

(19) **KG** (11) **453** (13) **C1**(51)⁷ **C07D 401/12, 213/84, 409/14;
A01N 43/40, 43/56**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО ПО НАУКЕ И
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ ПРИ
ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к предварительному патенту Кыргызской Республики

(21) 980059.1

(22) 28.05.1998

(31) 08/866, 772

(32) 30.05.1997

(33) US

(46) 02.04.2001, Бюл. №3

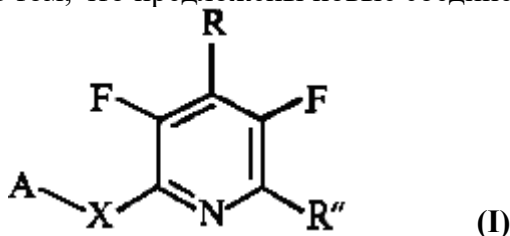
(71)(73) Америкам Цианамид Компани (US)

(72) Томас Майер, Штефан Шайблих, Хельмут Зигфрид Бальтрушат (DE)

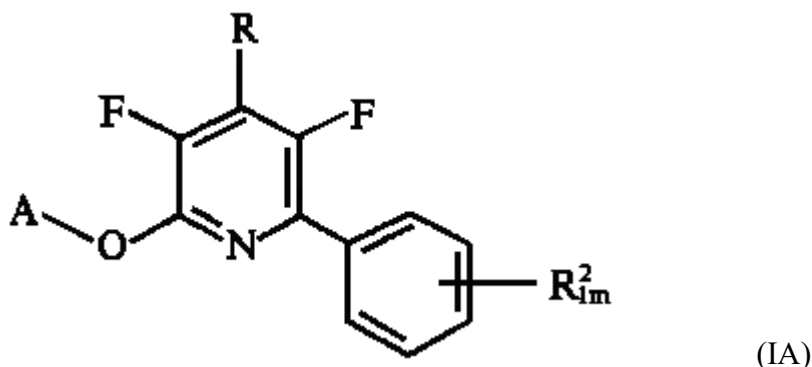
(56) EP 0820996 A1, C07D 213/84, 401/12, 409/14; A01N 43/40, 43/56, 1998

(54) **Гербицидные 3,5 - дифторпиридины, способ их получения (варианты), промежуточные соединения, гербицидная композиция**

(57) Изобретение относится к новым тризамещенным 3,5-дифторпиридинам, получению таких соединений, гербицидным композициям, содержащим эти соединения, и к способу борьбы с нежелательным ростом растений с использованием этих соединений. Сущность изобретения заключается в том, что предложены новые соединения формулы I:



в которых R, A, R'' и X имеют те определенные значения, при которых они демонстрируют высокую гербицидную активность против широкого спектра сорных растений. Представлено предпочтительное соединение формулы IA,



а также новые способы получения 2,6-замещенного пиридина из соответствующего пиридинового производного реакцией нуклеофильного замещения, его производное, а также гербицидную композицию, включающую эффективное количество соединения общей формулы I. 5 с. и 4 з.п. ф-лы, 5 табл., 39 пр.

Это изобретение относится к некоторым новым тризамещенным 3,5-дифторпиридинам, получению таких соединений, гербицидным композициям, содержащим эти соединения, и к способу борьбы с нежелательным ростом растений с использованием этих соединений.

Пиридины и их производные широко применяются в фармацевтической области, а также в сельском хозяйстве (как гербициды, фунгициды, акарициды, антигельминтные препараты, репелленты для птиц) как реагенты, промежуточные соединения и химикаты для полимерной и текстильной промышленности.

Широкая общая формула международной патентной заявки WO 96/06096 охватывает фторированные 2-азилил-3-арилоксипиридины. 2-арил-5-арилокси-пиридины раскрыты в EP 0723960. Однако в этом документе не упоминаются 3,5-дифторпиридины.

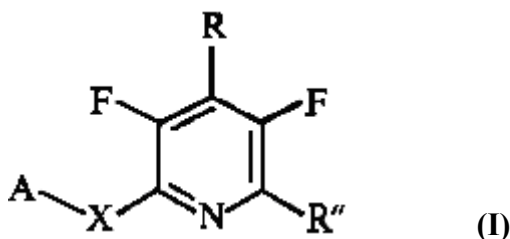
В EP 0820996 описаны гербицидные цианопроизводные пиридина, отличающиеся от заявленных структурой и свойствами, а также не обладающие достаточной селективностью и биodeградируемостью.

Хотя многие подобные известные соединения проявляют активность против различных сорняков, они не являются абсолютно приемлемыми из-за их низкой избирательности или устойчивости в почве.

Соединения, соответствующие настоящему изобретению, сочетают высокую гербицидную активность с необходимой избирательностью и повышенной способностью к разложению в почве.

Обнаружено, что 2-арилокси-6-арил-3,5-дифторпиридины проявляют в низких дозах высокую гербицидную активность в сочетании с более высокой избирательностью по отношению к сорнякам, произрастающим в сельскохозяйственных культурах, по сравнению с раскрытыми в вышеупомянутых документах.

Соответственно, настоящее изобретение предлагает новые соединения общей формулы



в которой

A представляет собой необязательно замещенную арильную группу или необязательно замещенную 5- или 6-членную азотсодержащую гетероароматическую группу или дифторбензодиоксилильную группу;

R" представляет необязательно замещенную фенильную или тиенильную группу; **R** представляет атом галогена или необязательно замещенную алкильную, алкенильную, алкинильную, алкокси, алкоксиалкильную, алкилтио, алкиламино, диалкиламино, алкилсульфинильную, алкилсульфонильную группу или нитро, гидроксильную, аминную, галогеналкильную, галогеналкокси, галогеналкилтио или SF₅ группу, и

X представляет атом кислорода или серы.

Новые соединения демонстрируют высокую избирательную гербицидную активность в некоторых сельскохозяйственных культурах, таких как кукуруза и рис и улучшенную почвенную деградируемость.

Другим объектом изобретения являются способы подавления роста нежелательных растений путем контактирования упомянутых растений с гербицидно эффективным количеством новых соединений.

Другим объектом изобретения являются селективные гербицидные композиции, содержащие новые соединения в качестве активных ингредиентов.

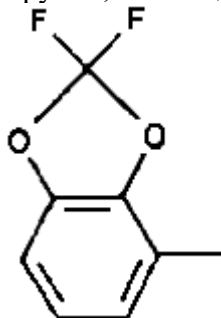
Другим объектом изобретения являются новые способы получения новых соединений.

Эти и другие объекты, и признаки изобретения станут более очевидными из описания, приведенного ниже.

Было обнаружено, что новые соединения формулы I, в которой R, A, R" и X имеют значения, приведенные выше для формулы I, демонстрируют высокую гербицидную активность против широкого спектра сорных растений.

Арильная группа в качестве заместителя или составной части других заместителей или в определении A, является подходящим образом необязательно замещенной фенильной группой.

В рамках определения A 5- или 6-членная гетероарильная группа включает необязательно замещенные 5- или 6-членные гетероциклы, содержащие один или более атомов азота и/или кислорода, и/или серы, предпочтительно от 1 до 3 атомов азота. Примерами таких групп являются пиразолильная, имидазолильная, триазолильная, тетразолильная, пиридинильная, пиримидиновая, пиридазинильная, изоксазолильная, изотиазолильная и триазинильная группы. При определении A "арил" также включает бициклические системы, состоящие из бензольного кольца, сконденсированного с 5- или 6-членным гетероциклическим кольцом, таким как определено выше, и, в свою очередь, 5- или 6-членный гетероцикл может быть сконденсирован с бензольным кольцом. Другим предпочтительным воплощением A является дифторбензодиоксилильная группа, имеющая формулу



A предпочтительно представляет собой фенильную, пиридинильную или пиразолильную группы, замещенные одинаковыми или разными заместителями, выбранными из атомов галогенов, алкильных групп, алкокси групп, циано групп, галогеналкильных групп, галогеналкокси групп, алкилтио групп, галогеналкилтио групп и SF₅ группы, особенно когда A имеет заместитель в метоположении относительно места присоединения. Наиболее предпочтительно, когда A в метоположении замещен атомом фтора или хлора, или трифторметильной, трифторметоксильной или дифторметоксильной группой.

R" предпочтительно представляет собой фенильную или тиенильную группу, замещенную одним или более одинаковыми или разными заместителями, выбранными из атомов галогена, алкильных групп, алкокси групп, циано групп, галогеналкильных групп, галогеналкокси групп, алкилтио групп, галогеналкилтио групп, алкилсульфонильных и SF₅ групп, в частности если R" представляет собой фенильную группу, то она имеет заместитель в пара-положении относительно места присоединения. Наиболее предпочтительными являются такие, в которых R" представляет собой фенильную группу, замещенную в параположении атомом фтора или хлора, или трифторметильной, трифторметоксильной или дифторметоксильной группой.

Обычно, если любой из вышеперечисленных фрагментов включает алкильную, алкенильную или алкинильную группу, то такие группы, если не оговорено особо, могут быть линейными или разветвленными, и могут содержать от 1 до 6, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода. Примерами таких групп являются метильная, этильная, пропильная, винильная, аллильная, пропаргильная, изопропильная, бутильная, изобутильная и третбутильная группы. Удобно, чтобы алкильная часть галогеналкильной, галогеналкоксильной, галогеналкилтио, алкилтио или алкоксильной групп содержала от 1 до 4 атомов углерода, предпочтительно 1 или 2 атома углерода. Число углеродных атомов в алкоксиалкильной, алкоксиалкоксильной или диалкоксиалкильной группах достигает 6, предпочтительно до 4, например, метоксиметил, метоксиметокси, метоксиэтил, этоксиметил, этоксиэтокси, диметоксиметил.

Термин "галоген" означает атом фтора, хлора, брома или йода, предпочтительно фтор, хлор или бром. Галогеналкильные фрагменты любых групп в пределах определений, используемых здесь, и сами по себе могут содержать один или несколько атомов галогена. Галогеналкил, галогеналкокси и галогеналкилтио представляют собой предпочтительно моно-, ди- три- или перфторалкильную, алкоксильную и алкилтиольную, особенно, трифторметильную, пентафторэтильную, трифторметоксильную, дифторметоксильную, дифторметилтио, трифторметилтио или 2,2,2-трифторэтоксильную группы.

Когда указано, что любые группы необязательно замещены, замещающие группы, которые необязательно присутствуют, могут быть любыми из групп, обычно используемых в модификации и/или разработке пестицидных соединений и, особенно заместителями, которые поддерживают или повышают гербицидную активность, связанную с соединениями настоящего изобретения, или влияют на устойчивость действия, проникновение в почву или в растение, либо на любое другое желательное свойство таких гербицидных соединений.

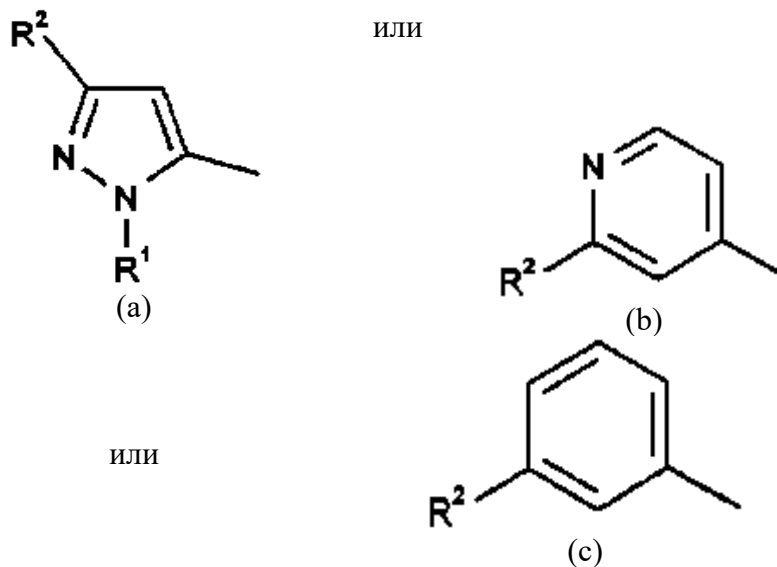
В каждой части молекул может присутствовать один или несколько одинаковых или различных заместителей. В отношении фрагментов, определенных выше как включающие необязательно замещенную алкильную группу, включая алкильные части галогеналкильной, алкоксильной, алкилтио, галогеналкоксильной, алкиламино и диалкиламино групп, специфические примеры таких заместителей включают фенил, атомы галогенов, нитро, циано, гидроксильную, C₁₋₄ алкоксильную, C₁₋₄ галогеналкоксильную и C₁₋₄ алкоксикарбонильную группы.

В отношении фрагментов, определенных выше, как включающие необязательно замещенную арильную или гетероарильную группы, необязательные заместители включают галоген, особенно атомы фтора, хлора или брома, а также нитро, циано, amino, гидроксильную, фенокси, C₁₋₄ алкильную, C₁₋₄ алкоксильную, C₁₋₄ галогеналкильную, C₁₋₄ галогеналкенильную, C₁₋₄ галогеналкоксильную, C₁₋₄ галогеналкилтио, C₁₋₄ алкилсульфонильную и галогенсульфонильную группы, такие как SF₅. В случае фенильных групп можно использовать от 1 до 5 заместителей, в случае тиенильных групп удобно использовать от 1 до 3 заместителей, причем предпочтительно 1 или 2 заместителя.

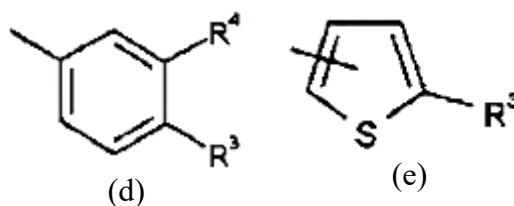
Типичные галогеналкильные, галогеналкоксильные и галогеналкилтиольные

группы представлены трифторметильной, пентафторэтильной, трифторметоксильной, дифторметоксильной, 2,2,2-трифторэтоксильной и трифторметилтио группами.

В формуле IA предпочтительно представляет группу формулы a, b или c:

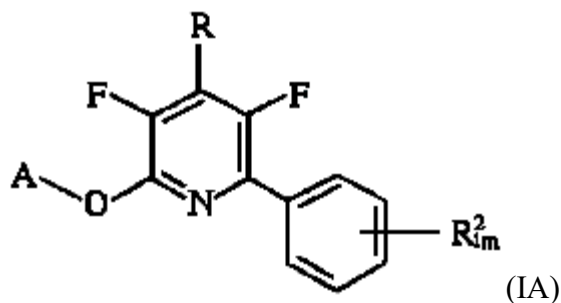


где R¹ представляет C₁₋₃ алкил, а R² представляет C₁₋₄ алкил, C₁₋₄ галогеналкил, атом галогена, циано, C₁₋₄ галогеналкоксильную или C₁₋₄ галогеналкилтио группы; в то время как R² '1 предпочтительно представляет группу формулы d или e:



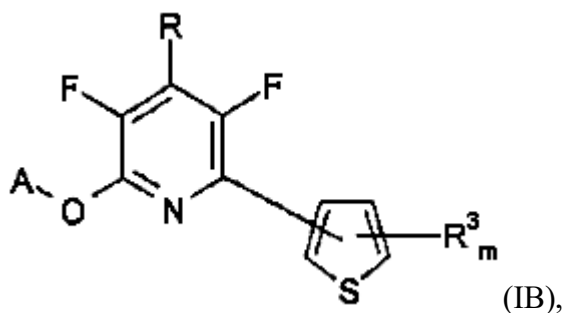
где R³ представляет C₁₋₄ алкил, C₁₋₃ галогеналкил, атом галогена, циано, C₁₋₃ галогеналкоксильную или C₁₋₃ галогеналкилтио группы, а R₄ представляет водород, галоген или C₁₋₃ алкил. Предпочтительными являются такие соединения формулы 1, в которых тиенильная группа (e) присоединена к остатку 3,5-дифторпиридина в положении 2 относительно атома серы.

Особенно предпочтительными являются соединения формул IA и IB



где A представляет 3-трифторметилфенил, 2-хлоропирид-4-ил, 2-трифтор-метилпирид-4-ил, 2-дифторметокси-пирид-4-ил или 1-метил-3-трифтор-метилпиразол-5-ил, R имеет значения, приведенные выше, R³ каждый независимо представляет атом водорода или атом фтора; один или два из них, кроме того, хлор или бром, либо трифторметильную,

трифторметоксильную или циано группу, один из них также может являться C_{1-4} -алкильной группой, особенно третбутильной, а m равно 0 или целому числу от 1 до 5, предпочтительно 1 или 2;



где А представляет 3-трифторметил-фенил, 2-хлорпирид-4-ил, 2-трифтор-метилпирид-4-ил, 2-дифторметокси-пирид-4-ил или 1-метил-3-трифтор-метилпиразол-5-ил, R имеет значения, данные выше, R^3 каждый независимо представляет атом водорода или атом фтора, один или два из них, кроме того, атом хлора или брома или трифторметильную, трифторметоксильную или циано группу, один из них также может являться C_{1-4} -алкильной группой, особенно третбутильной, а m равно 0 или целому числу от 1 до 3, предпочтительно 1.

Тиенильная группа может быть присоединена в положении 2 или 3 по отношению к атому серы. Предпочтительны 2-тиенильные группы.

Подходящим является случай, когда R представляет атом галогена или необязательно замещенную алкильную или алкоксильную группу.

Предпочтительно R представляет необязательно замещенную C_{1-6} алкильную группу или C_{1-6} алкоксильную группу, которая является незамещенной или замещенной одной или несколькими группами, независимо выбранными из атомов галогенов.

В частности, R обозначает атом фтора или хлора или метальную, этильную или метоксильную группу.

Изобретение поясняется в примерах с помощью следующих конкретных соединений:

3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,

3,5-дифтор-4-метил-2-(3'-трифторметалфенокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,

3,5-дифтор-4-этил-2-(3'-трифторметилфенокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,

3,5-дифтор-4-этил-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,

6-(4'-хлорфенил)-3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3"-трифторметилпиразол-5"-илокси)пиридин,

6-(4'-хлорфенил)-3,5-дифтор-4-метил-2-(3"-трифторметилфенокси) пиридин,

2-(2'-хлорпирид-4'-илокси)-3,5-дифтор-4-метил-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,

3,5-дифтор-4-метил-2-(2'-трифторметилпирид-4'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,

3,5-дифтор-2-(2'- трифторметоксипирид-4'-илокси)-4-метил-6-(4"-трифторметилфенил) пиридин,

6-(5"-хлортиен-2"-ил)-3,5-дифтор-4-метил-2-(метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)пиридин,

2-(2'-хлорпирид-4'-илокси)-3,5-дифтор-4-метил-6-(3"-трифторметилфенил)пиридин,

3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(5"-
трифторметилтиен-2"-ил)пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-
фторфенил)пиридин,
3,5-дифтор-4-метокси-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-
трифторметилфенил)пиридин,
3,5-дифтор-4-этокси-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-
трифторметилфенил)пиридин,
3,5-дифтор-4-метокси-2-(3'-трифторметилфенокси)-6-(4"-
трифторметилфенил)пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-2-(2'-цианопирид-4'-илокси)-6-(4"-
трифторметилфенил)пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-цианопиразол-5'-илокси)-6-(4"-
трифторметилфенил)пиридин,
3,5-дифтор-2-(3'-дифторметоксифенокси)-4-метил-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-2-(3'-трифторметоксифенокси)-6-(4"-
трифторметилфенил)пиридин,
2-(3'-цианфенокси)-3,5-дифтор-4-метил-6-(4"-трифторметилфенил) пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-изопропилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-
трифторметилфенил)пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметоксипиразол-5'-илокси)-6-(4"-
трифторметилфенил)пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-2-(2'-(2",2",2"-трифторэтокси)пирид-4'-илокси)-6-(4"-
трифторметилфенил)пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-6-(4'-трифторметилфенил)-2-(3"-
трифторметилтиофенокси)пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-6-(4'-третбутилфенил)-2-(3"-трифторметилфенокси)пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-этил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-
трифторметилфенил)пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-6-(4'-изопропилфенил)-2-(3"-трифторметилфенокси)пиридин,
6-(4'-бромфенил)-3,5-дифтор-4-метил-2-(3"-трифторметилфенокси) пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметил-4'-фторпиразол-5'-илокси)-6-(4"-
трифторметилфенил) пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметил-4'-хлорпиразол-5'-илокси)-6-(4"-
трифторметилфенил) пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-
трифторметоксифенил)пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-
трифторметилтиофенил)пиридин,
3,5-дифтор-6-(4"-дифторметилтиофенил)-4-метил-2-(1"-метил-3"-
трифторметилпиразол-5"-илокси)пиридин,
3,5-дифтор-4-метил-6-(4'-этилфенил)-2-(1'-метил-3"-трифторметилпиразол-5"-
илокси)пиридин,
3,5-дифтор-6-(3',4'-дифторфенил)-4-метил-2-(1'-метил-3"-трифторметилпиразол-5"-
илокси)пиридин,
3,5-дифтор-6-(2',4'-дифторфенил)-4-метил-2-(1'-метил-3"-трифторметилпиразол-5"-
илокси)пиридин,
3,5-дифтор-4-хлор-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-
трифторметилфенил)пиридин,
3,5-дифтор-4-хлор-2-(3'-трифторметилфенокси)-6-(4"-трифторметилфенил)
пиридин,
3,5-дифтор-4-метилтио-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-

трифторметилфенил)пиридин, и

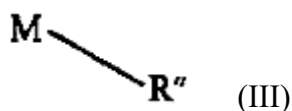
3,5-дифтор-4-метилтио-2-(3'-трифторметилфенокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин.

Эти соединения представляют собой масла, смолы или, преимущественно, твердые кристаллические вещества. Они превосходны благодаря своим ценным гербицидным свойствам. Например, они могут использоваться в сельском хозяйстве или смежных областях для борьбы с нежелательными растениями. Соединения общей формулы I изобретения обладают высокой гербицидной активностью в широком диапазоне концентраций и при низких дозах, и могут использоваться в сельском хозяйстве без каких-либо осложнений, особенно для избирательного подавления таких нежелательных растений, как *Alopecurus myosuroides*, *Echinochloa crus-galli*, *Setaria viridis*, *Galium aparine*, *Stellaria media*, *Veronica persica*, *Lamium purpureum*, *Viola arvensis*, *Abutilon theophrasti*, *Ipomoea purpurea* и *Amaranthus retroflexus* в результате применения до и после прорастивания, особенно в некоторых зерновых культурах, таких как кукуруза и рис. В соответствии с данным изобретением соединения могут быть получены с помощью общепринятых способов, особенно, таких как нижеследующие:

(A) Удобный способ получения соединений общей формулы I включает реакцию соединения формулы II:



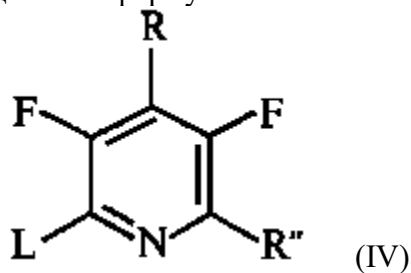
в которой A, R, X и n: имеют указанное значение, а L является удаляемой группой с соединением общей формулы III,



в которой R'' и m имеют вышеуказанное значение, а M представляет металл свободный или в составе комплекса, выбранный из группы, состоящей из Li, Mg, Zn, B, Sn, особенно, Li, MgHal или B(OH)₂, предпочтительно при условиях реакции перекрестного сочетания. Подходящими удаляемыми группами L являются, например, алкил- и арилсульфонильная, алкил- и арилсульфонилоксильная, нитро группа, галоген, особенно фтор, хлор и бром.

Реакция перекрестного сочетания может быть проведена, как правило, в присутствии комплекса переходного металла, как, например, описано в Tetrahedron 48 (1992) 8117 и Chem. Scr. 26 (1986) 305. Предпочтительными переходными металлами являются Pd или Ni. Соединения общей формулы III могут быть получены и выделены отдельно или могут быть получены *in situ*.

(B) альтернативно соединение формулы IV:



реагирует с соединением формулы V



где

A, B, R и X такие, как определены выше;

L представляет подходящую удаляемую группу; и M^1 представляет атом металла.

Реакции соответственно (А) и (В) могут проводиться в отсутствии или присутствии растворителя, который способствует или, по крайней мере, не препятствует протеканию реакции. Предпочтительны полярные, апротонные или протонные растворители, подходящими являются N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид, сульфолан, ацетонитрил, метилэтилкетон или эфир, такой как тетрагидрофуран или диоксан, или спирты, или вода, или их смеси. Реакцию проводят в интервале температур между температурой окружающей среды и температурой кипения реакционной смеси с обратным холодильником, предпочтительно при повышенной температуре, особенно при температуре кипения с обратным холодильником.

Эти реакции могут проводиться в присутствии основного соединения, такого, как гидроксид, бикарбонат или карбонат щелочного металла, например, гидроксид, бикарбонат или карбонат натрия или калия, алкоксид щелочного металла, например, этоксид натрия, или органического основания, такого как триэтиламин.

Гидроксиды соединения, используемые в вышеприведенных реакциях, могут присутствовать в виде соли, предпочтительно, в виде соли щелочного металла, особенно натрия или калия. Подходящим может быть присутствие соли меди.

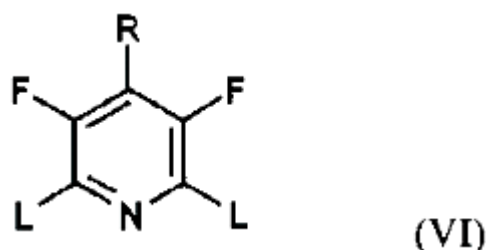
Подходящими удаляемыми группами L являются, например, алкил- и арилсульфонильные, алкил- и арилсульфонилокси, перфторалкилсульфонилокси, нитро группы и галогены, особенно фтор, хлор и бром.

В соединениях формулы II или IV некоторые заместители, такие как алкил, алкокси, алкилтио, алкиламино, диалкиламино, амино или галогены, могут быть введены в пиридиновое кольцо путем замещения алкил- и арилсульфонильных, алкил- и арилсульфонилокси, нитро групп, или галогенов, или арил-, или гетарилокси групп, таких как А-О группа, где А имеет заданные значения. Атомы галогенов могут быть также введены путем диазотирования аминогруппы.

В качестве исходных материалов используются частично известные и частично новые соединения.

Изобретение относится к новым промежуточным соединениям, особенно соединениям формулы IV, которые могут быть получены аналогично известным способам.

Промежуточные соединения формулы II и IV удобно получать из соединений формулы VI



в которой R и L имеют значения, приведенные выше, с помощью общепринятых в химии пиридинов способов, как описано в: G.R. Newkome "Pyridine and its Derivatives", in The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 14, Part 5, Eds. A. Weissberger and E.C. Taylor. John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore 1984.

При получении промежуточных соединений формулы II соединения формулы VI взаимодействуют с соединениями формулы V по существу в тех же условиях, что приведены для способа (В).

При получении промежуточных соединений формулы IV соединения формулы VI взаимодействуют с соединениями формулы III по существу в тех же условиях, что приведены для способа (А).

Соединения формулы VI, в которых обе удаляемые группы L являются атомами фтора, а R отличается от атома фтора, можно получать из коммерчески доступного

пентафторпиридина.

Соединения формул II, IV и VI могут быть синтезированы из пентафторпиридина, в котором атомы фтора в 2-, 4- и 6-положениях могут быть замещены, например,

а) группами формулы А X, которые, в свою очередь, могут быть замещены постадийно подходящей группой R, или

б) группами формулы R в положении 4, с последующим замещением атома фтора в положении 2 на AX или R.

Настоящее изобретение также предлагает использование соединений формулы I в качестве гербицидов. Кроме того, в соответствии с изобретением, предоставляется способ подавления роста нежелательных растений в очаге, путем обработки очага композицией в соответствии с данным изобретением или эффективным количеством соединения формулы I. Поскольку полезное действие при применении достигается путем обрызгивания листового покрова, то наиболее удобно, чтобы очаг растений находился в сельскохозяйственном районе, при этом типичными сельскохозяйственными культурами являются зерновые, кукуруза, соевые бобы, подсолнечник или хлопок. Однако, соединения, обладающие довсходовой гербицидной активностью, могут также применяться для обработки почвы или прикорневой воды рисовых полей. Используемая дозировка активного ингредиента может составлять, например, от 0.005 до 3 кг/га, предпочтительно от 0.01 до 1 кг/га.

Было обнаружено, что соединения общей формулы I демонстрируют интересную активность как гербициды. Соответственно, изобретение далее предлагает гербицидную композицию, включающую соединение формулы I, как определено выше, в сочетании с как минимум одним носителем, и способ приготовления таких композиций, который включает соединения формулы I в сочетании с как минимум одним носителем. Предпочтительно имеется как минимум два носителя, как минимум один из которых является поверхностно-активным агентом.

Изобретение также предоставляет способ подавления роста нежелательных растений в очаге, включающий применение такого соединения или композиции.

Особенно интересная активность обнаружена против трав и широколиственных сорных трав, как до, так и послевсходовая. Обнаружена также избирательность по отношению к важным сельскохозяйственным культурам, таким как пшеница, ячмень, кукуруза, рис и соевые бобы. Такая активность составляет следующий аспект настоящего изобретения.

В способе, упомянутом выше, дозировка активного ингредиента, соединения общей формулы I может, например, составлять от 0.01 до 10 кг/га, лучше от 0.05 до 4 кг/га. Очаг может находиться в сельскохозяйственной или садовой культуре, включая, например, растение или почву. По предпочтительному способу очаг содержит нежелательную растительность, а обработка проводится путем обрызгивания листвы.

Изобретение также предлагает использование соединения, как определено выше, в качестве гербицида. Носителем в композиции, согласно данному изобретению, является любое вещество, совместно с которым готовят активный ингредиент для облегчения применения в обрабатываемом очаге, или для облегчения хранения, транспортировки или использования. Носитель может быть твердым веществом или жидкостью, включая вещество, которое при нормальных условиях является газообразным, но при сжатии образует жидкость, а также может быть использован любой из носителей, обычно применяемый при приготовлении пестицидных композиций. Предпочтительно композиции в соответствии с данным изобретением содержат от 0.5 до 95 % по массе активного ингредиента.

Подходящие твердые носители включают природные и синтетические глины и силикаты, например, природные кремнеземы, как диатомовые земли; силикаты магния, например, тальки; алюмосиликаты магния, например, аттапульгиты и вермикулиты; алюмосиликаты, например, каолиниты, монтмориллониты и слюды; карбонат кальция;

сульфат кальция, сульфат аммония; синтетические гидроксиды кремния и синтетические силикаты кальция или алюминия; элементы, например, уголь и серу; природные и синтетические смолы, например, кумароновые смолы, поливинилхлорид, полимеры и сополимеры стирола; твердые полихлорфенолы; битумы; воски; твердые удобрения, например, суперфосфаты.

Подходящие жидкие носители включают воду, спирты, например, изопропанол и гликоли; кетоны, например, ацетон, метилэтилкетон, метил изобутил-кетон и циклогексанон; простые эфиры; ароматические или алифатические углеводороды, например, бензол, толуол и ксилол; фракции нефти, например, керосин и легкие минеральные масла; хлорированные углеводороды, например, четыреххлористый углерод, перхлорэтилен и трихлорэтан. Часто удобно использовать смеси различных жидкостей.

Композиции для сельского хозяйства часто готовят и транспортируют в концентрированной форме, которую впоследствии разбавляет пользователь перед применением. Присутствие малых количеств носителя, который является поверхностно-активным агентом, облегчает этот процесс разбавления. Таким образом, предпочтительно, когда, по крайней мере, один носитель в композиции в соответствии с данным изобретением является поверхностно-активным агентом. Например, композиция может содержать, по крайней мере, два носителя, по крайней мере, один из которых является поверхностно-активным агентом.

Поверхностно-активный агент может быть представлен эмульгирующим агентом, диспергирующим агентом или увлажняющим агентом; он может быть неионным или ионным. Примеры удобных поверхностно-активных агентов включают натриевые или кальциевые соли полиакриловых кислот и лигнин-сульфоновых кислот; продукты конденсации жирных кислот или алифатических аминов или амидов, содержащих, по крайней мере, 12 атомов углерода в молекуле, с этиленоксидом и/или пропиленоксидом; сложные эфиры жирных кислот с глицерином, сорбитаном, сахарозой или пентаэритролом; конденсаты с этиленоксидом и/или пропиленоксидом; продукты конденсации жирного спирта или алкилфенолов, например, п-октил-фенола или п-октилкрезола с этиленоксидом и/или пропиленоксидом; сульфаты или сульфонаты этих продуктов конденсации; соли щелочных или щелочноземельных металлов, предпочтительно натриевые соли сложных эфиров серной или сульфоновой кислот, содержащие, по крайней мере, 10 атомов углерода в молекуле, например, лаурилсульфат натрия, вторичные алкилсульфаты натрия, натриевые соли сульфонируемого касторового масла и алкарилсульфонаты натрия, как додецилбензолсульфонат; полимеры этиленоксида и сополимеры этиленоксида и пропиленоксида.

Композиции нового изобретения могут, например, быть сформулированы, как смачиваемые порошки, дусты, гранулы, растворы, эмульгируемые концентраты, эмульсии, концентраты суспензий и аэрозоли. Смачиваемые порошки обычно содержат 25, 50 или 75 % по массе активного ингредиента и обычно содержат, кроме твердого инертного носителя, 3-10 % по массе диспергирующего агента и, при необходимости, 0-10 % по массе стабилизатора(ов) и/или других добавок, таких как вещества, способствующие проникновению, и клейкие вещества. Дусты обычно состоят в виде концентратов дуста, имеющих состав, подобный композиции смачиваемых порошков, но без диспергирующего агента, и разбавляются в поле дополнительным количеством твердого носителя с получением композиции, содержащей обычно 0.5-10 % по массе активного ингредиента. Гранулы обычно готовятся в виде частиц размером от 10 до 100 BS меш (1.676-0.152 мм) и могут быть произведены методами агломерации или импрегнации. Обычно гранулы содержат 0.5-75 % по массе активного ингредиента и 0-10 % по массе добавок, таких как стабилизаторы, поверхностно-активные вещества, модификаторы замедленного высвобождения и связующие агенты. Так называемые "сухие сыпучие порошки" состоят из относительно маленьких гранул с относительно

высокой концентрацией активного ингредиента.

Эмульгируемые концентраты обычно содержат, кроме растворителя и, при необходимости, соразтворителя, 10-50 % вес/объем активного ингредиента, 2-20 % вес/объем эмульгаторов 0-20 % вес/объем других добавок, таких как стабилизаторы, пенетранты и ингибиторы коррозии. Концентраты суспензий обычно состояются так, чтобы получить стабильный, неосаждающийся текучий продукт, и обычно содержат 10-75 % по массе активного ингредиента, 0.5-15 % по массе диспергирующих агентов, 0.1-10 % по массе суспендирующих агентов, таких как защитные коллоиды и тиксотропные ленты, 0-10 % по массе других добавочных веществ, таких как вещества, препятствующие пенообразованию, ингибиторы коррозии, стабилизаторы, пенетранты и клейкие вещества, и воду или органические жидкости, в которых активный ингредиент по существу нерастворим; некоторые твердые органические вещества или неорганические соли могут присутствовать в составе в растворенном виде для того, чтобы способствовать предотвращению осаждения, или как антифризы для воды.

Водные дисперсии и эмульсии, например, композиции, полученные разбавлением смачиваемого порошка или концентрата по изобретению водой, также входят в объем изобретения. Упомянутые эмульсии могут быть типа вода-в-масле или масло-в-воде и могут иметь густую, "майонезоподобную" консистенцию.

Активные ингредиенты, соответствующие изобретению, могут применяться одни, или как готовые формы сочетания с традиционными гербицидами. Такие сочетания, по крайней мере, двух гербицидов могут быть включены в готовые составы или, кроме того, добавлены в удобной форме, к содержимому реактора для смешения. Для таких смесей может использоваться, по крайней мере, один из следующих известных гербицидов:

аметидион, биланофос, метабензтиазурон, метамитрон, метрибузин, 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, алахлор, аллоксидим, азулам, атразин, бенсульфурон, бентазон, бифенокс, бромоксинил, бутахлор, карфентратон, хлоридазон, хлоримурон, хлорпрофам, хлорсульфурон, хлортолулон, цинметилин, клопиралид, цианазин, циклоат, циклосульфамурон, циклоксидим, дихлобенил, диклофоп, диметенамид, ЕРТС, этиозин, феноксапроп, флампроп, флюазифоп, флюоуретурон, флюридон, флюороксибир, фомезафен, глюфосинат, глифосат, галоксифоп, гексазинон, имазаметабенз, имазаметапир, имазамокс, имазапир, имазахин, имазетапир, иоксинил, изопротурон, изоксафлютол, лактофен, МСРА, МСРР, мефенацет, метазахлор, метолахлор, метсульфурон, молинат, норфлюразон, оризалин, оксифторфен, пендиметалин, пиклоран, претилахлор, пропахлор, поридат, хизалофоп, сетоксидим, симетрин, тербутрин, тиобенкарб, триалат, трифлюралин, дифлюфеникан, пропанил, триклопир, диамба, дезмедифам, ацетохлор, фторгликофен, галозафен, трал коксидим, амидосульфурон, циносульфурон, никосульфурон, пиразосульфурон, сульфентразон, тиаметурон, тифенсульфурон, триасульфурон, трибенурон, эспрокарб, просульфокарб, тербутилазин, бенфурилат, кломазон, диметазон, дитиопир, изоксабен, хинхлорак, хинмерак, сульфозат.

Возможны смеси с другими активными ингредиентами, такими как фунгициды, инсектициды, акарициды и нематоциды.

Готовая форма, содержащая соединение, по изобретению, может состоять из 100 г активного ингредиента (соединение формулы I), 30 г диспергирующего агента, 3 г агента, препятствующего пенообразованию, 2 г структурного агента, 50 г антифриза, 0.5 г биоцидного агента и воды до 100 мл. Перед использованием ее разбавляют водой, получая желательную концентрацию активного ингредиента.

Для более ясного понимания изобретения ниже приведены характерные примеры. Эти примеры являются только иллюстрациями и не должны восприниматься как ограничивающие сферу и основные принципы изобретения каким-либо образом. Различные модификации изобретения в дополнение к демонстрирующимся и описанным здесь станут очевидными для специалистов из последующих примеров и предыдущего описания. Подразумевается, что такие модификации также попадают в сферу

прилагающейся формулы изобретения.

Структуры соединений, полученных в следующих примерах, были дополнительно подтверждены методами ЯМР и масс-спектрометрии.

Пример 1

3,5-дифтор-4-метил-2-(1-метил-3-трифторметилпиразол-5-илокси)-6-(4-трифторметилфенил)пиридин

1А. 4-метил-2,3,5-трифтор-6-(4-трифторметилфенил)пиридин

Бутил лития (2.7 мл, 6.7 ммоль, 2.5 М раствора в гексане) добавляют к раствору 1-бром-4-трифторметилбензола (1.0 мл, 7.3 ммоль) в безводном диэтиловом эфире (10 мл) при -20°C. Смесь перемешивают 60 мин при -20°C и 60 мин при 10°C. После охлаждения до -40°C добавляют 4-метил-2,3,5,6-тетрафторпиридин (1.1 г, 6.6 ммоль). Полученную смесь перемешивают 120 мин при -30°C и затем оставляют нагреваться до температуры окружающей среды. После двух дней при температуре окружающей среды смесь дважды промывают насыщенным водным раствором хлорида аммония. Слои разделяют, органический слой высушивают с помощью безводного сульфата магния и фильтруют. После удаления растворителей под вакуумом сырой продукт очищают методом колоночной флэш-хроматографии (силикагель: пентан/этилацетат = 9/1 по объему), получая бесцветные кристаллы 4-метил-2,3,5-трифтор-6-(4-трифторметилфенил)пиридина (0.5 г, 1.7 ммоль) с т. пл. 52°C.

1В. 3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметил-пиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин

Смесь 5-гидрокси-1-метил-3-трифторметилпиразола (0.31 г, 1.9 ммоль), карбоната калия (0.3 г, 2.1 ммоль) и 4-метил-2,3,5-трифтор-6-(4-трифторметилфенил)пиридина **1А** (0.5 г, 1.7 ммоль) в безводном сульфолане (2 мл) нагревают до 120°C в течение 24ч.

После охлаждения до температуры окружающей среды смесь разбавляют этилацетат/пентаном (1.1 по объему) и фильтруют через слой из силикагеля. Фильтрат промывают 10 раз водой. После высушивания и упаривания органического слоя остаток очищают колоночной хроматографией (силикагель: пентан/этилацетат = 8/2 по объему). Получают 0.14 г (0.32 ммоль) бесцветного масла.

Пример 2

3,5-дифтор-4-метил-6-(4-трифторметилфенил)-2-(3-трифторметилфенокси)пиридин

2А. 4-метил-2,3,5-трифтор-6-(3-трифторметилфенокси)пиридин

К раствору трифторметилфенола (13.2 мл, 0.11 моль) в безводном ДМФ (200 мл) добавляют гидрид натрия (4.8 г, 60 %, 0.12 моль). После 30 мин при температуре окружающей среды этот раствор добавляют к раствору 4-метил-2,3,5,6-тетрафторпиридина (16.5 г, 0.1 моль) в безводном ацетонитриле (700 мл) при 50°C в течение 3 ч. Полученную смесь перемешивают 1 ч при 50°C и 16 ч при 75°C. Растворители удаляют под вакуумом, и к остатку добавляют этилацетат/пентан (1000 мл, 1/1 по объему). Смесь дважды промывают 2 М NaOH и 5 раз водой. После высушивания и упаривания органического слоя, остаток очищают путем перегонки под вакуумом. Получают 4-метил-2,3,5-трифтор-6-(3-трифторметилфенокси) пиридин (23.3 г, 76 ммоль, 76 % выход, т. кип. 76°C при 0.025 мбар) в виде бесцветного масла.

2В. 3,5-дифтор-4-метил-6-(4-трифторметилфенил)-2-(3-трифторметилфенокси) пиридин

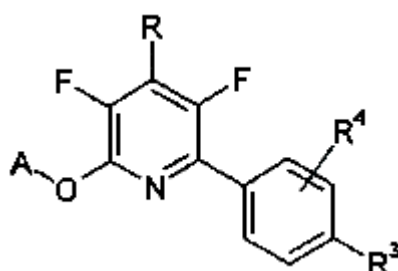
Бутил лития (2.6 мл, 6.6 ммоль, 2.5 М раствора в гексане) добавляют к раствору 1-бром-4-трифторметилбензола (0.84 мл, 6 ммоль) в безводном диэтиловом эфире (5 мл) при -30°C. Смесь перемешивают 60 минут при -20°C и 60 минут при 10°C. Раствор оставляют нагреваться до температуры окружающей среды. Этот раствор затем добавляют к смеси 4-метил-2,3,5-трифтор-6-(3-трифторметилфенокси) пиридина **2А** (1.5 г, 5 ммоль) в безводном диэтиловом эфире (100 мл) при -50°C в течение 2.5 часов. Далее смесь перемешивают в течение 7 часов при -50°C и промывают насыщенным водным

раствором хлорида аммония и водой. После высушивания и упаривания органического слоя, остаток очищают вакуумной перегонкой. Получают бесцветные кристаллы (0.37 г, 0.85 ммоль, т. кип. 130°C при 0.01-0.02 мбар) с т. пл. 87°C.

Примеры 3-35:

Следующие примеры получены в соответствии с общим способом по примеру 1 и приведены в таблице 1.

Таблица 1



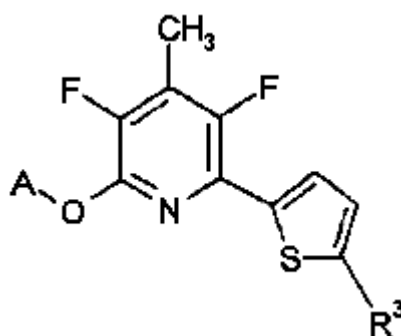
Пр. №	A	R	R ³	R ⁴
1	2	3	4	5
3	3-(CF ₃)-фенил	C ₂ H ₅	CF ₃	H
4	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	C ₂ H ₅	CF ₃	H
5	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	CH ₃	Cl	H
6	4-(CF ₃)-фенил	CH ₃	Cl	H
7	2-Cl-пирид-4-ил	CH ₃	CF ₃	H
8	2-(CF ₃)-пирид-4-ил	CH ₃	CF ₃	H
9	2-(CF ₂ O)-пирид-4-ил	CH ₃	CF ₃	H
10	2-Cl-пирид-4-ил	CH ₃	H	3-CF ₃
11	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	CH ₃	F	H
12	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	CH ₃ O	CF ₃	H
13	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	C ₂ H ₅ O	CF ₃	H
14	3-(CF ₃)-фенил	CH ₃ O	CF ₃	H
15	2-(CN)-пирид-4-ил	CH ₃	CF ₃	H
16	1-(CH ₃)-3-(CN)-пиразол-5-ил	CH ₃	CF ₃	H
17	3-(CHF ₂ O)-фенил	CH ₃	CF ₃	H
18	3-(CF ₃ O)-фенил	CH ₃	CF ₃	H
19	3-(CN)-фенил	CH ₃	CF ₃	H
1	2	3	4	5
20	1-(CH ₃)-3-(i-C ₃ H ₇)-пиразол-5-ил	CH ₃	CF ₃	H
21	1-(CH ₃)-3-(CF ₂ O)-пиразол-5-ил	CH ₃	CF ₃	H
22	1-(CH ₃)-3-(CF ₃ CH ₂ O)-пиразол-5-ил	CH ₃	CF ₃	H
23	3-(CF ₃ S)-фенил	CH ₃	CF	H
24	3-(CF ₃ S)-фенил	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H
25	1-(C ₂ H ₅)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	CH ₃	CF ₃	H
26	3-(CF ₃)-фенил	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H

27	3-(CF ₃)-фенил	CH ₃	Br	H
28	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-4-F-пиразол-5-ил	CH ₃	CF ₃	H
29	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-4-Cl-пиразол-5-ил	CH ₃	CF ₃	H
30	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	CH ₃	CF ₃ O	H
31	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	CH ₃	CF ₃ S	H
32	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	CH ₃	CHF ₂ S	H
33	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	CH ₃	C ₂ H ₅	H
34	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	CH ₃	F	H
35	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	CH ₃	F	H

Примеры 36-39

Следующие примеры получены в соответствии с общим способом по примеру 1 и приведены в таблице 2.

Таблица 2



Пр. №	A	R ³
36	3-(CF ₃)-фенил	Cl
37	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	CF ₃
38	3-(CF ₃)-фенил	CF ₃
39	1-(CH ₃)-3-(CF ₃)-пиразол-5-ил	Cl

Гербицидная активность

Для оценки гербицидной активности соединения, соответствующие изобретению, тестировали представленный диапазон растений:

TRZAW	Triticum aestivum
HORVW	Hordeum vulgare
ZEAMX	Zea mays
ORYSA	Oryza sativa
GLXMA	Glycine max
ALOMY	Alopecurus myosuroides
SETVI	Setaria viridis
ABUTH	Abutilon theophrasti
AMARE	Amaranthus retroflexus
AMBEL	Ambrosia artemisiifolia
CHEAL	Chenopodium album
GALAP	Galium aparine
IPOHE	Ipomoea hederacea
MATIN	Matricaria inodora
STEME	Stellaria media

VERPE *Veronica persica*

Предвсходовые тесты включают орошение почвы, в которую недавно были посеяны семена упомянутых выше образцов растений, жидкой готовой формой соединения.

Используемая в тестах почва представляет собой приготовленную садовую плодородную землю. Используемые в тестах составы готовят из растворов тестируемых соединений в ацетоне, содержащих 0.4 % по массе конденсата алкилфенол/этиленоксида, доступного под торговой маркой TRITON X-155. Эти ацетоновые растворы разбавляют водой, и полученные составы применяют при уровнях доз, соответствующих 12.5, 25, 100 или 400 г активного вещества на гектар, в объеме, эквивалентном 900 литрам на гектар. В качестве контроля в этих тестах использовали необработанную засеянную землю.

По истечении 2-4 недель после обработки испытания завершали и гербицидные эффекты тестируемых соединений оценивались по следующей шкале.

Таблица 3

Таблица оценок

Оценка эффекта	Разница в росте относительно необработанного контроля в %
0 - нет эффекта	0
1 - следовый эффект	1-5
2 - слабый эффект	6-15
3 - умеренный эффект	16-29
4 - повреждения	30-44
5 - значительные повреждения	45-64
6 - гербицидный эффект	65-79
7 - хороший гербицидный эффект	80-90
8 - практически полное уничтожение	91-99
9 - полная гибель растений	100

Результаты первой оценки представлены в таблице 4. Звездочка обозначает, что указанные образцы растений не обрабатывались в тесте.

Первая оценка (довсходовое применение) через 10 дней после обработки.

Таблица 4

Пример	Доза, кг/га	GLXMA	HORVW	ORYSA	TRZAW	ZEAMX
No. 1	0.400	4	6	4	6	-
No. 1	0.100	3	5	3	5	3
No. 1	0.025	2	5	1	3	2
No. 1	0.0125	2	4	1	3	1
Стандарт ¹	0.400	5	6	6	6	5
Стандарт ¹	0.100	5	6	5	5	5
Стандарт ¹	0.025	3	5	3	5	4
No. 2	0.400	6	*	*	4	3
No. 2	0.100	3	*	*	1	2

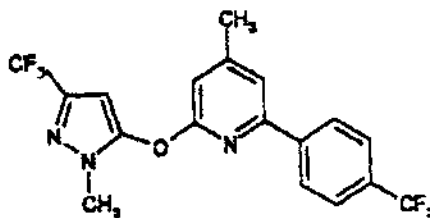
№ 2	0.025	1	*	*	1	1
№ 2	0.0125	0	*	*	1	0
Стандарт ²	0.400	4	6	6	6	5
Стандарт ²	0.100	4	6	5	5	4
Стандарт ²	0.025	3	5	3	3	3

— = нет значений

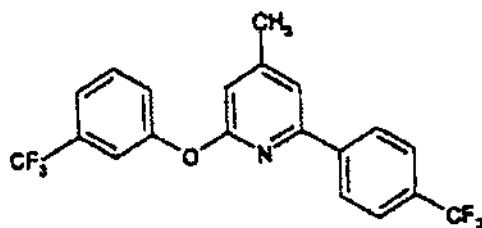
* = не испытывали.

¹Следующие соединения, которые охватываются ЕР 0 723 960, были использованы в качестве стандарта:

стандарт¹



стандарт²



Результаты второй оценки представлены в таблице 5.

Таблица 5

Пример	Доза, кг/га	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 и T H	A M B E L	G A L A P	I P O H E	L A M P и	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
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
№ 1	0.400	5	7	5	6	-	9	*	8	9	-	9	9	9	9	9
№ 1	0.100	5	5	4	5	3	9	*	7	9	-	9	9	9	9	9
№ 1	0.025	4	4	2	3	2	9	*	5	3	-	8	9	9	8	7
№ 1	0.0125	4	4	2	3	1	6	*	3	-	-	8	9	8	7	7
Стандарт ¹	0.400	7	6	6	6	5	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Стандарт ¹	0.100	6	5	5	5	5	9	9	7	9	9	9	9	9	9	9
Стандарт ¹	0.025	4	5	4	5	4	9	9	—	8	9	9	9	9	8	9

№ 2	0.400	7	*	*	5	3	8	9	*	7	*	9	*	*	9	9
№2	0.100	4	*	*	1	2	3	5	*	3	*	8	*	*	-	9
№ 2	0.025	2	*	*	0	1	1	5	*	2	*	8	*	*	3	8
№ 2	0.0125	2	*	*	0	0	0	4	*	1	*	7	*	*	2	5
Станд арт ²	0.400	6	7	6	6	5	9	9	8	9	9	9	9	9	9	9
Станд арт ²	0.100	5	6	5	5	4	8	8	8	9	8	9	9	9	9	9
Станд арт ²	0.025	5	5	3	4	3	8	8	4	7	8	9	8	9	9	9

– = нет значений

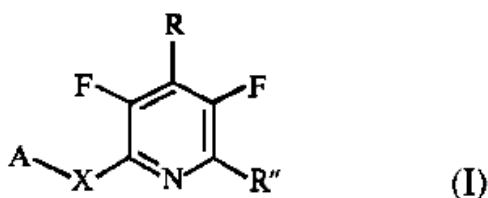
* = не тестировали.

¹ В качестве стандартов были использованы такие же соединения, как и в предвсходовых тестах таблицы 3.

Соединения данного изобретения показывают очевидное улучшение избирательности по отношению к важным сельскохозяйственным культурам (кукуруза, соевые бобы, пшеница, ячмень) при сравнении с соответствующими соединениями известного уровня техники, имеющими центральный 4-метилпирид-2,6-диильный фрагмент вместо 3,5-дифтор-4-метилпирид-2,6-диильной группы, соответствующей данному изобретению. При дозе 25 г/га, которую хорошо переносили кукуруза и пшеница, соединение примера 1 демонстрировало хорошие средние уровни подавления сорняков, в то время как ни стандарт¹, ни стандарт² не были достаточно избирательными к данным культурам.

Формула изобретения

1. Гербицидные 3,5-дифтор-пиридины общей формулы I:



в которой

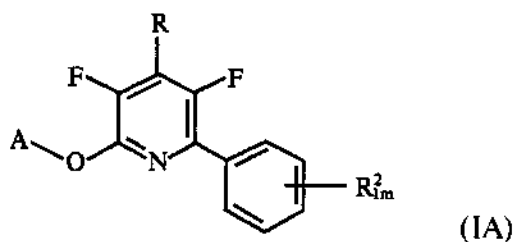
A представляет необязательно замещенную арильную группу или необязательно замещенную 5- или 6-членную азотсодержащую гетероароматическую группу или дифторбензодиоксилильную группу; R'' представляет необязательно замещенную фенильную или тиенильную группу; R представляет атом галогена или необязательно замещенную алкильную, алкенильную, алкинильную, алкоксильную, алкоксиалкильную, алкилтио, алкиламино, диалкиламино, алкилсульфинильную, алкилсульфонильную группу или нитро, гидроксильную, амино, галогеналкильную, галогеналкоксильную, галогеналкилтио или SF₅ группу, и X представляет атом кислорода или серы.

2. Соединение по п. 1, в котором Ф представляет фенильную, пиридинильную или пиразолильную группу, замещенную одним или несколькими одинаковыми или различными заместителями, выбранными из атомов галогена, алкильных групп, алкоксильных групп, циано групп, галогеналкильных групп, галогеналкоксильных, алкилтио групп, галогеналкилтио групп и SF₅ групп.

3. Соединение по п. 1, в котором R'' представляет фенильную или тиенильную группу, замещенную одним или несколькими одинаковыми или различными

заместителями, выбранными из атомов галогена, алкильных групп, алкоксильных групп, циано групп, галогеналкильных групп, галогеналкоксильных групп, алкилтио групп, галогеналкилтио групп и SF_5 групп.

4. Соединение по п. 1 формулы IA:



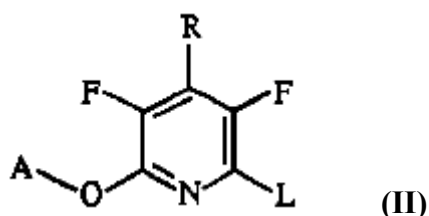
в которой А представляет 3-фторметилфенил, 2-хлорпирид-4-ил, 2-трифторметил-пирид-4-ил, 2-дифторметокси-пирид-4-ил или 1-метил-3-трифторметилпиразол-5-ил, R имеет значения, указанные выше, R^2 каждый независимо представляет атом водорода или фтора, один или два из них могут также представлять хлор или бром или трифторметильную, трифторметоксильную или циано группу, один из них может также представлять C_1 - C_4 алкильную группу, особенно трет-бутил, а m равно 0 или целому числу, выбранному из чисел от 1 до 5, особенно 1 или 2.

5. Соединение по п. 1, выбранное из группы, состоящей из:

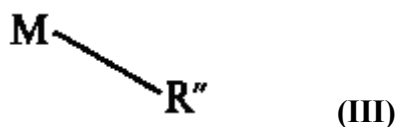
3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-2-(3'-трифторметилфенокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-этил-2-(3'-трифторметилфенокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-этил-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 6-(4'-хлорфенил)-3,5-дифтор-4-метил-2-(1"-метил-3"-трифторметилпиразол-5"-илокси)-пиридин,
 6-(4'-хлорфенил)-3,5-дифтор-4-метил-2-(3"-трифторметилфенокси)пиридин,
 2-(2'-хлорпирид-4'-илокси)-3,5-дифтор-4-метил-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-2-(2'-трифторметилпирид-4'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-2-(2'-дифторметокси-пирид-4'-илокси)-4-метил-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 6-(5"-хлортиен-2"-ил)-3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметил-пиразол-5'-илокси)-пиридин,
 2-(2'-хлорпирид-4'-илокси)-3,5-дифтор-4-метил-6-(3"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(5"-трифторметилтиен-2"-ил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-фторфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метокси-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-этокси-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метокси-2-(3'-трифторметилфенокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-2-(2'-цианопирид-4'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин, 3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-цианопиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-2-(3'-дифторметокси-фенокси)-4-метил-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,

3,5-дифтор-4-метил-2-(3'-трифторметоксифенокси)-6-(4"-трифторметилфенил) пиридин,
 2-(3'-цианофенокси)-3,5-дифтор-4-метил-6-(4'-трифторметил-фенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-изопропилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил) пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметоксипиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил) пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-2-(2'-(2",2",2"-трифторэтокси)пирид-4'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил) пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-6-(4'-трифторметилфенил)-2-(3"-трифторметилтиофенокси)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-6-(4'-трет-бутил-фенил)-2-(3"-трифторметилфенокси)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-этил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-6-(4'-изопропилфенил)-2-(3"-трифторметилфенокси)пиридин,
 6-(4'-бромфенил)-3,5-дифтор-4-метил-2-(3"-трифторметилфенокси)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметил-4'-фторпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметил-4'-хлорпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметоксифенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилтиофенил)пиридин,
 3,5-дифтор-6-(4'-дифторметилтиофенил)-4-метил-2-(1"-метил-3"-трифторметилпиразол-5"-илокси)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метил-6-(4'-этилфенил)-2-(1'-метил-3-трифторметилпиразол-5"-илокси)пиридин,
 3,5-дифтор-6-(3',4'-дифторфенил)-4-метил-2-(1"-метил-3"-трифторметилпиразол-5"-илокси)пиридин,
 3,5-дифтор-6-(2',4'-дифторфенил)-4-метил-2-(1"-метил-3"-трифторметилпиразол-5"-илокси)пиридин,
 3,5-дифтор-4-хлор-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-хлор-2-(3'-трифторметилфенокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метилтио-2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин,
 3,5-дифтор-4-метилтио-2-(3'-трифторметилфенокси)-6-(4"-трифторметилфенил)пиридин.

6. Способ получения соединения общей формулы I из соответствующего пиридинового производного реакцией нуклеофильного замещения, отличающийся тем, что осуществляют взаимодействие производного общей формулы II

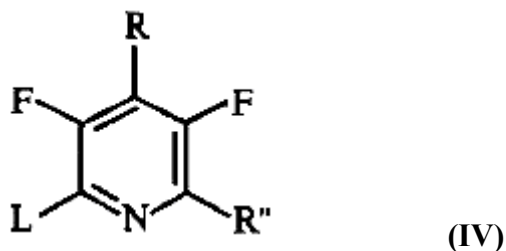


где A, R, и n имеют значения, указанные выше, а L является уходящей группой с соединением общей формулы III



в которой R'' и m имеют указанные значения, а M представляет свободный или в составе комплекса атом металла, выбранный из группы, состоящей из Li, Mg, Zn, B, Sn, в условиях реакции перекрестного сочетания.

7. Способ получения соединения общей формулы I из соответствующего пиридинового производного реакцией нуклеофильного замещения, отличающийся тем, что осуществляют взаимодействие соединения общей формулы IV



с соединением общей формулы V

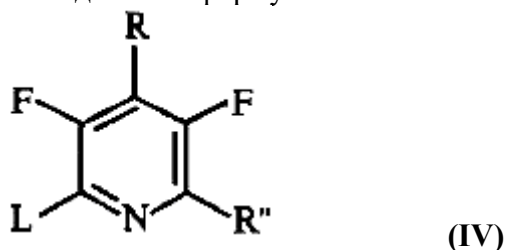


в которой

R, R'' и X определены в п.1;

L представляет подходящую удаляемую группу; а M¹ представляет атом металла.

8. Промежуточные соединения формулы IV:



в которой R, A, R'' и L имеют значения, указанные в п.1;

9. Гербицидная композиция, включающая производное 3,5-дифтор-пиридина с, по меньшей мере, одним носителем, отличающаяся тем, что в качестве указанного производного включает эффективное количество соединения общей формулы I по п.1.

Составитель описания
Ответственный за выпуск

Журина Г.А.
Арипов С.К.