenzné koncentráty a aerosóly. Namáčateľné prášky obvyčajne obsahujú 25, 50 alebo 75 hmotn. % účinnej zložky a spravidla obsahujú okrem pevného inertného nosiča, 3 - 10 hmotn. % disperzného činidla a pokiaľ je to nevyhnutné 0 až 10 hmotn. % stabilizátora (stabilizátorov) a/alebo N ďalšie aditíva ako napríklad penetračné činidlá alebo adhezívne prísady. Opraše sú spravidla formulované ako oprašové koncentráty majúce podobné zloženie ako namáčateľné prášky s výnimkou disperzných činidiel a na poli sa riedia ďalším pevným nosičom s cieľom poskytnúť kompozíciu obvyčajne obsahujúcu 0,5 až 10 hmotn. % účinnej látky. Granuly sa spravidla pripravujú tak, aby mali veľkosť medzi 1,676 0,152 mm a dajú sa vyrobiť aglomeráčnymi alebo impregnačnými spôsobmi. Granuly budú spravidla obsahovať 0,5 až 75 hmotn. účinnej látky a 0 až 10 hmotn. % aditív, ktorými sú napríklad stabilizátory, povrchovo aktívne činidlá, pomaly uvoľniteľné modifikátory a plnivá. Tak nazývané „suché tečúce prášky“ predstavujú relatívne malé granuly majúce relatívne vysokú koncentráciu účinnej zložky. Emulgovateľné koncentráty spravidla obsahujú okrem rozpúšťadla a pokiaľ je nevyhnutné, korozpúšťadla, 10 až 50 hmotn. % účinnej látky, 2 až 20 hmotn. emulgátorov a 0,20 hmotn. % ďalších aditív, napríklad stabilizátorov, penetračných činidiel a inhibítorov korózie. Suspenzné koncentráty sú spravidla zlúčené tak, aby poskytl stabilný, nesesedimentujúci tekutý prášok a spravidla obsahujú 10 až 75 hmotn. % účinnej látky, 0,5 až 15 hmotn. disperzných činidiel, 0,1 až 10 hmotn. % suspenzných činidiel, napríklad ochranných koloidov a tixotropných činidiel, 0 až 10 hmotn. % ďalších aditív, napríklad odpeňovačov, inhibítorov korózie, stabilizátorov, penetračných a adhezívnych látok a vodu alebo organické kvapaliny, v ktorých je uvedená účinná látka v podstate nerozpustná, pričom v uvedenej formulácii môžu byť rozpustené určité organické pevné látky alebo anorganické soli, ktoré pomáhajú zabrániť sedimentácii alebo sú použité ako činidlá zabráňujúce vymrazeniu vody.

Vodné disperzie a emulzie napríklad kompozície získané riedením namáčateľného prášku vodou alebo koncentrát podľa vynálezu, patria tiež do rozsahu vynálezu. Uvedené emulzie môžu byť typu voda v oleji alebo olej vo vode a môžu mať hustú majonézovitú konzistenciu.

Kompozícia podľa vynálezu môže tiež obsahovať ďalšie zložky, napríklad zlúčeniny majúce insekticídne alebo fungicídne vlastnosti alebo iné herbicidy.

Nasledujúce príklady budú ilustrovať vynález, pričom príklady 1 až 9 ilustrujú prípravu medziproduktov všeobecného vzorca (IV), príklady 41 až 52 ilustrujú prípravu medziproduktov všeobecného vzorca (V), príklady 53 až 59 ilustrujú prípravu medziproduktov všeobecného vzorca (VI) a príklady 10 až 40 a 60 až 177 ilustrujú prípravu zlúčenín všeobecného vzorca (I). Všetky štruktúry boli potvrdené pomocou hmotnostnej spektroskopie a/alebo 300' Hz NMR.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Príprava N-(4-fluórfenyl)-2-chlór-6-pyridínkarboxamidu

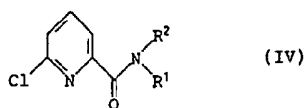
Počas dvoch hodín sa pod spätným chladičom za stáleho miešania ohrieva kyselina 6-chlórpikolinová (25 g) v 50 ml tionylnchloridu. Nadbytok tionylnchloridu sa odparil vo vákuu a do zvyšného 6-chlórpikolinoylnchloridu sa pri-

dalo 200 ml dietyléru. Za stáleho miešania sa pridal roztok 18,5 g 4-fluórnilinu v 20 ml dietyléru a teplota sa udržiavala pod 20 °C. Po tomto pridaní sa reakčná zmes miešala pri teplote okolia cez noc. Do reakčnej zmesi sa pridalo 100 ml vody a organická vrstva sa separovala. Po ďalšom premytí vodou a sušení anhydridom síranu horečnatého sa rozpúšťadlo odstránilo vo vákuu; pričom sa získal výsledný produkt (30 g, 75 %) ako svetlohnedý pevný materiál s teplotou topenia 98 °C.

Príklady 2 až 9

Spôsobom analogickým so spôsobom použitým v príklade 1 sa pripravili ďalšie zlúčeniny všeobecného vzorca (IV) uvedením zlúčenín všeobecného vzorca (III) do reakcie s kyselinou 6-chlórpikolínovou. Podrobnosti sú uvedené v tabuľke I.

Tabuľka I



Príklad č.	R ¹	R ²	t. t. (°C)	výťažok (%)
2	fenyl	H	90	87
3	2-F-phenyl	H	88	91
4	CH ₃ CF ₃	H	82	95
5	i-C ₃ H ₇	H	olej	82
6	cyklopropyl	H	77	71
7	C ₂ H ₅	H	olej	88
8	2,4-F ₂ -phenyl	H	102	69
9	fenyl	C ₂ H ₅	olej	52

Príklad 10

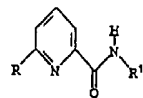
Príprava N-(4-fluórnyl)-2-(1',3'-dimetylpyrazol-5'-yloxy)-6-pyridínkarboxamidu

Do roztoku 1,1 g hydroxidu draselného v 40 ml metanolu sa pridali 2,2 g 1,3-dimetyl-5-hydroxypyrazolu. Uvedené rozpúšťadlo sa odparilo vo vákuu, potom sa pridal toluén s cieľom získať anhydrid draselnej soli. Zvyšok sa rozpustil v 15 ml anhydridu N,N-dimetylformamidu. Po pridaní 5 g N-(4-fluórnyl)-2-chlór-6-pyridínkarboxamidu a 0,2 g CuCl sa zmes 6 hodín zahrievala na teplotu varu pod spätným chladičom. Po ochladení sa uvedená reakčná zmes naliala do 200 ml vody a 200 ml etylacetátu. Organická vrstva sa oddelila a vodná vrstva sa extrahovala raz alebo viackrát etylacetátom. Zlúčené extrakty sa sušili pomocou anhydridu síranu horečnatého a rozpúšťadlo sa odstránilo vo vákuu. Surový produkt sa čistil na silikagéli, v chromatografickej kolóne pri použití hexánu a etylacetátu (7 : 3). Získaným produktom bola biela pevná látka (2 g, 31 %), t. t. 114 °C.

Príklady 11 až 40

Analogickými spôsobmi so spôsobom opísaným v príklade 10 sa uvedením zlúčenín do všeobecného vzorca (IV) do reakcie so substituovanými 5-hydroxypyrazolmi pripravili ďalšie zlúčeniny všeobecného vzorca (I). Podrobnosti sú uvedené v tabuľke II.

Tabuľka II



Tabuľka II

Príklad č.	R	R ¹	R ²	t. t. (°C)	výťažok (%)
11	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	fenyl	H	115	62
12	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	2-F-phenyl	H	119	28
13	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	CH ₃ CF ₃	H	105	34
14	1-CH ₃ -3-nC ₃ H ₇ -pyrazol-5-yloxy	iC ₃ H ₇	H	olej	83
15	1-CH ₃ -3-nC ₃ H ₇ -pyrazol-5-yloxy	cyklopropyl	H	56	80
16	1-CH ₃ -3-nC ₃ H ₇ -pyrazol-5-yloxy	C ₂ H ₅	H	olej	41
17	1-CH ₃ -3-nC ₃ H ₇ -pyrazol-5-yloxy	2,4-F ₂ -phenyl	H	100	78
18	1-CH ₃ -3-nC ₃ H ₇ -pyrazol-5-yloxy	i-phenyl	H	115	80
19	1-CH ₃ -3-nC ₃ H ₇ -pyrazol-5-yloxy	CH ₃ CF ₃	H	86	76
20	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	2,4-F ₂ -phenyl	H	85	47
21	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	CH ₃ CF ₃	H	81	61
22	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	fenyl	H	109	78
23	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	cyklopropyl	H	85	35
24	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	4-F-phenyl	H	104	92
25	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	iC ₃ H ₇	H	olej	59
26	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	C ₂ H ₅	H	olej	30
27	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	CH ₃ C(CH ₃)-CH ₃	H	51	63
28	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	4-F-phenyl	H	105	88
29	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	2,4-F ₂ -phenyl	H	97	21
30	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	fenyl	H	112	80
31	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	cyklopropyl	H	44	30
32	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	iC ₃ H ₇	H	olej	82
33	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	C ₂ H ₅	H	57	67
34	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	CH ₃ CF ₃	H	78	47
35	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	CH ₃ C(CH ₃)-CH ₃	H	olej	76
36	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	CH ₃ C(CH ₃)-CH ₃	H	38	22
37	1-CH ₃ -3-cyklopropyl-pyrazol-5-yloxy	4-F-phenyl	H	119	45
38	1-CH ₃ -3-nC ₃ H ₇ -pyrazol-5-yloxy	C ₂ H ₅	fenyl	59	77
39	1-CH ₃ -3-C ₂ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	C ₂ H ₅	fenyl	83	40
40	1-CH ₃ -3-iC ₃ H ₇ -pyrazol-5-yloxy	C ₂ H ₅	fenyl	82	44

Príklad 41

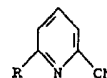
Príprava 2-(1',3'-dimetylpyrazol-5-yloxy)-pyridín-6-karboxinitrilu

5,6 g 1,3-dimetyl-5-hydroxypyrazolu (50 mmol) sa pridalo do suspenzie 7,7 g 2-chlór-6-kyanopyridínu (55 mmol) a 7,6 g K₂CO₃ (55 mmol) v 50 ml N,N-dimetylformamidu a zahrievalo sa 5 minút za stáleho miešania na teplotu varu pod spätným chladičom. Po ochladení sa zmes vliala do vody (100 ml) a vodná vrstva sa extrahovala 3-krát 100 ml etylacetátu. Zlúčené extrakty sa sušili pri použití anhydridu síranu horečnatého a rozpúšťadlo sa odstránilo vo vákuu. Zvyšok sa čistil na silikagéli v chromatografickej kolóne pri použití hexánu a etylacetátu (7 : 3). Titulná zlúčenina sa získala po rekryštalizácii z izopropanolu ako 5,9 g (55 %) bielych kryštálov s teplotou topenia 95 °C.

Príklady 42 až 52

Analogickými spôsobmi so spôsobom opísaným v príklade 41 sa uvedením substituovaných 5-hydroxypyrazolov do reakcie s 2-chlór-6-kyanopyridínom pripravili ďalšie zlúčeniny všeobecného vzorca (V). Podrobnosti sú uvedené v tabuľke III.

Tabuľka III



Príklad č.	R	t. t. (°C)	Výťažok (%)
42	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	112	72
43	1-CH ₃ -3-phenyl-pyrazol-5-yloxy	109	66
44	1-(3-Cl-phenyl)-3-CH ₃ -pyrazol-5-yloxy	95	24
45	1-CH ₃ -3-nC ₃ H ₇ -pyrazol-5-yloxy	80	64
46	1-CH ₃ -3-iC ₃ H ₇ -pyrazol-5-yloxy	81	82
47	1-phenyl-3-CH ₃ -pyrazol-5-yloxy	109	58
48	1,3-(phenyl) ₂ -pyrazol-5-yloxy	124	18
49	1-phenyl-3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	165	62
50	1-phenyl-3,4-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	82	34
51	1,3,4-(CH ₃) ₃ -pyrazol-5-yloxy	92	64
52	1-C ₂ H ₅ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	95	83

Príklad 53

Príprava 2-(1',3'-dimetylpyrazol-5-yloxy)-pyridín-6-karboxylovej kyseliny

2-(1',3'-dimetylpyrazol-5-yloxy)-pyridín-6-karbonitril (25 g, 0,11 mol) (z príkladu 41) sa suspendoval v koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej (100 ml) a zahrievan na teplotu varu pod spätným chladičom 30 minút. Po ochladení sa uvedená zmes zriedila 400 ml vody, pričom došlo k vyzrážaniu titulnej zlúčeniny vo forme bielej zrazeniny (14,1 g, 52 %) t. t. 182 °C.

Príklady 54 až 59

Analogickými spôsobmi so spôsobom opísaným v príklade 53 sa hydrolyzou zlúčenín všeobecného vzorca (V) pripravili ďalšie zlúčeniny všeobecného vzorca (VI). Podrobnosti sú uvedené v tabuľke IV.

Tabuľka IV

Príklad č.	R	VI	
		t. t. (°C)	Výťažok (%)
54	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	161	40
55	1-CH ₃ -3-fenyl-pyrazol-5-yloxy	161	50
56	1-fenyl-3-CH ₃ -pyrazol-5-yloxy	156	50
57	1-fenyl-3,4-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	165	50
58	1-CH ₃ -3-tC ₄ H ₉ -pyrazol-5-yloxy	145	25
59	1-C ₂ H ₅ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	163	67

Príklad 60

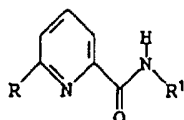
Príprava N-(4-fluórfenyl)-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5-yloxy)-6-pyridínkarboxamidu (spôsob A)

2-(1'-Metyl,3'-trifluórmetylpyrazol-5-yloxy)-pyridín-6-karboxylová kyselina (2,9 g, 10 mmol) (z príkladu 54) v tionylochloride sa zahrievala 30 minút na teplotu varu pod spätným chladičom. Prebytok tionylochloridu sa odparil vo vákuu a do zvyšku sa pridal acetonitril (30 ml). Za stáleho miešania a pri teplote okolia sa pridal roztok 4-fluóranilínu (1,1 ml, 11 mmol) a trietylaminu (3 ml) a uvedená zmes sa nechala stáť cez noc. Rozpúšťadlo sa následne odstránilo vo vákuu a zvyšok sa rozpustil v etylacetáte (50 ml). Po extrakcii riedeným vodným hydroxidom sodným sa organická vrstva vysušila pri použití anhydridu síranu horečnatého. Rozpúšťadlo sa opäť odstránilo vo vákuu a surový produkt sa prečistil na silikagéli v chromatografickej kolóne pri použití hexánu a etylacetátu (1/1). Titulná zlúčenina sa získala ako biela pevná látka (2,9 g, 76 %), t. t. 136 °C.

Príklady 61 až 109

Analogickými spôsobmi so spôsobom opísaným v príklade 60 sa premenou zlúčenín všeobecného vzorca (VI) na ich aktívne deriváty a ich následným uvedením do reakcie so zlúčeninami všeobecného vzorca (III) pripravili ďalšie zlúčeniny všeobecného vzorca (I), v ktorom R² znamená atóm vodíka. Podrobnosti sú uvedené v tabuľke V.

Tabuľka V



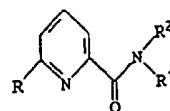
Tabuľka V

Pr. č.	R	R ¹	t. t. (°C)	Výťažok (%)
61	1-CH ₃ -3-fenyl-pyrazol-5-yloxy	3-F-fenyl	140	16
62	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	fenyl	127	55
63	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	3-F-fenyl	153	71
64	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CH=CH ₂	o.i.l.	64
65	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CF ₃	o.i.l.	69
66	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	2,4-F ₂ -fenyl	150	75
67	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	nC ₃ H ₇	86	63
68	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	iC ₃ H ₇	83	84
69	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	iC ₄ H ₉	84	83
70	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	nC ₄ H ₉	57	56
71	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CH ₂ Cl	103	34
72	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CH	151	36
73	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	cyklopentyl	119	45
74	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	60	58
75	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	C(CH ₃) ₂ C≡CH	64	68
76	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₃	92	35
77	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	2',2'-Cl ₂ -cyklopropyl-CH ₂	109	69
78	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ C≡CH	86	62
79	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	C ₂ H ₅	89	54
80	1-CH ₃ -3-fenyl-pyrazol-5-yloxy	fenyl	199	12
81	1-CH ₃ -3-fenyl-pyrazol-5-yloxy	2,4-F ₂ -fenyl	135	63
82	1-CH ₃ -3-fenyl-pyrazol-5-yloxy	cyklopropyl	112	14
83	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	nC ₄ H ₉	67	56
84	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	nC ₅ H ₁₁	62	31
85	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	3,4-F ₂ -fenyl	140	60
86	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	tC ₄ H ₉ O	108	12
87	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ (CH ₃) ₃	89	43
88	1-CH ₃ -3-tC ₄ H ₉ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CF ₃	93	39
89	1-CH ₃ -3-fenyl-pyrazol-5-yloxy	nC ₄ H ₉	68	9
90	1-CH ₃ -3-fenyl-pyrazol-5-yloxy	iC ₃ H ₇	82	6
91	1-CH ₃ -3-fenyl-pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CF ₃	147	50
92	1-CH ₃ -3-tC ₄ H ₉ -pyrazol-5-yloxy	4-F-fenyl	104	58
93	1-CH ₃ -3-nC ₃ H ₇ -pyrazol-5-yloxy	4-F-fenyl	120	39
94	1,3,4-(CH ₃) ₃ -pyrazol-5-yloxy	4-F-fenyl	125	46
95	1,3,4-(CH ₃) ₃ -pyrazol-5-yloxy	cyklopropyl	o.i.l.	14
96	1,4-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	4-F-fenyl	132	41
97	1-C ₂ H ₅ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	4-F-fenyl	116	65
98	1-C ₂ H ₅ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	fenyl	126	41
99	1-C ₂ H ₅ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	cyklopropyl	80	52
100	1-C ₂ H ₅ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	nC ₄ H ₉	o.i.l.	63
101	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	cyklopropyl-CH ₂	78	71
102	1-C ₂ H ₅ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	cyklobutyl	45	27
103	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	cyklobutyl	93	40
104	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ C(CH ₃)-CH ₂	o.i.l.	67
105	1-CH ₃ -3-tC ₄ H ₉ -pyrazol-5-yloxy	cyklopropyl	o.i.l.	73
106	1-CH ₃ -3-tC ₄ H ₉ -pyrazol-5-yloxy	iC ₃ H ₇	o.i.l.	76
107	1-CH ₃ -3-tC ₄ H ₉ -pyrazol-5-yloxy	C ₂ H ₅	o.i.l.	26
108	1-CH ₃ -3-tC ₄ H ₉ -pyrazol-5-yloxy	fenyl	104	40
109	1-CH ₃ -3-tC ₄ H ₉ -pyrazol-5-yloxy	2,4-F ₂ -fenyl	133	54

Príklady 110 až 114

Analogickými spôsobmi so spôsobom opísaným v príklade 60 sa premenou zlúčenín všeobecného vzorca (VI) na ich aktívne deriváty a ich následným uvedením do reakcie so zlúčeninami všeobecného vzorca (III) pripravili ďalšie zlúčeniny všeobecného vzorca (I). Podrobnosti sú uvedené v tabuľke VI.

Tabuľka VI



Tabuľka VI - pokračovanie

Pr. č.	R	R ¹ /R ²	t. t. (°C)	Výťažok (%)
110	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₃ /CH ₃	olej	57
111	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	C ₂ H ₅ /C ₂ H ₅	74	44
112	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	-CH ₂ CH ₂ - (cyklo)	71	21
113	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	nC ₄ H ₉ / cyklopropyl- CH ₂	olej	64
114	1-CH ₃ -3- <i>tert</i> -C ₆ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	C ₂ H ₅ /fenylyl	85	24

Príklad 115

Príprava N-(4-fluórfenyl)-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5-yloxy)-6-pyridínkarboxamidu (spôsob B)

Do roztoku 2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5-yloxy)pyridín-6-karboxylovej kyseliny (2,2 g, 9,6 mmol) (z príkladu 53) v bezvodom tetrahydrofuráne (20 ml) sa pridal karbonyldiimidazol (1,6 g, 10,6 mmol) a zmes sa miešala 30 minút pri teplote do 40 °C. Do uvedenej zmesi sa pridal 3-fluóranylín (1,1 ml, 10,6 mmol) a reakčná zmes sa zahriala na 50 °C. Po 2 hodinách sa číra zmes vliala do vody (100 ml) a tri razy extrahovala etylacetátom (zakaždým 50 ml). Zlúčené extrakty sa sušili pri použití bezvodého síranu horečnatého a rozpúšťadlo sa odstránilo vo vákuu. Surový produkt sa čistil na silikagéli v chromatografickej kolóne pri použití hexánu a etylacetátu (1/1). Titulná zlúčenina sa získala ako biela pevná látka (1,7 g, 54 %), t. t. 110 °C.

Príklady 116 až 126

Analogickými spôsobmi so spôsobom opísaným v príklade 115 sa premenou zlúčenín všeobecného vzorca (VI) na ich aktívne deriváty a ich následným uvedením do reakcie so zlúčeninami všeobecného vzorca NH₂R¹ pripravili ďalšie zlúčeniny všeobecného vzorca (I), v ktorom R² znamená atóm vodíka. Podrobnosti sú uvedené v tabuľke VII.

Tabuľka VII

Pr. č.	R	R ¹	t. t. (°C)	Výťažok (%)
116	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	cyklopropyl	117	76
117	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	cyklopropyl	106	46
118	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	2,4-F ₂ -fenylyl	114	54
119	1-CH ₃ -3-fenylyl-pyrazol-5-yloxy	4-F-fenylyl	131	44
120	1-fenylyl-3-CH ₃ -pyrazol-5-yloxy	3-F-fenylyl	134	70
121	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CH=CH ₂	76	22
122	1-CH ₃ -3-CH ₃ -pyrazol-5-yloxy	iC ₄ H ₉	93	26
123	1-CH ₃ -3-phenyl-pyrazol-5-yloxy	n-C ₃ H ₇	olej	21
124	1-fenylyl-3,4-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	fenylyl	76	48
125	1-fenylyl-3,4-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	4-F-fenylyl	147	77
126	1-CH ₃ -3-fenylyl-pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CH=CH ₂	olej	25

Príklad 127

Príprava N-(4-fluórfenyl)-N-metyl-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5'-yloxy)-6-pyridínkarboxamidu

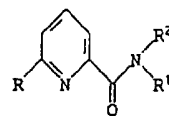
Do miešaného roztoku N-(4-fluórfenyl)-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5'-yloxy)-6-pyridínkarboxamidu (1,14 g, 3 mmol) (z príkladu 60) v bezvodom tetrahydrofuráne (10 ml) sa pridal hydrid sodný (0,128 3 mmol). Potom, keď sa zastavil vývin plynu, sa pridal metyl jodid a zmes sa za-

hrievala 10 minút na teplotu varu pod spätným chladičom. Po ochladení sa uvedená zmes vliala do vody (50 ml) a etylacetátu (50 ml). Oddelila sa organická vrstva a vodná fáza sa extrahovala pridaním etylacetátu (50 ml). Zlúčené extrakty sa sušili pri použití bezvodého síranu horečnatého a rozpúšťadlo sa odstránilo vo vákuu. Surový produkt sa čistil na silikagéli v chromatografickej kolóne pri použití hexánu a etylacetátu (1/1). Titulná zlúčenina sa získala ako žltý sklovitý olej (0,8 g, 68 %).

Príklady 128 až 169

Analogickými spôsobmi so spôsobom opísaným v príklade 127 sa premenou zlúčenín všeobecného vzorca (I), v ktorom R² znamená atóm pripravili ďalšie zlúčeniny všeobecného vzorca (I). Podrobnosti sú uvedené v tabuľke VIII.

Tabuľka VIII

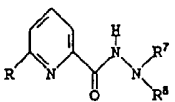


Pr. č.	R	R ¹ /R ²	t. t. (°C)	Výťažok (%)
128	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	cykloprop./CH ₃	olej	73
129	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	cykloprop./C ₂ H ₅	olej	38
130	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	fenylyl/CH ₃	olej	45
131	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	3-F-fenylyl/CH ₃	olej	75
132	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	4-F-fenylyl/CH ₃	olej	75
133	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	cycloprop./CH ₃	olej	48
134	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	2,4-F ₂ -fenylyl/CH ₃	olej	48
135	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	2,4-F ₂ -fenylyl/C ₂ H ₅	78	56
136	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	4-F-fenylyl/C ₂ H ₅	87	59
137	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	fenylyl/CH ₃	71	74
138	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	fenylyl/C ₂ H ₅	92	77
139	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	3-F-fenylyl/CH ₃	olej	61
140	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CH=CH ₂ /CH ₃	olej	71
141	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CF ₃ /CH ₃	olej	90
142	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CF ₃ /C ₂ H ₅	olej	70
143	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	2,4-F ₂ -fenylyl/CH ₃	108	82
144	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	nC ₃ H ₇ /CH ₃	olej	68
145	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	nC ₃ H ₇ /C ₂ H ₅	olej	49
146	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	iC ₃ H ₇ /CH ₃	olej	76
147	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	iC ₃ H ₇ /C ₂ H ₅	olej	36
148	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	iC ₄ H ₉ /CH ₃	olej	73
149	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	iC ₄ H ₉ /C ₂ H ₅	olej	40
150	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	sC ₄ H ₉ /CH ₃	olej	47
151	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	sC ₄ H ₉ /C ₂ H ₅	olej	39
152	1-fenylyl-3-CH ₃ -pyrazol-5-yloxy	4-F-fenylyl/C ₂ H ₅	100	46
153	1-fenylyl-3-CH ₃ -pyrazol-5-yloxy	2,4-F ₂ -fenylyl/C ₂ H ₅	olej	27
154	1-fenylyl-3-CH ₃ -pyrazol-5-yloxy	3-F-fenylyl/C ₂ H ₅	105	26
155	1-fenylyl-3-CH ₃ -pyrazol-5-yloxy	fenylyl/CH ₃	olej	36
156	1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-5-yloxy	iC ₄ H ₉ /CH ₃	olej	44
157	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	nC ₃ H ₇ /nC ₃ H ₇	73	65
158	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	C ₂ H ₅ /CH ₃	olej	30
159	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	2',2'-Cl ₂ -cyklopropyl/CH ₃	109	57
160	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	cyklopentyl/CH ₃	olej	68
161	1-CH ₃ -3-fenylyl-pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CF ₃ /CH ₃	olej	69
162	1-CH ₃ -3-fenylyl-pyrazol-5-yloxy	fenylyl/CH ₃	142	70
163	1-CH ₃ -3-fenylyl-pyrazol-5-yloxy	fenylyl/C ₂ H ₅	115	51
164	1-CH ₃ -3- <i>tert</i> -C ₆ H ₅ -pyrazol-5-yloxy	4-F-fenylyl/CH ₃	olej	75
165	1-CH ₃ -3-nC ₃ H ₇ -pyrazol-5-yloxy	4-F-fenylyl/CH ₃	olej	79
166	1,3,4-(CH ₃) ₃ -pyrazol-5-yloxy	4-F-fenylyl/CH ₃	116	40
167	1,3,4-(CH ₃) ₃ -pyrazol-5-yloxy	4-F-fenylyl/C ₂ H ₅	olej	41
168	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₃ /C ₂ H ₅	81	32
169	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₂ CH=CH ₂ /fenylyl	77	42

Príklady 170 až 175

Analogickými spôsobmi so spôsobom opísaným v príklade 60 sa pripravili uvedením zlúčenín všeobecného vzorca $H_2NNR^7R^8$ do reakcie so zlúčeninami všeobecného vzorca (VI) ďalšie zlúčeniny všeobecného vzorca (I), v ktorom R^2 znamená atóm vodíka. Podrobnosti sú uvedené v tabuľke IX.

Tabuľka IX



Pr. č.	R	R^7/R^8	t. t. (°C)	Výťažok (%)
170	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	H/ f-enyl	151	48
171	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	CH ₃ /CH ₃	101	18
172	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	H/CH ₃ CF ₃	146	42
173	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	H/3-F-phenyl	141	46
174	1-CH ₃ -3-f-phenyl-pyrazol-5-yloxy	CH ₃ /CH ₃	72	20
175	1-CH ₃ -3-f-phenyl-pyrazol-5-yloxy	H/c-C ₆ H ₉	110	5

Príklad 176

Príprava N-(4-fluórfenyl)-2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5-yloxy)-4-metyl-6-pyridínkarboxamidu

a) Príprava 6-amino-2-brom-4-metylpyridínu

Do roztoku 50 g 2-metyl-2-chlórmetoxyiránu v 23 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej pri teplote ľadového kúpeľa sa pridal roztok 27,4 g kyanidu sodného v 23 ml kyseliny chlorovodíkovej. Reakčná zmes sa miešala 10 hodín pri uvedenej teplote, potom sa zahriala na 40 °C a pridal sa roztok 33,8 g kyanidu draselného v 50 ml vody. Výsledná zmes sa zahriala na 50 °C a 4 hodiny sa miešala. Po ochladení roztoku sa neutralizovala a tri razy extrahovala, vždy 150 ml etylacetátu. Zlúčené organické vrstvy sa sušili pri použití bezvodého síranu horečnatého. Odstránením rozpúšťadla sa získalo 56,4 g (96 %) 1,3-dikyano-2-metyl-2-hydroxypropánu. Tento surový produkt bol dosť čistý, aby sa dal priamo použiť.

Do 33 % roztoku bromovodíka v bezvodovej kyseline octovej sa pri teplote ľadového kúpeľa pridalo 56,4 g 1,3-dikyano-2-metyl-2-hydroxypropánu. Reakčná zmes sa následne miešala 3 dni pri teplote okolia. Rozpúšťadlo sa odstránilo vo vákuu a pH hodnota zvyškového oleja sa upravila na 12 použitím 10 molárneho vodného roztoku hydroxidu sodného. Tento alkalický roztok sa tri razy extrahoval 100 ml etylacetátu. Zlúčené organické vrstvy sa sušili na sírane horečnatom a rozpúšťadlo sa odstránilo vo vákuu, pričom sa získalo 56 g (66 %) 6-amino-2-brom-metylpyridínu vo forme bezfarebnej pevnej látky s teplotou topenia 99 °C.

Elementárna analýza: C vypočítané: 38,5
zistené: 38,3
H vypočítané: 3,8
zistené: 3,6
N vypočítané: 15,0
zistené: 14,7

b) Príprava 2-brom-6-chlór-4-metylpyridínu

Roztok 56 g 6-amino-2-brom-4-metylpyridínu v 500 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej sa ochladil na -50 °C a nasýtil plyným HCl, ktorý sa zaviedol do roztoku plynovým vstupom. Za kontinuálneho chladenia sa pomaly pridal roztok 25 g dusičnanu sodného v 60 ml vody. Reakčná zmes sa miešala ďalšie dve hodiny pri teplote -50 °C. Zmes nechala zahriať na teplotu okolia a upravila sa alkalicita pomocou 50 % vodného roztoku hydroxidu sodného.

Vodná fáza sa extrahovala tri razy 200 ml dichlórmetánu. Zlúčené fázy sa sušili chloridom vápenatým a po odstránení rozpúšťadla vo vákuu sa získalo 22,5 g (40 %) 2-brom-6-chlór-4-metylpyridínu vo forme svetle hnedej pevnej látky s teplotou topenia 76 °C.

Elementárna analýza (%) C: vypočítané: 34,9
zistené: 34,6
H vypočítané: 2,4
zistené: 2,2
N vypočítané: 6,6
zistené: 6,9

c) Príprava 2-chlór-6-kyano-4-metylpyridínu

Do roztoku 20,7 g 2-brom-6-chlór-4-metylpyridínu v 100 ml bezvodého N,N-dimetylformamidu sa pridalo 9,9 g kyanidu meďnatého. Uvedená reakčná zmes sa zahrievala pod spätným chladičom na teplotu varu 7 hodín. Po ochladení sa uvedená zmes prefiltrovala cez silikagéllovú kolónu s 500 ml etylacetátu. Získaný roztok sa prepláchol nasýteným vodným roztokom chloridu sodného. Po odstránení rozpúšťadla vo vákuu a vyčistení zvyšku na silikagéli v chromatografickej kolóne pri použití hexánu a etylacetátu (1/1) sa získalo 7,6 g (54 %) titulnej zlúčeniny vo forme bielej pevnej látky s teplotou topenia 133 °C.

Elementárna analýza: C vypočítané: 51,5
zistené: 50,9
H vypočítané: 3,6
zistené: 3,5
N vypočítané: 19,9
zistené: 19,7

d) Príprava 2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5-yloxy)-6-kyano-4-metylpyridínu

7,6 g 2-brom-6-kyano-4-metylpyridínu, 9 g 1-metyl-3-trifluórmetyl-5-hydroxypyrazolu a 9,7 g uhlíčitanu draselného sa zmiešalo v 30 ml N,N-dimetylformamidu a zahrievalo na teplotu varu pod spätným chladičom 5 hodín. Po ochladení sa uvedená reakčná zmes vliala do 300 ml vody a vodná vrstva sa tri razy extrahovala 100 ml etylacetátom. Zlúčené extrakty sa sušili bezvodým síranom horečnatým a rozpúšťadlo sa odstránilo vo vákuu. Čistením na silikagéli v chromatografickej kolóne pri použití hexánu a etylacetátu (7/3) sa získalo 8,1 g (50 %) titulnej zlúčeniny vo forme svetlohnedej látky s teplotou topenia 88 °C.

Elementárna analýza (%) C: vypočítané: 1,1
zistené: 5 1,0
H vypočítané: 3,2
zistené: 3,0
N vypočítané: 19,8
zistené: 19,7

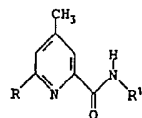
e) Príprava 2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5-yloxy)-4-metylpyridín-6-karboxylovej kyseliny

100 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej sa zmiešalo s 7,6 g 2-(1'-metyl-3'-trifluórmetylpyrazol-5-yloxy)-6-kyano-4-metylpyridínu a zahrievalo na teplotu varu pod spätným chladičom 6 hodín. Po ochladení sa vodná reakčná zmes extrahovala tri razy 100 ml dichlórmetánu. Zlúčené extrakty sa sušili bezvodým chloridom vápenatým. Odstránením rozpúšťadla vo vákuu sa získalo 6,3 g (77 %) titulnej zlúčeniny s teplotou topenia 168 °C.

Elementárna analýza (%) C: vypočítané: 47,8
zistené: 47,6
H vypočítané: 3,3
zistené: 3,3
N vypočítané: 14,0
zistené: 14,2

Získaný produkt (c) sa následne previedol na konečný produkt postupom opísaným v príklade 60. Podrobnosti týkajúce sa uvedeného konečného produktu a ďalšie zlúčeniny pripravené analogickým spôsobom sú uvedené v tabuľke X.

Tabuľka X



Pr. č.	R	R ¹	t. t. (°C)	Výťažok (%)
176	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	4-F. fenyl	154	56
177	1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-5-yloxy	cyklopropyl	110	33

Výsledky elementárnej analýzy pre uvádzané zlúčeniny sú uvedené v nasledujúcej tabuľke XI.

Tabuľka XI
Elementárna analýza

Pr. č.	% C		% H		% N	
č.	vypoč.	zistené	vypoč.	zistené	vypoč.	zistené
1	57,5	57,6	3,2	3,4	11,2	11,2
2	62,0	62,1	3,9	4,1	12,0	12,1
3	57,5	57,3	3,2	3,5	11,2	11,1
4	40,3	40,6	2,5	2,8	11,7	11,6
5	64,1	64,0	6,6	6,4	8,3	8,3
6	55,0	54,5	4,6	5,0	14,3	14,1
7	62,1	62,2	5,9	5,8	9,1	9,1
8	53,6	53,6	2,6	2,9	10,4	10,4
9	72,9	72,5	5,7	5,4	6,1	5,8
10	62,6	62,2	4,6	4,5	17,2	17,2
11	66,3	66,1	5,2	5,2	18,2	17,9
12	62,6	62,3	4,6	4,7	17,2	16,8
13	49,7	50,0	4,2	4,0	17,8	17,7
14	63,8	64,0	7,0	6,9	18,6	18,4
15	70,0	69,7	6,7	6,7	18,6	18,5
16	62,7	62,6	6,7	6,9	18,8	18,9
17	61,3	61,2	4,9	4,5	15,1	15,0
18	67,8	67,7	6,0	6,0	16,7	16,5
19	52,6	53,1	5,0	5,4	16,4	16,0
20	60,3	60,3	4,5	4,6	15,6	15,6
21	51,2	51,0	4,6	4,9	17,0	16,6
22	67,1	66,6	5,6	5,5	17,4	16,9
23	62,9	62,9	6,3	6,4	19,6	19,4
24	63,5	63,6	5,0	5,0	16,5	16,3
25	62,5	62,4	7,0	7,1	19,4	19,1
26	61,3	61,3	6,6	6,6	20,4	19,8
27	64,0	63,8	6,7	6,6	18,6	18,2
28	64,4	64,4	5,4	5,4	15,8	15,8
29	61,3	61,4	4,9	4,8	15,0	15,0
30	67,8	67,9	6,0	6,1	16,7	16,6
31	64,0	63,7	6,7	6,6	18,6	18,5
32	63,6	63,0	7,3	7,2	18,5	18,6
33	62,5	62,2	7,0	6,6	19,4	18,9
34	52,6	53,0	5,0	5,6	16,4	16,7
35	64,9	64,8	7,0	7,1	17,8	17,5
36	64,9	64,9	7,0	6,9	17,8	17,6
37	64,8	64,4	4,9	4,8	15,9	15,5
38	69,2	69,7	6,6	6,7	15,4	15,4
39	68,4	68,4	6,6	6,3	15,9	15,9
40	69,2	68,9	6,6	6,2	15,4	15,3
41	61,7	62,0	4,7	4,9	26,1	26,5
42	49,3	49,0	2,6	2,6	20,9	20,8
43	69,6	70,0	4,4	4,5	20,3	20,3
44	61,8	62,3	3,6	3,3	18,0	18,1
45	64,4	64,0	5,8	5,6	23,1	23,2
46	65,6	65,5	6,3	6,2	21,9	21,9
47	69,6	69,4	4,4	4,4	20,3	20,0
48	74,5	74,2	4,2	4,2	16,6	16,4
49	58,2	58,2	2,7	2,8	17,0	16,7
50	70,2	70,3	5,0	4,9	19,0	19,3

Tabuľka XI - pokračovanie

Pr. č.	% C		% H		% N	
č.	vypoč.	zistené	vypoč.	zistené	vypoč.	zistené
51	63,2	63,0	5,3	5,6	25,5	25,4
52	51,1	50,9	3,2	3,6	19,8	19,4
53	56,6	56,1	4,7	4,4	18,0	17,8
54	46,0	46,2	2,8	2,7	14,6	14,6
55	65,1	64,7	4,5	5,0	14,2	14,4
56	65,1	64,7	4,4	4,6	14,2	13,9
57	66,0	66,0	4,9	4,9	13,6	13,6
58	61,1	61,0	6,2	6,2	15,3	15,4
59	48,0	47,6	3,4	3,2	14,0	13,8
60	53,7	53,4	3,2	3,0	14,7	14,8
61	76,3	76,0	5,1	5,2	11,8	11,7
62	56,4	56,2	3,6	3,9	15,5	15,6
63	53,7	54,0	3,2	3,4	14,7	14,8
64	51,5	52,0	4,0	4,2	17,2	17,1
65	42,4	42,8	2,7	2,9	15,2	15,3
66	51,3	50,9	2,8	2,9	14,1	14,0
67	51,2	50,8	4,6	4,7	17,1	17,0
68	51,2	51,0	4,6	4,8	17,1	17,2
69	52,6	52,6	5,0	5,1	16,4	16,2
70	52,6	52,7	5,0	5,1	16,4	16,3
71	44,8	44,8	3,5	3,5	16,1	15,8
72	48,1	47,2	3,1	3,3	21,5	21,0
73	54,2	54,0	4,8	4,8	15,8	15,6
74	48,8	48,8	4,4	4,3	16,3	16,1
75	54,5	54,1	4,3	4,3	15,9	15,2
76	48,1	48,1	3,7	3,7	18,7	18,5
77	44,1	43,9	3,0	3,3	13,8	13,6
78	51,9	51,8	3,4	3,5	17,3	17,1
79	48,7	48,9	4,2	4,1	17,8	17,8
80	66,4	66,8	4,9	4,6	15,1	14,0
81	65,0	64,8	4,0	4,1	13,8	13,7
82	68,3	68,3	5,4	5,3	16,8	16,4
83	52,6	52,6	5,0	5,1	16,4	16,2
84	53,9	53,5	5,4	5,4	15,7	15,1
85	51,3	51,2	2,8	2,9	14,1	13,9
86	49,1	49,4	5,0	5,0	16,3	16,6
87	53,9	54,1	5,4	5,4	15,7	15,5
88	56,9	57,3	5,4	5,5	15,7	15,8
89	67,5	67,7	6,3	6,4	16,0	15,9
90	67,8	67,9	6,0	6,1	16,7	16,6
91	57,4	57,3	4,0	4,0	14,9	15,0
92	65,2	65,4	5,7	5,8	15,2	15,4
93	64,4	64,8	5,4	5,8	15,8	15,9
94	63,5	63,2	5,0	5,1	16,3	16,3
95	62,9	62,7	6,3	6,1	19,6	19,5
96	62,6	62,8	4,6	4,7	17,2	17,1
97	54,8	54,8	3,6	3,9	14,2	13,9
98	57,4	57,4	4,0	4,2	14,9	14,7
99	52,9	52,9	4,4	4,9	16,5	16,1
100	53,9	53,7	5,4	5,1	15,7	15,6
101	52,9	52,5	4,4	5,0	16,5	16,4
102	54,2	54,2	4,8	4,7	15,8	15,8
103	52,9	52,6	4,4	4,4	16,5	16,3
104	52,9	52,8	4,4	4,3	16,5	16,5
105	64,9	64,5	7,0	7,2	17,8	17,6
106	64,7	64,6	7,4	7,6	17,8	17,6
107	63,8	63,8	7,0	6,7	18,6	18,4
108	68,5	68,9	6,3	6,3	16,0	16,4
109	62,2	61,8	5,2	5,1	14,5	14,4
110	49,7	49,4	4,2	4,1	17,8	17,3
111	52,3	52,7	5,0	5,1	16,3	16,3
112	51,0	51,0	3,6	4,2	15,9	16,0
113	56,5	56,2	5,5	5,4	14,6	14,5
114	69,8	69,6	6,9	6,8	14,8	14,7
115	62,5	62,1	4,6	4,4	17,2	17,1
116	51,5	51,4	4,0	4,1	17,2	17,0
117	61,8	61,9	5,9	5,9	20,6	20,7
118	59,3	59,1	4,1	4,0	16,3	16,0
119	68,0	68,3	4,4	4,6	14,4	14,3
120	68,0	68,0	4,4	4,5	14,4	14,4
121	61,7	61,5	5,9	5,9	20,6	20,4
122	62,5	62,0	7,0	7,2	19,4	19,3

karylovú skupinu alebo najviac jedna zo skupín R^1 a R^2 môže ďalej reprezentovať hydroxyskupinu alebo prípadne substituovanú alkoxyskupinu, alkenyloxyskupinu, alkinylloxyskupinu, alkylkarbonylovú skupinu, aminoskupinu, mono- alebo dialkylaminoskupinu, alkoxykarbonylamínoskupinu, arylaminoskupinu, arylalkylaminoskupinu alebo dialkylkarbamoylovú skupinu alebo spoločne znamenajú alkylénový reťazec, ktorý je prípadne prerušený atómom kyslíka alebo síry alebo skupinou $-NR-$, v ktorej R znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu;

R^3 alebo každý R^3 nezávisle znamenajú atóm halogénu alebo alkylovú skupinu, alkoxyskupinu, alkyltioskupinu, dialkylaminoskupinu alebo halogénalkylovú skupinu;

R^4 znamená atóm vodíka alebo atóm halogénu, prípadne substituovanú alkylovú skupinu, alkenylovú skupinu, alkinyllovú skupinu, cykloalkylovú skupinu, cykloalkylalkylovú skupinu, aryllovú skupinu, aralkylovú skupinu, alkarylovú skupinu, alkoxyskupinu, dialkylkarbamoylovú skupinu, acylovú skupinu alebo kyanovú skupinu a

R^5 a R^6 každý nezávisle znamená atóm vodíka alebo atóm halogénu, prípadne substituovanú alkylovú skupinu, alkenylovú skupinu, alkinyllovú skupinu, cykloalkylovú skupinu, cykloalkylalkylovú skupinu, aryllovú skupinu, aralkylovú skupinu, alkarylovú skupinu, alkoxyskupinu, aminoskupinu, mono- alebo dialkylaminoskupinu, alkoxykarbonylamínoskupinu, arylaminoskupinu, dialkylkarbamoylovú skupinu a

n znamená 0, 1, 2 alebo 3;

Pričom akákoľvek alkylová, alkenylová a alkinyllová časť akéhokoľvek zo substituentov R^1 až R^6 obsahuje až 10 atómov uhlíka, akákoľvek cykloalkylová časť akéhokoľvek substituentu R^1 až R^6 obsahuje 3 až 8 atómov uhlíka, akýkoľvek alkylénový reťazec, prípadne prerušený atómom kyslíka alebo síry alebo skupinou $-NR-$, v ktorej R znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu, obsahuje 2 až 6 členov reťazca a akákoľvek aryllová časť akéhokoľvek substituentu R^1 až R^6 obsahuje 6 alebo 10 atómov uhlíka a i každá prípadne substituovaná skupina je nezávisle substituovaná jedným alebo viacerými halogénovými atómami alebo nitroskupinou, kyanoskupinou, alkylovou skupinou s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkylovou skupinou s 1 až 6 atómami uhlíka, alkoxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka, halogénalkoxyskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka, prípadne substituovanou aminoskupinou, formylovou skupinou, alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 6 atómami uhlíka, karboxylovou alebo fenylovou skupinou.

2. Pyrazolyloxypikolinamidové deriváty podľa nároku 1, kde Z znamená atóm kyslíka.

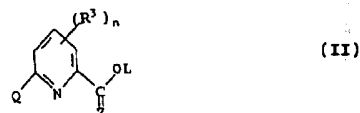
3. Pyrazolyloxypikolinamidové deriváty podľa niektorého z nárokov 1 až 2, kde R^1 a R^2 nezávisle znamenajú atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka, alkinyllovú skupinu s 2 až 8 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, alkylovú skupinu s 1 až 8 atómami uhlíka substituovanú cykloalkylovou skupinou s 3 až 6 atómami uhlíka, alkoxyskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, fenylovú skupinu, naftylovú skupinu, fenylom substituovanú alkylovú skupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkylaminoskupinu s 1 až 8 atómami uhlíka, dialkylaminoskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka v každej alkylovej časti alebo fenylaminoskupinu, pričom každá skupina je prípadne substituovaná jedným alebo viacerými halogénovými atómami alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxyskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, alkylaminoskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, dialkylaminoskupinou, v ktorej má každý alkylový zvyšok 1 až 4 atómy uhlíka, kyanoskupinou alebo fenylaminoskupinou, alebo R^1 a R^2 spo-

ločne znamenajú alkylénový reťazec s 2 až 6 atómami uhlíka, pričom platí, že iba jeden z R^1 alebo R^2 znamenajú prípadne substituovanú alkoxyskupinu s 1 až 6 atómami uhlíka, alkylaminoskupinu s 1 až 8 atómami uhlíka, dialkylaminoskupinu, v ktorej každý alkylový zvyšok obsahuje 1 až 6 atómov uhlíka alebo fenylaminoskupinu.

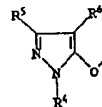
4. Pyrazolyloxypikolinamidové deriváty podľa niektorého z nárokov 1 až 3, kde R^3 znamená metylovú skupinu, metoxyskupinu, metyltioskupinu alebo dimetylaminoskupinu.

5. Pyrazolyloxypikolinamidové deriváty podľa niektorého z nárokov 1 až 4, kde R^4 znamená atóm vodíka, kyanoskupinu alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, acylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkenylovú skupinu s 2 až 4 atómami uhlíka, fenylovú skupinu alebo naftylovú skupinu a R^5 a R^6 každý nezávisle znamená atóm vodíka alebo alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, alkenylovú skupinu s 2 až 4 atómami uhlíka, fenylovú skupinu alebo naftylovú skupinu, pričom každá skupina môže byť prípadne substituovaná jedným alebo viacerými halogénovými atómami alebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, halogénalkylovou skupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxyskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, alkylaminoskupinou s 1 až 4 atómami uhlíka, dialkylaminoskupinou, v ktorej každý alkylový zvyšok obsahuje 1 až 4 atómy uhlíka alebo fenylaminoskupinami.

6. Spôsob prípravy pyrazolyloxypikolinamidových derivátov všeobecného vzorca (I) podľa niektorého z nárokov 1 až 5, vyznačujúci sa tým, že zahŕňa reakciu zlúčenín všeobecného vzorca (II) alebo jeho aktívovaného derivátu,



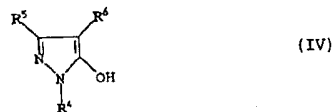
v ktorom R^3 a n sú definované rovnako ako v niektorom z predchádzajúcich nárokov, L znamená atóm vodíka alebo odštiepiteľnú skupinu zvolenú z množiny skladajúcej sa z atómov halogénu, alkoxyskupiny a imidazolej skupiny a Q znamená odštiepiteľnú skupinu alebo skupinu vzorca,



v ktorej sú substituenty definované rovnako ako v niektorom z predchádzajúcich nárokov so zlúčeninou všeobecného vzorca (III),



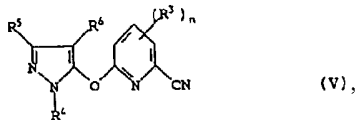
v ktorom sú substituenty definované rovnako ako v niektorom z predchádzajúcich nárokov a v prípade, že Q znamená odštiepiteľnú skupinu, nasleduje reakcia získaného produktu so zlúčeninou všeobecného vzorca (IV),



v ktorom sú substituenty definované rovnako ako v niektorom z predchádzajúcich nárokov, zatiaľ čo v prípade, že R^1 a/alebo R^2 znamenajú atóm vodíka, môže byť tento atóm vodíka nahradený ďalším substituentom pariacim do už u-

vedenej definície pre R^1 a/alebo R^2 reakciou s vhodným činidlom, napríklad s alkylačným činidlom.

7. Medziprodukt na prípravu pyrazolyloxypikolínamidových derivátov všeobecného vzorca (I) podľa niektorého z nárokov 1 až 5 majúci všeobecný vzorec (V),



v ktorom sú R^3 až R^6 a n definované rovnako ako v niektorom z nárokov 1 až 5.

8. Herbicídna kompozícia, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že obsahuje ako účinnú zložku pyrazolyloxypikolínamidový derivát podľa niektorého z nárokov 1 až 5 alebo pyrazolyloxykyanopyridínový derivát podľa nároku 7 v kombinácii s aspoň jedným nosičom, pričom v prípade, že kompozícia obsahuje aspoň dva nosiče, je aspoň jedným z nich povrchovo aktívne činidlo zvolené zo skupiny zahŕňajúcej sodné a vápenaté soli polyakrylových kyselín a ligín-sulfónových kyselín; kondenzačné produkty mastných kyselín alebo alifatických amínov alebo amidov obsahujúcich aspoň 12 atómov uhlíka v molekule a etylénoxidu a/alebo propylénoxidu; estery mastných kyselín a glycerolu, sorbitolu sacharózy alebo pentaerytritolu; ich kondenzáty s etylénoxidom a/alebo propylénoxidom; kondenzačné produkty mastných alkoholov alebo alkylfenolov s etylénoxidom a/alebo propylénoxidom; sulfáty alebo sulfonáty týchto kondenzačných produktov; soli alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, estery sulfónovej alebo sulfúrovej kyseliny obsahujúce aspoň 10 atómov uhlíka v molekule a polyméry etylénoxidu a kopolyméry etylénoxidu a propylénoxidu.

9. Spôsob potláčania rastu nežiaducich rastlín, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa potrebné miesto ošetrí pyrazolyloxypikolínamidovým derivátom podľa niektorého z nárokov 1 až 5 alebo pyrazolyloxykyanopyridínovým derivátom podľa nároku 7 alebo kompozíciou podľa nároku 8.

Koniec dokumentu
