



Республика Таджикистан

(19) TJ (11)247

(51) 6 A01N 43/40, 43/56
C07D 213/69, 213/64, 401/12

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**
К ПАТЕНТУ

(21) 96000356

(22) 25.03.94

(31) 93105006.6

(32) 26.03.93

(33) EP

(46) 23.12.99, Бюл.№4 (16)

(85) 23.07.96

(86) PCT/EP 94/00969 (25.03.94)

(72) Аксель Клееманн (D E)

(71)(73) Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В. (NL)

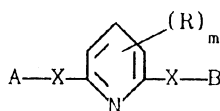
(56) EP 109751 A1, 1984. SU 1356950 A3, 1987. US 4493730, 1985. FR 2342965, 1977. EP 371947, 1990. SU 799658, 1981.

(54) СПОСОБ ПОДАВЛЕНИЯ РОСТА НЕЖЕЛАТЕЛЬНОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ, ЗАМЕЩЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ ПИРИДИНЫ, СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ГЕРБИЦИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Описываются способ подавления роста нежелательной растительности в очаге поражения путем обработки этого очага 2,6-замещенным пиридином, *отличающийся* тем, что в качестве 2,6 - замещенного пиридина используют соединение формулы (I), где X - атом кислорода, А означает пиридинильную или пиразолильную группу, необязательно замещенную атомом галогена,

C₁-C₆-

алкилом или галоген- C₁-C₂-алкилом; В означает 5 или 6-членную циклическую углеводородную, фенильную, фенил- C₁-C₂-алкильную группу, необязательно замещенную атомами галогена, C₁-C₆- алкилом или галоген- C₁-C₆- алкилом, или В принимает одно из значений, определенных для А; R- атом галогена или C₁-C₆-алкил и m = 0 или 1. Описываются новые замещенные гетероциклами пиридины, способы их получения и гербицидная композиция на основе соединений формулы (I). Технический результат - повышение гербицидной активности новых соединений. 6 с, и 9 з.п.ф-лы, 5 табл.



Изобретение относится к некоторым 2,6-замещенным пиридинам, способам их получения и их использованию в качестве гербицидов.

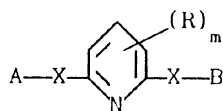
Пиридины и производные пиридина находят широкое применение, например, в качестве фармацевтических препаратов, пестицидов (гербицидов, акарицидов, противоглистных средств, веществ, отпугивающих птиц), пищевых добавок, растворителей, реактивов,

промежуточных соединений, химических веществ для получения полимеров и в текстильной промышленности. Для указанных целей были исследованы различные производные 2,6-диарилокси- или диарилметоксипиридина, причем эти соединения часто содержали заместители в центральном пиридиновом кольце.

Дибензилокси-аналог 2,6-дифеноксипиридина, упомянутый в публикациях JP-A -63250324, EP-A-180188 и J.med. Chem., 10(2), pp. 320-325, которые представляют собой научные публикации в области медицины, был получен в качестве примера гербицидного соединения, предложенного в патентной заявке США 3535328 и в опубликованной выделенной заявке 3687959. В обеих публикациях преимущественно раскрывается гербицидная, фунгицидная активность, а для соединений, заявленных в заявке США 3535328, нематоцидная и инсектицидная активность амидо - или аминотиоэтоксипроизводных. Для заявленных 2,6-дибензоксипиридинов не приводятся данных об их гербицидной активности. В рассматриваемой Европейской патентной заявке 92304795 (T.1632 EPC), поданной 27 мая 1992 г. заявителями настоящего изобретения, сообщается, что некоторые производные 2,6-дифеноксипиридина и 2,6-дибензилоксипиридина, а также соответствующие асимметрические 2-фенокси-6-бензилоксипиридины обладают целым спектром гербицидной активности, значительно отличающейся от активности незамещенных аналогов тем, что указанные соединения обладают послевсходовой активностью как по отношению к травянистым растениям, так и по отношению к широколиственным растениям. Некоторые из этих соединений известны сами по себе, и в описании настоящего изобретения заявляется их использование в качестве гербицидов.

В EP-A-371947 раскрываются замещенные 3-феноксипиразолы, которые могут быть использованы в качестве гербицидов. В EP-A-109751 раскрываются среди прочих 2-замещенная фенокси-6-замещенные пиридины, которые могут быть использованы для избирательного уничтожения сорняков в присутствии культурных растений.

Было обнаружено и именно это составляет сущность настоящего изобретения, что высокой гербицидной активностью обладают также новые производные пиридина, имеющие азотсодержащие гетероароматические заместители. В одном из вариантов настоящее изобретение относится к способу уничтожения нежелательной растительности в очаге ее произрастания, заключающемуся в обработке этого очага 2,6-замещенным пиридином формулы I



где X - атом кислорода или серы;

A обозначает необязательно замещенную пяти- или шестичленную азотсодержащую гетероароматическую группу;

B обозначает необязательно замещенную пяти - и шестичленную циклическую углеводородную, алкильную, алкенильную, алкинильную, арильную или аралкильную группу или имеет одно из значений, приведенных для группы A;

R обозначает атом галогена или алкильную группу, галогеналкильную группу, алкоксигруппу, алкилтио-группу или диалкил-амино-группу, а m = 0, 1 или 2.

Группа A может быть пиридилем, в частности 4-пиридилом или пиразолилом, в частности 5-пиразолилом, а группа B может быть одной из этих групп или же фенилом или бензилом. Группы A и B могут быть одинаковыми или же различными и предпочтительно содержат заместители, в частности имеют заместители в мета-положении (за исключением случая, когда B - бензил). Заместителями могут быть любые группы, которые обычно используются для модифицирования и/или функционализации пестицидных соединений, в частности ими могут быть заместители, которые поддерживают или усиливают гербицидную активность,

проявляемую соединениями по настоящему изобретению, или же усиливают продолжительность действия пестицидов, способствуют проникновению их в почку или внутрь растений или улучшают какое-либо другое полезное свойство гербицидных соединений. В каждом радикале может быть один заместитель или большее количество одинаковых или разных заместителей.

Необязательными заместителями в группах А и/или В являются атомы галогенов или нитро-группа, циано-группа, алкильная группа, галогеналкильная группа, алкоксигруппа, алкилтио - группа и арильная группа. Предпочтительными заместителями являются атом галогена, в частности атом хлора или алкильная или галогеналкильная группа, содержащая от 1 до 6 атомов углерода.

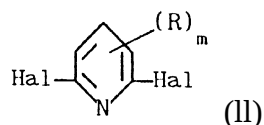
Алкильная группа, которая служит заместителем в одной или другой из групп А и В или же представляет собой группу R, может иметь прямую или разветвленную цепь, обычно содержащую до 12, предпочтительно от 1 до 6, атомов углерода. В галогеналкильной группе, которая служит заместителем в той или другой из групп А и В или же является группой R, атом галогена может представлять собой один или большее количество атомов фтора, хлора, брома или иода, при этом атом фтора является предпочтительным, а трифторметил является предпочтительной галогеналкильной группой.

Предпочтительными являются соединения, в которых каждый X обозначает атом кислорода, а m = 0 или 1.

Настоящее изобретение также относится к соединению формулы 1, определенному выше, при условии, что соединением формулы 1 не является 2,6-бис[(6-бром-2-пиридинил тио) пиридин; 2, 2' -тиобис [6 (6-бром-2-пиридинил)] тио пиридин; 2,6 бис [(6-бром-2-пиридинил) тио]-2-пиридинил} тио] пиридин; 2,2'-тио- бис [6-[(6-[(6 бром-2-пиридинил) тио]-2-пиридинил] тио] пиридин; 2-метокси -6-[(1 - метил- 1 Н- 1, 2, 4-триазол-3-ил) тио] пиридина; 2- [[4- (2-хлорфенил) тио]-- 1,3-диметил- 1 Н-пиразол-5-ил] окси]-6 метоксипиридин; 4- [[[[1, 3-диметил-5-[[6- (метилтио) -2-пиридинил] окси]-1 Н-пиразол- 4-ил метилен] амина] окси] метил] бензойной кислоты 1,1- диметилэтиловый сложный эфир; 1,3-диметил-5-[[6-(метилтио)-2- пиридинил] окси] -1 Н-пиразол-4-карбоксальдегид; 2-метокси-6-(1 Н- 1, 2, 4- триазол-3-илтио) пиридин; 2-метокси-6-(2- тиазол-3-илтио) пиридин; 2,6-бис [(1 -метил- 1 Н- имидазол-2-ил) тио] пиридина дигидрохлорид или 3-[2-бром-2-[4-(хлорметил)-3-метоксифенил] этенил] 1-2.2 диметилциклопропанкарбоновой кислоты 1-[6- [(6-метокси-2-пиридинил) окси]-2-пиридинил]-этиловый эфир.

Соединения формулы 1, где X обозначает атом кислорода, могут быть получены при использовании соответствующим образом модифицированных обычных методов получения замещенных производных пиридина, при этом основная методика включает, на пример, взаимодействие соли металла подходящего спирта с соответствующим 2,6-галогенпиридином в растворителе преимущественно повышенной температуре, идеально - при кипячении. Для получения симметричных производных пиридина реакцию проводить в одну стадию, применяя молярной отношение алкоголята к пиридину, по крайней мере 2:1. Для несимметричных соединений формулы 1 необходимо использовать двухстадийный процесс и разные методики введения двух заместителей

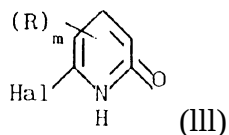
В другом варианте настоящее изобретение относится к способу получения соединения формулы 1, где А и В совпадают, который заключается во взаимодействии 2,6-дигалогенпиридина общей формулы II



с по крайней мере двойным молярным избытком металлической соли спирта меркаптана формулы AXH, где символы А, Х, R и m имеют то же значение, что и формуле I, а Hal - атом галогена, предпочтительно атом хлора или брома.

В том случае, если группа В в формуле 1 отлична от группы А, то 2,6 дигалогенпиридин формулы II, приведенный выше, вначале вступает во взаимодействие более, чем с эквимольным количеством металлической соли спирта или меркаптана формулы АХН, а затем с по крайней эквимольным количеством металлической соли спирта или меркаптана формулы ВХН.

В качестве альтернативы предпочтительный способ получения соединения формулы I, где В отличен от А, включает взаимодействие галогенпиридона формула III



с галогенпроизводным формулы ВHal, каждый Hal - атом галогена, преимущественно атом брома, с последующим взаимодействием с металлической солью спирта или меркаптана формулы АХН. Первую стадию этого процесса удобно проводить по реакции пиридона формулы III с гидроксидом щелочного металла с образованием пиридоксилатной соли, которая затем реагирует галогенпроизводным ВHal, предпочтительно в растворителе, таком как диметилформамид.

Любая из указанных выше реакций предпочтительно проводится в органическом растворителе, выбор которого зависит конкретной природы применяемых реагентов. В общем случае подходит любой полярный растворитель, например диметилформамид и тетрагидрофуран.

Металлической солью спирта или меркаптана преимущественно является соль щелочного металла, например соль натрия или калия, которую предпочтительно получают по реакции спирта с подходящим основанием металла, например карбонатом или гидридом металла.

Полученные соединения формулы 1 могут быть, в случае необходимости, выделены и очищены известными способами. Соединения общей формулы II и спирты/меркаптаны формулы ВХН, как правило, известны и/или легко получаются стандартными способами.

Было обнаружено, что соединения формулы 1 проявляют интересную активность при использовании в качестве гербицидов, обладающих широким спектром действия по отношению к нежелательным биологическим видам до того, как появились их всходы, так и после их появления.

Таким образом, в настоящем изобретении заявляется гербицидная композиция, которая содержит соединение по настоящему изобретению вместе с носителем.

Настоящее изобретение включает также получение указанных гербицидных композиций путем смешения носителя с соединением по настоящему изобретению.

Композиция по настоящему изобретению содержит по крайней мере два носителя, по меньшей мере один из которых является поверхностно активным соединением.

В настоящем изобретении заявляется использование соединения по настоящему изобретению в качестве гербицида.

Далее в соответствии с настоящим изобретением заявляется способ угнетения роста растения в пораженном месте путем внесения в очаг поражения композиции или соединения настоящего изобретения. Очаг поражения может быть почвой или растениями на поле. Обработку очага поражения можно проводить как до, так и после появления сорняков. Применяемая доза активного ингредиента может, например, составлять от 0,01 до 10кг/га, преимущественно от 0,01 до 4 кг/га.

Носителем в композиции по настоящему изобретению может быть любое вещество, которое можно смешать с активным ингредиентом с целью облегчить нанесение композиции на обрабатываемый очаг поражения, которым может быть, например, растение, семя или почва, или с целью улучшить хранение, транспортировку или переработку. Носитель может быть твердым или жидким, в том числе веществом, которое при обычных условиях является

газом, но может быть сжато так, что образует жидкость, и для формирования композиции могут использоваться любые носители, которые обычно применяются для создания гербицидной композиции. Композиции по настоящему изобретению преимущественно содержат от 0,5 до 95 вес. % активного ингредиента.

Подходящие твердые носители включают природные и синтетические глины и силикаты, например природные кремнеземы, такие как диатомитовые земли; силикаты магния, например тальк; алюмосиликаты магния, например аттапульгиты и вермикулиты; алюмосиликаты, например каолиниты, монтмориллониты и слюда, карбонат кальция; сульфат кальция; сульфат аммония; синтетические гидратированные оксиды кремния и синтетические силикаты кальция или алюминия; элементы, на пример углерод или сера; натуральные или синтетические смолы, например кумароновые смолы, поливинилхлорид и полимеры и сополимеры стирола; твердые полихлорфенолы; битумы; воски и твердые удобрения, например суперфосфаты.

Подходящими жидкими носителями являются вода; спирты, например изо-пропанол или гликоли; кетоны, например ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон и циклогексанон; эфир; ароматические или алифатические углеводороды, например бензол, толуол и ксилол; фракции перегонки нефти, например керосин и легкие минеральные масла; хлорированные углеводороды, например четыреххлористый углерод, перхлорэтилен и трихлорэтан. Часто более удобными являются смеси различных жидкостей.

Композиции, которые используются в сельском хозяйстве, обычно состоят и транспортируются в концентрированной форме и затем разбавляются пользователем перед употреблением. Присутствие небольшого количества носителя, который является поверхностно-активным веществом, облегчает указанный процесс разбавления. Поэтому по крайней мере один носитель в композиции по настоящему изобретению является поверхностно-активным веществом. Например, композиция может содержать по крайней мере два носителя, по меньшей мере один из которых является поверхностно-активным веществом.

Поверхностно-активным веществом может быть эмульгатор; диспергатор или смачивающее средство; оно может быть, неионогенным или ионогенным. Примеры подходящих поверхностно-активных веществ включают натриевые или кальциевые соли полиакриловой кислоты или лигнинсульфоновых кислот; продукты конденсации жирных кислот, или алифатических аминов, или аминов, содержащих по крайней мере 12 атомов углерода в молекуле, с оксидом этилена и/или оксидом пропилена; сложные эфиры жирных кислот и глицерина, сорбита, сахарозы или пентаэритрита, продукты конденсации указанных соединений с оксидом этилена и оксидом пропилена; продукты конденсации жирного спирта или алкилфенола, например п-октилфенола или октилкрезола с оксидом этилена и/или оксидом пропилена; сульфаты или сульфонаты указанных продуктов конденсации; соли щелочных или щелочно-земельных металлов, преимущественно соли натрия, с эфирами серной или сульфоновой кислот, содержащими в молекуле по крайней мере 10 атомов углерода, например лаурилсульфаты натрия, вторичные алкилсульфаты натрия, натриевые соли сульфонилированного касторового масла и алкиларилсульфонаты натрия, такие как додецилбензилсульфонат; и полимеры оксида этилена и сополимеры оксида этилена и оксида пропилена. Гербицидные композиции по настоящему изобретению могут так же содержать другие биологически активные ингредиенты, например соединения, обладающие гербицидной, инсектицидной или фунгицидной активностью.

Изобретение поясняется следующими примерами. Структура полученных соединений по изобретению, полученных в указанных примерах, была подтверждена методами масс-спектрометрии и ядерного магнитного резонанса.

Пример 1.

Получение 2,6-ди(2'-хлорпирид-4'-илок-си) пиридина

Смесь 11,8 г 2,6-дибромпиридина, 13 г 2-хлор-4-гидроксипиридина и 13,8 г карбоната калия в 20 мл N,N -диметилформамида кипятят с обратным холодильником в течение 12 час. Охлаждают, прибавляют 150 мл воды и водный слой трижды по 100 мл экстрагируют

этилацетатом. Органические вытяжки объединяют и сушат над безводным сульфатом магния. Растворитель упаривают и оставшееся коричневое масло очищают испарительной колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью гексан/этилацетат (7/3). Целевое соединение получают в виде твердого вещества светло-коричневого цвета с т.пл. 95⁰С.

Элементный анализ: вычислено: С 53,9, Н 2,7, N 12,6% , найдено: С 53, 7, Н 3,0, N 12,40%.

Пример 2.

А) Получение 2-бром-6-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси) пиридина

Смесь 14,3 г 2,6-дибромпиридина, 10 г 1-метил-3-трифторметил-5-гидроксипиразола и 8,3 г карбоната калия в 20 мл N,N- диметилформамида кипятят с обратным холодильником в течение 4 час. Дают смеси остыть до комнатной температуры, прибавляют 150 мл воды и водный слой трижды по 100 мл экстрагируют этилацетатом. Органические вытяжки объединяют, сушат над безводным сульфатом магния и растворитель упаривают в вакууме. Очищают 2-бром-6-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси) пиридин испарительной колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью гексан/этилацетат (8/2) и получают твердое вещество с т.пл. 53⁰С.

Б) Получение 2- (1'-метил-3'-трифторметилпиразол - 5' - илокси) -6-(3"-трифторметилфенокси) пиридина

1,6 г моновзамещенного промежуточного соединения, полученного выше, 0,6 мл 3-гидроксibenзолтрифторида и 0,7 г карбоната калия смешивают с 2 мл N,N - диметилформамида и кипятят с обратным холодильником в течение 12 час. Охлаждают, прибавляют 50 мл воды и водный слой трижды по 50 мл экстрагируют этилацетатом. Органические вытяжки объединяют и сушат над безводным сульфатом магния, растворитель упаривают и сырой продукт очищают испарительной колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью гексан / этилацетат (9/1). Целевое соединение получают в виде масла бледно-желтого цвета.

Элементный анализ:

вычислено: С 50,6, Н 2,7,1 N 10,4%,

найденно: С 50,8, Н 2,7, N 10,6%,

Пример 3.

А) Получение 2-бром-6-бензилоксипиридина

2,9 мл бензилового спирта растворяют в 10 мл N,N – диметилформамида и медленно добавляют 0,7 г гидроксида натрия (чистота 95%). После того как выделение газа прекратится, добавляют 6 г 2,6-дибромпиридина и смесь кипятят с обратным холодильником в течение 3 час. Охлаждают, отфильтровывают через колонку с силикагелем, элюируя смесью гексан/этилацетат (1/1). Растворитель удаляют в вакууме и сырой продукт очищают испарительная колоночной хроматографией на силикагеле. Целевое соединение получают в виде бесцветного масла.

Б) Получение 2-бром-6 (4'-фторбензилокси) пиридина (альтернативный способ получения)

Получают раствор 4,6 г 6-бром-2-пиридола (синтез этого соединения описан в Syntnesis 707 (1974)) и 1,56 г гидроксида калия в 20 мл метанола. Растворитель упаривают в вакууме добавляют толуол и получают безводный пиридоксилат калия. Его растворяют в 10 мл N,N – диметилформамида, добавляют 3,7 мл 4-фторбензилабромаида и кипятят смесь с обратным холодильником в течение 2 час. После охлаждения добавляют 100 мл воды и водный слой трижды экстрагируют этилацетатом. Органические вытяжки объединяют, сушат над безводным сульфатом магния и растворитель удаляют в вакууме. Остаток очищают испарительной колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью гексан / этилацетат (95 / 5). Целевое соединение получают в виде твердого вещества белого цвета (3,3 г 44 %) с т.пл. 82⁰ С.

В) Получение 2-(2'-хлорпирид-4'-илокси)-6-бензилоксипиридина

К раствору 0,65 г 2-хлор-4-гидроксипиридина в 10 мл N,N-диметилформамида медленно добавляют 0,13 г гидроксида натрия. После того как выделение газа прекратится, добавляют 1,2 г 2-бром-6-бензилоксипиридина (получают на стадии А) и смесь кипятят с обратным

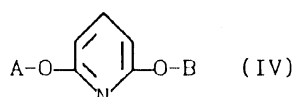
холодильником в течение 30 час. Охлаждают, отфильтровывают через колонку с силикагелем, элюируя смесью гексан / этилацетат (4/1). Растворитель удаляют в вакууме и сырой продукт очищают испарительной колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью гексан/этилацетат (9/1). Целевое соединение получают в виде желтого масла. Элементный анализ:

вычислено: С 65,3, Н 4,2, N 9,0%,

найденно: С 65,2, Н 3,9, N 9,1%.

Примеры 4-8.

Используя те или иные методики, приведенные в примерах 1-3, получают другие соединения по настоящему изобретению, характеристики которых приведены ниже в таблице 1. В указанной таблице структуру каждого соединения идентифицируют по заместителям в формуле IV



Для тех приведенных выше соединений формулы 1, которые получают в виде масла, соответствующие данные ЯМР электроскопии (в м.д. в дейтерохлороформе) приведены ниже в таблице 2.

Пример 9.

Получение 2-фтор-6-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси) пиридина

К смеси 4,54 мл (0,05 мол) 2,6-дифторпиридина в 100 мл безводного N,N – диметилформамида и 7,6 г (0,055 мол) карбоната калия порциями по одному грамму добавляют 9,3 г (0,05 мол) 1-метил-3-трифторметил-5-гидроксипиразола. Промежутки между порциями составляют 15 минут. Затем кипятят смесь с обратным холодильником в общей сложности в течение 4 час.

Охлаждают, растворитель упаривают в вакууме и остаток суспендируют в 200 мл этилацетата. Органический слой промывают 100 мл воды, отделяют и растворитель удаляют в вакууме.

После очистки испарительной колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью гексан/этилацетат (8/2), получают 5 г (38%) масла желтого цвета. Примеры 10-16.

По методике, приведенной в примере 9, получают следующие промежуточные соединения общей формулы XX (таблица 3);

Пример 17.

Получение 2-(1'-метил-3'-трифторметил-пиразол-5'-илокси) 6-феноксипиридина

Смесь 1,31 г (0,005 мол) 2-фтор-6-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси) пиридина (получение описано в примере 9), 0,51 г фенола (0,0055 мол) и 0,76 г (0,0055 мол) карбоната калия в 3 мл N,N - диметилформамида кипятят с обратным холодильником в течение 1 час. Охлаждает, выливают смесь в 20 мл воды и водный слой трижды по 20 мл экстрагируют этилацетатом. Органические вытяжки объединяют и сушат над безводным сульфатом магния. Растворитель упаривают и остаток очищают испарительной колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью гексан / этилацетат (8/2). Целевое соединение получают в виде твердого вещества белого цвета (1,1 г, 66%) с т.пл. 78°C. Примеры 18-56.

По методикам, аналогичным приведенной в примере 17, получают соединения общей формулы XX, приведенные в таблице 3а, используя в качестве исходных соединения общей формулы XX, получение которых описано в примерах 9-16.

Примеры 57-85.

По методикам, аналогичным приведенным примерам 17-48, получают соединения общей формулы XX, приведенные в таблице 3б. Примеры 86-88,

По методике, аналогичной приведенной в примере 17, получают соединения общей формулы XX, приведенные в таблице 3 с.

Пример 89.

Получение 2,6-дибром-4-метилпиридина

К раствору 2-метил-2-хлорметилоксирана (50 г, 0,47 мол) в 23 мл концентрированной соляной кислоты, охлаждаемому в бане со льдом, добавляют раствор цианида натрия (27,4 г, 0,56 мол) в 23 мл концентрированной соляной кислоты. После перемешивания при указанной температуре в течение 10 час дают реакционной смеси нагреться до 40° С. К этому раствору добавляют раствор цианида калия (33,8 г, 0,52 мол) в 50 мл воды. Нагревают реакционную смесь до 50° С и перемешивают в течение 4 час.

Дают смеси остыть, доводят рН до величины 7 и экстрагируют трижды по 150 мл этилацетатом. Органические вытяжки объединяют и сушат над безводным сульфатом магния. После удаления растворителя в вакууме получают 1,3 дициано-2-метил-2-гидроксипропан (58 г, 96%). Все полученное вещество добавляют осторожно к 33%-ному раствору бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте при охлаждении в бане со льдом. Реакционную смесь перемешивают в течение 3 дней при комнатной температуре. Растворитель удаляют в вакууме и доводят рН оставшегося коричневого масла до 12 с помощью 10-молярного водного раствора NaOH.

Щелочной раствор экстрагируют трижды по 100 мл этилацетатом. Органические вытяжки объединяют сушат над безводным сульфатом магния и растворитель удаляют в вакууме, получая 6-амино-2-бром-4-метил-пиридин (56 г, 66%) в виде бесцветных кристаллов с т.пл. 99° С.

Полученное вещество без дальнейшей очистки используют на следующей стадии.

К перемешиваемому раствору 6-амино-2-бром-4-метилпиридина (45,2 г, 0,24 мол) в 100 мл воды и 43 г концентрированной серной кислоты при охлаждении в бане со льдом добавляют нитрит натрия (13,2 г, 0,19 мол) в 20 мл воды.

Через 2 час нагревают смесь до 80°С и перемешивают еще в течение 60 минут. После охлаждения смесь экстрагируют 200 мл дихлорметана. Раствор удаляют в вакууме и получают 2-бром-4-метил-6-гидроксипиридин (20 г, 56%) в виде бесцветных кристаллов с т.пл. 152° С.

Полученное вещество смешивают с 24 г фосфорилбромидом в 100 мл бромоформа и кипятят с обратным холодильником в течение 3 час. После охлаждения реакционную смесь осторожно гидролизуют 50%-ным водным раствором гидроксида натрия и дважды экстрагируют по 100 мл дихлорметаном. Растворитель удаляют в вакууме и сырой продукт очищают испарительной колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя смесью гексан/этилацетат (7/3), 2,6-дибром-4-метилпиридин (6,9 г, 25%) получают в виде бесцветного твердого вещества с т.пл. 77°С.

Примеры 90-99.

Последовательными превращениями с использованием методик, приведенных в примерах 9-17 для 2,6-дибром-4-метилпиридина (синтез описан в примере 89), получают соединения общей формулы XX. Они приведены в таблице 4.

Пример 100.

Гербицидная активность.

Чтобы оценить их гербицидную активность, соединения по изобретению были подвергнуты испытаниям с использованием ряда растений:

кукурузы, *Zea mays* (MZ);

риса, *Oryza Sativa* (R);

ежовника петушье просо, *Echinochloa crusgalli* (BG);

овса, *Avena sativa* (O);

льняного семени, *Linum usitatissimum* (L);

горчицы, *Sinapsis alba* (M);

сахарной свеклы, *Beta vulgaris* (SB) и

соевых бобов, *Glycine max* (S).

Были проведены два вида испытаний: довсходовые испытания и послевсходовые испытания, которые проводятся до появления всходов, заключаются в распылении жидких составов соединения на почву, в которую незадолго до этого были высажены семена указанных выше растений. Тесты, которые проводятся после появления всходов, включают два типа испытаний, а именно, смачивание почвы и опрыскивание листьев. В тестах со смачиванием почвы, в которой выращиваются указанные выше растения, смачивают жидком композицией, содержащем соединение по изобретению, а в тестах с распылением на листву саженцы растений обрабатывают указанным и составами.

Почва, которую используют при проведении испытаний, представляет собой приготовленную садовую плодородную землю.

Составы, применяемые при проведении испытаний, получают из растворов испытуемых соединений в ацетоне, содержащих 0,4 мас.% продукта конденсации алкилфенол / оксидэтилена, выпускаемого под торговой марком TRITON X-155. Указанные растворы в ацетон разбавляют водой и полученные составы наносят с уровнем дозирования от 5 кг до 1 кг активного вещества на гектар, в объемном эквиваленте до 600 литров на гектар, в тестах на распыление на почву и распыление на листья и с уровнем дозирования, эквивалентном 10 кг активного вещества на гектар, в объемном эквиваленте приблизительно до 3000 литров на гектар в тестах на смачивание почвы.

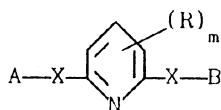
В тестах, проводимых до появления растений, в качестве контрольных используют необработанную засеянную почву, а в тестах, проводимых после появления растений, в качестве контрольных используют необработанную почву с сеянцами.

Гербицидное действие испытуемых соединений анализируют визуально через двенадцать дней после распыления на листву или почву, на тринадцатый день после смачивания почвы регистрируют по шкале 0-9. Рейтинг 0 соответствует росту контрольных образцов, а рейтинг 9 означает гибель растения. Увеличение на одну единицу по линейной шкале приблизительно соответствует усилению воздействия на 10%.

Результаты испытаний представлены ниже в таблице 5, в которой соединения идентифицируются с ссылкой на соответствующие примеры. Отсутствие номера в таблице указывает на нулевой рейтинг, звездочка свидетельствует о том, что никакого результата получено не было.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ подавления роста нежелательной растительности в очаге поражения путем обработки этого очага 2,6-замещенным пиридином, **отличающийся тем, что** в качестве 2,6-замещенного пиридина используют соединение формулы I



где X - атом кислорода;

A означает пиридинильную или пиразолильную группу, необязательно замещенную атомом галогена, C₁₋₆-алкилом или галоген-C₁₋₆-алкилом;

B означает 5 - или 6-членную циклическую углеводородную, фенильную, фенил-C₁-C₂-алкильную группу, необязательно замещенную атомами галогена, C₁₋₆-алкилом или галоген-C₁₋₆-алкилом или B принимает одно из значений, определенных для A;

R - атом галогена или C₁₋₆ -алкил;

m = 0 или 1.

2. Способ по п.1, где B означает 5-или 6-членную циклическую углеводородную, фенильную, фенил - (C₁-C₂) - алкильную группу, необязательно замещенную атомом галогена, или C₁₋₆-алкилом, или галоген-C₁₋₆-алкилом.

3. Способ по п.1 или 2, где каждая из групп А и В содержит заместитель в 3-м положении, если это возможно.

4. Способ по п.3, **отличающийся тем, что** каждая из групп А и В замещена атомом хлора, метильной группой и/или трифторметильной группой.

5. Способ по п.4, **отличающийся тем, что** группа А означает 2-хлорпирид-4-ильную или 1-метил-3-трифторметилпиразол-5-ильную группу, а группа В представляет собой 3-трифторметилфенильную или бензильную группу или принимает одно из значений, определенных для А.

6.Способ по любому из предыдущих пунктов, **отличающийся тем, что** $m = 0$.

7.Способ по п.1, **отличающийся тем, что** соединение формулы 1 представляет собой одно из следующих соединений: 2,6-ди-(2'-хлорпирид-4'-илокси) пиридин;

2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(3'-трифторметилфенокси) пиридин;

2-(2'-хлорпирид-4'-илокси)-6-бензилоксипиридин;

2-(1'-метил-3'- трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-бензилоксипиридин;

2,6-ди-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси) – пиридин;

2-(2'-хлорпирид-4-илокси)-6-(3"-трифторметилфенокси)-пиридин;

2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(2"-хлорпирид-4"-илокси)пиридин;

2-(пиридин-2-илокси) -6-феноксипиридин;

2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-феноксипиридин;

2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-циклопентилоксипиридин;

2-(2'-хлорпирид-4'-илокси)-6-феноксипиридин;

2-(2'-хлорпирид-4'-илокси)-6-(3"-трифторметил-4"-фторфенилокси)пиридин;

2(2'-хлорпирид-4'-илокси)-6-(2"-фторфенилокси)пиридин;

2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-фторфенилокси)пиридин;

2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(2"-фторфенилокси) пиридин;

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

2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(2"-метилфенилокси)пиридин;

2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(2"-пиридилокси)пиридин;

2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(3"-хлорпирид-5"-илокси) пиридин;

2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(2"-хлорпирид-6"илокси) пиридин;

2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(3"-фторфенилокси)пиридин; 2-(1'-метил-3'-метилпиразол-5'-илокси)-6-(3"-трифторметил-4"-фторфенилокси) пиридин;

2,6-ди-(1'-метил-3'-метилпиразол-5'-илокси) пиридин;

2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(1"-метил-3"-метилпиразол-5"-илокси)пиридин;

2-(1'-метил-3'-трет-бутилпиразол-5'-илокси)-6-(1"-метил-3"-метилпиразол-5"-илокси)пиридин;

2-(1'-метил-3'-трифторметилпиразол-5'-илокси)-6-(1"-метил-3"-трет-бутилпиразол-5"-илокси)пиридин;

2-(1'-метил-3'-метилпиразол-5'-илокси)-6-(1"-метил-3"-изопропилпиразол-5"-илокси) пиридин;

2,6-ди-(1'-метил-3'-этилпиразол-5'-илокси) пиридин;

2-(1'-метил-3'-трифторметил-1-пиразол-5'-илокси)-6-(1"-метил-3"-изопропилпиразол-5"-илокси)пиридин;

2,6-ди-(1'-метил-3'-изопропилпиразол-5'-илокси) пиридин;

2,6-ди-(1'-метил-3'-трет-бутилпиразол-5'-илокси)пиридин;

2-(1'-метил-3'-трет-бутилпиразол-5'-илокси)-6-(2"-хлорпирид-4"-илокси) пиридин;

2-(1'-метил-3'-трет-бутилпиразол-5'-илокси)-6-(4"-фторфенилокси) пиридин;

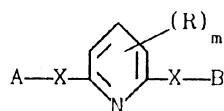
2-(1'-метил-3'-трет-бутилпиразол-5'-илокси)-6-(3"-фторфенилокси) пиридин;

2-(1'-метил-3'-трет-бутилпиразол-5'-илокси)-6-(2"-фторфенилокси) пиридин;

2-(2'-хлорпирид-4'-илокси)-6-(2"-метилфенилокси)-пиридин;

2-(2'-хлорпирид-4'-илокси)-6-(4"-фторфенилокси) пиридин;

[illegible]



где X-атом кислорода;

A означает пиридинильную или пиразолильную группу, необязательно замещенную атомом галогена, C₁₋₆-алкилом или галоген C₁₋₆-алкилом;

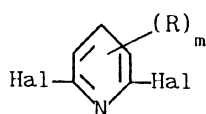
B означает 5-или 6-членную циклическую углеводородную, фенильную, фенил-C₁₋₂-алкильную, пиридинильную или пиразолильную группу, необязательно замещенную атомами галогена, C₁₋₆-алкилом или галоген-C₁₋₆-алкилом,

R - атом галогена или C₁₋₆-алкил;

m = 0 или 1.

9. Соединение по п.8, где m, AX и BX принимают значения по любому из пп.2-6.

10. Способ получения соединения по п.8, где группы A и B являются одинаковыми, который включает взаимодействие 2,6-дигалопиридина формулы II



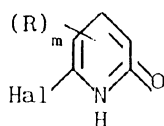
по меньшей мере с двукратным молярным избытком соли металла со спиртом формулы AXH, причем символы R, A, X и m принимают значения по п.1, а Hal-атом галогена.

11. Способ получения соединения по п.8, где группа B отличается от группы A, который включает взаимодействие 2,6-дигалопиридина формулы самое большее с эквимольным количеством соли металла со спиртом формулы II AXH с последующим взаимодействием по меньшей мере с эквимольным количеством соли металла со спиртом формулы BXH.

12. Способ по п.10 или 11, в котором реакцию проводят в полярном органическом растворителе.

13. Способ по пп.10, 11 или 12 в котором соль щелочного металла и спирта реагирует с дигалопиридином при повышенной температуре.

14. Способ получения соединения по п.8, где группа B отличается от группы A, который включает взаимодействие галопиридола формулы III



с гидроксидом щелочного металла с последующим взаимодействием галогенида формулы VHal, где каждый Hal - атом галогена, после чего продукт взаимодействует с солью металла со спиртом формулы AXH.

15. Гербицидная композиция, содержащая 2,6-замещенный пиридин, носитель и/или поверхностно-активное вещество, отличающаяся тем, что в качестве 2,6- замещенного пиридина она содержит соединение формулы I по п.8 или 9 в количестве 0,5 - 95,0 мас.%.

Таблица 1

Пример №	A	B	Температура плавления °C	Элементный анализ Вычислено/найдено		
				C	H	N
1	2	3	4	5	6	7

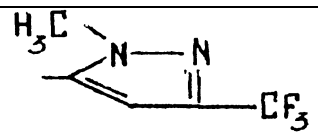
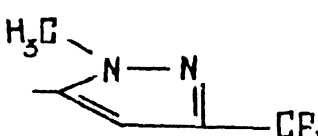
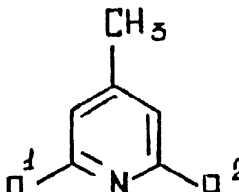
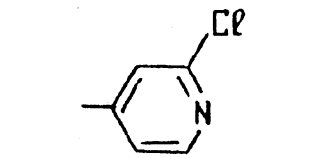
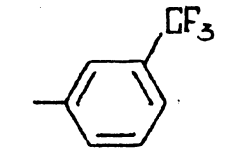
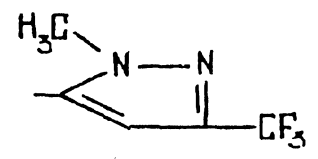
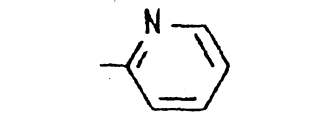
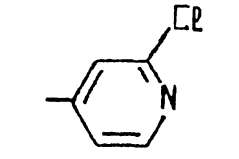
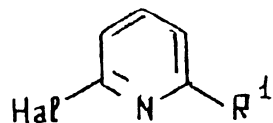
4		-CH ₂ фенил	Масло (ЯМР)	58,4 58,0	4,0 3,7	12,0 11,9
5			111	44,2 44,2	2,7 2,8	17,2 16,7
6			Масло (ЯМР)	55,7 55,7	2,7 2,5	7,6 7,3
7	 	 фенил	Масло (ЯМР)	48,6 48,7	2,7 2,8	15,1 14,9
8			Масло (ЯМР)	64,3 64,2	3,7 3,7	9,4 9,2

Таблица 2

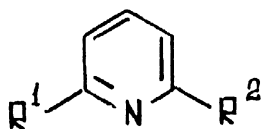
Соединения по примеру №	Данные ЯМР спектроскопии
2	3,88 (синглет, группа CH ₃), 5,84 (синглет, 1H), 6,73 (дублет, 1H), 6,80 (дублет, 1H) 7,22-7,34 (мультиплет, 2H), 7,46-7,51 (мультиплет, 2H), 7,79 (триплет, 1H).
3	5,19 (синглет, 2H- бензильный), 6,62 (дублет дублетов, 1H), 6,88 (дублет дублетов, 1H), 7,05 (дублет, 1H), 7, 23-7,37 (мультиплет, 6H), 7,65 (треплет, 1H), 8,22 (дублет, 1H),
4	3,67 (синглет, группа CH ₃), 5,18 (синглет, 2H- бензильный), 6,20 (синглет, 1H), 5,65 (дублет, 1H), 6,62 (дублет, 1H), 7,23-7,40 (мультиплет, 5H) 7,66 (треплет, 1H).
6	6,75 (дублет, 1H), 6,89 (дублет, дублетов, 1H), 7,02 (дублет, 1H), 7,29 (мультиплет, 2H), 7,36 (синглет, 1H), 7,83 (треплет, 1H), 8,19 (дублет, 1H).
7	3,72 (синглет, группа CH ₃), 6,12 (синглет, 1H) 6,81-6,89 (мультиплет, 2H), 6,92-69,7 (мультиплет, 1H), 7,08 (дублет, 1H), 7,88 (дублет, 1H), 8,29 (дублет, 1H).
8	6,66 (дублет, 1H), 6,69 (дублет, 1H), 6,93 (дублет, дублетов, 1H), 7,08 (дублет, 2H), 7,12-7,22 (мультиплет, 2H), 7,31-7,39 (мультиплет, 2H), 7,75 (треплет, 1H), 8,18 (дублет, 1H).

Таблица 3



Пример №	R ¹
10	1' – 3'- диметилпиразол - 5'- илокси
11	1'-метил– 3'- трет- бутилпиразол- 5'- илокси
12	1'-метил– 3'- этилпиразол- 5'- илокси
13	1'-метил– 3'- изо-пропилпиразол- 5'-илокси
14	1'-этил-3'-трифторметилпиразол- 5'- илокси
15	2'-хлорпирид- 4'- илокси
16	3'-хлорпирид- 5'- илокси

Таблица 3а



Пример №	R ¹	R ²	Т.пл. (°C)	Выход(%)
18	1'-метил– 3'-CF ₃ - пиразол- 5'- илокси	циклопентилокси	масло	36
19	2'-хлорпирид-4'-ил	фенилокси	масло	14
20	2'-хлорпирид-4'-ил	3'' –трифторметил-4''- фторфенилокси	71	29
21	2'-хлорпирид-4'-ил	-2''- фторфенилокси	79	32
22	1'-метил–3'-CF ₃ - пиразол-5'-илокси	4''- фторфенилокси	95	25
23	1'-метил–3'-CF ₃ - пиразол-5'- илокси	2''- фторфенилокси	104	54
24	1'-метил-3'-CF ₃ - пиразол-5'- илокси	2'', 4''-дифторфенилокси	98	58
25	1'-метил-3'-CF ₃ - пиразол-5'-илокси	2''-метилфторфенилокси	масло	40
26	1'-метил-3'-CF ₃ - пиразол-5'-илокси	2''- пиридилокси	135	42
27	1'-метил-3'-CF ₃ -	2''-хлорпирид-	масло	32

	пиразол-5'-илокси	5''-илокси		
28	1'-метил-3'-CF ₃ -пиразол-5'-илокси	2''-хлорпирид-6''-илокси	масло	27
29	1'-метил-3'-CF ₃ -пиразол-5'-илокси	3''- фторфенилокси	66	51
30	1'-метил-3'-метил пиразол-5'-илокси	3'- трифторметил-4''- фторфенилокси	масло	29
31	1'-метил-3'-метил пиразол-5'-илокси	1-метил-3-метил - пиразол-5-илокси	масло	49
32	1'-метил-3'-три-фторметилпиразол-5'-илокси	1''-метил-3''-пиразол- 5''-илокси	85	73
33	1'-метил-3'-трет-бутилпиразол-5'-илокси	1'' -метил-3'' -метил - пиразол-5'' -илокси	масло	50
34	1'-метил-3'-трет-бутилпиразол-5'-илокси	1''-метил-3''-метил-изо-пропилпиразол-5''-илокси	масло	90
35	1'-метил-3'-три-фторметилпиразол-5'-илокси	1''-метил-3''-трет-бутилпиразол-5'' - илокси	масло	85
36	1'-метил-3'-метил пиразол-5'-илокси	1''-метил-3''-изо-пропилпиразол-5''-илокси	масло	36
37	1'-метил-3'-этил-пиразол-5'-илокси	1'-метил-3'-этил- пиразол-5'-илокси	масло	18
38	1'-метил-3'-три-фторметилпиразол-5'-илокси	1'-метил-3'-изо-пропилпиразол-5'-илокси	масло	42
39	1'-метил- 3'-изо-пропилпиразол-5'-илокси	1'-метил-3'-изо-пропилпиразол-5'-илокси	масло	44
40	1'-метил-3'-трет-бутилпиразол-5'-илокси	1'-метил-3'-трет-бутилпиразол-5'-илокси	масло	33
41	1'-метил-3'-трет-бутилпиразол-5'-илокси	2''-хлорпирид-4'' - илокси	масло	78
42	1' -метил- 3'- трет-бутилпиразол-5'-илокси	4'' - фторфенилокси	масло	82
43	1' -метил- 3'- трет-бутилпиразол-5'-илокси	3''- фторфенилокси	масло	82
44	1' -метил- 3'- трет-бутилпиразол-5'-илокси	2''- фторфенилокси	масло	53
45	2'-хлорпирид- 4' – илокси	2''- метилфенилокси	масло	32
46	2'-хлорпирид- 4' – илокси	4''- фторфенилокси	масло	35
47	2'-хлорпирид- 4' –	3''- фторфенилокси	масло	36

	илокси			
48	3'-хлорпирид- 5'-илокси	3'-хлорпирид- 5'-илокси	62	54
49	1'-метил– 3'-CF ₃ -пиразол- 5'- илокси	3'', 4'' - диметил фенилокси -	88	70
50	1'-метил– 3'-CF ₃ -пиразол- 5'- илокси	3''-метил- 4'' - хлор-фенилокси	52	41
51	1'-метил– 3'-CF ₃ -пиразол- 5'- илокси	3''метил- 4'' - нитрофенилокси	103	55
52	1'-метил– 3'-CF ₃ -пиразол- 5'- илокси	3'', 4'' - дихлорофенилокси	92	27
53	1'-метил– 3'-CF ₃ -пиразол- 5'- илокси	3'',-трифторметил - 4'' - хлорфенилокси	70	68
54	1'-метил– 3'-CF ₃ -пиразол- 5'- илокси	3'' - цианофенилокси	91	71
55	1' ¹ -метил– 3'-CF ₃ -пиразол- 5'- илокси	3'' - хлор- 4'' - цианофенилокси	95	16
56	1'-метил– 3'-CF ₃ -пиразол- 5'- илокси	3'' - хлор- 4'' - фтор-фенилокси	76	65

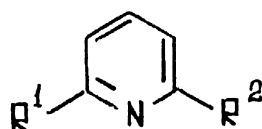
Таблица 3б

Пример №	R ¹	R ²	Т.пл. (°C)	Выход (%)
57	1'-метил– 3' –метил-пиразол- 5 ¹ - илокси	3''-фторбензилокси	масло	68
58	1'-метил– 3' –CH ₃ -пиразол- 5'- илокси	4''-фторбензилокси	масло	44
59	1'-метил– 3' –CH ₃ -пиразол- 5 ¹ - илокси	2''-фторбензилокси	масло	33
60	1'-метил– 3' –CH ₃ -пиразол- 5'- илокси	4''-трифторметилбензилокси	масло	43
61	1'-метил– 3' – CH ₃ -пиразол- 5'- илокси	3''-трифторметилбензилокси	масло	38
62	1'-метил– 3' – CH ₃ -пиразол- 5'- илокси	4''-метилбензилокси	масло	39
63	1'-метил– 3' – CH ₃ -пиразол- 5'- илокси	2''-метилбензилокси	масло	39
64	1'-метил– 3' – CH ₃ -пиразол- 5'- илокси	4''-трет-бутил -бензилокси	масло	35
65	1'-метил– 3' – CH ₃ -пиразол- 5'- илокси	3''-хлорбензилокси	масло	36
66	1'-метил– 3' – CH ₃ -пиразол- 5'- илокси	3'-метилбензилокси	масло	41
67	1'-метил– 3' – CH ₃ -пиразол- 5'- илокси	2'', 6'' -дихлорбензилокси	110	67
68	1'-метил– 3' – CH ₃ -пиразол- 5'- илокси	альфа -метилбензилокси	масло	50
69	1'-метил– 3' – CH ₃ -пиразол- 5'- илокси	4''-хлорбензилокси	масло	63
70	1'-метил– 3' – CH ₃ -пиразол- 5'- илокси	2''-хлорбензилокси	масло	57

	пиразол- 5'- илокси			
71	1'-метил– 3' – CH ₃ - пиразол- 5'- илокси	2'', 4'' -дифторбензилокси	масло	20
72	1'-метил– 3' – CH ₃ - пиразол- 5'- илокси	2'', 4'', 5'' -трифтор- бензилокси	68	20
73	1'-метил– 3' – CH ₃ - пиразол- 5'- илокси	2'', 3'', 4''-трифтор- бензилокси	55	25
74	2'-хлорпирид- 4 -илокси	4- фторбензилокси	масло	6
75	1'-метил– 3' – CH ₃ - пиразол- 5'- илокси	альфа –трифторметил- бензилокси	75	67
76	1'-метил– 3' – третбутилпиразол- 5'- илокси	2'' -метилбензилокси	масло	51
77	2'-хлорпирид- 4' -илокси	2'' - фторбензилокси	масло	27
78	2'-хлорпирид- 4' -илокси	3'' - фторбензилокси	масло	55
79	2'-хлорпирид- 4' -илокси	2' - метилбензилокси	масло	52
80	2'-хлорпирид- 4' -илокси	2'',4''- дифторбензилокси	масло	34

81	1'-метил– 3'-трет- бутилпиразол- 5'- илокси	4'' - фторбензилокси	масло	33
82	1'-метил– 3'-трет- бутилпиразол- 5'- илокси	3'' - фторбензилокси	масло	41
83	1'-метил– 3'-трет- бутилпиразол- 5'- илокси	2'' - фторбензилокси	61	50
84	1'-метил– 3'-трет- бутилпиразол- 5'- илокси	2'', 4''- дифторбензилокси	масло	22
85	1'-метил– 3'-трет- бутилпиразол- 5'- илокси	бензилокси	масло	29

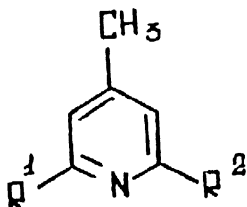
Таблица 3с



Пример №	R ¹	R ²	Т.пл. (°C)	Выход(%)
86	1'-метил– 3'-CF ₃ - пиразол- 5'- илокси	1'' -фенитилэтилокси	масло	39
87	1'-метил– 3'-CF ₃ -	2'' -пропинилокси	57	19

	пиразол- 5'- илокси			
88	1'-метил- 3'-CF ₃ - пиразол- 5'- илокси	трет-бутилокси	масло	77

Таблица 4



Пример №	R ¹	R ²	Т.пл. (°C)	Выход (%)
90 (WL 396407)	1'-метил- 3'-CF ₃ - пиразол- 5'- илокси	1'-метил- 3'-CF ₃ - пиразол- 5'- илокси	93	52
90 (CL 3700222)	1'-метил- 3'-CF ₃ - пиразол- 5'- илокси	3'-фторфенилокси	68	22
92 (CL 3700223)	1'-метил- 3'-CF ₃ - пиразол- 5'- илокси	2''-фторфенилокси	67	27
93 (CL 370024)	1'-метил- 3'-CF ₃ - пиразол- 5'- илокси	2'',-4'' дифторфенилокси	84	21
94 (CL 370025)	1'-метил- 3'-CF ₃ - пиразол- 5'- илокси	2''-метилфенилокси	91	11
95 (CL 370026)	1'-метил- 3'-CF ₃ - пиразол- 5'- илокси	3''-хлорпирид- 5'' - илокси	64	20
96 (CL 370029)	1'-метил- 3'-CF ₃ - пиразол- 5'- илокси	фенилокси	масло	37
97 (CL 370030)	2'-хлорпирид -4' - илокси	фенилокси	масло	17
98 (CL 370031)	2'-хлорпирид -4' - илокси	2''-метилфенилокси	масло	13
99 (WL 396406)	1'-метил- 3'-CF ₃ - пиразол- 5'- илокси	бензилокси	масло	66

Анализы

Пример №	С (%)		Н (%)		N (%)	
	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено

1	53.9	53.7	2.7	3.00	12.6	12.4
2A	37.3	36.8	2.2	2.0	13.0	13.2
2B	50.6	50.8	2.7	2.7	10.4	10.6
3A	54.6	54.7	3.8	3.6	5.3	5.3
3 B	51,1	51,1	3,2	3,1	5,0	4,8
3C	65,3	65,2	4,2	3,9	9,0	9,1

Примеры 4-8 в таблице 1

4	58,4	58,0	4,0	3,7	12,0	11,9
5	44,2	44,3	2,7	2,8	17,2	16,7
6	55,7	55,7	2,7	2,5	7,6	7,3
7	48,6	48,7	2,7	2,8	15,1	14,9
8	64,3	64,2	3,7	3,7	9,4	9,2

Пример 9

9	46,0	45,7	2,7	25	16,1	16,0
---	------	------	-----	----	------	------

Примеры 10-16 в таблице 2

10	58,0	58,1	4,9	4,7	20,3	20,4
11	62,6	62,8	6,5	6,5	16,9	16,6
12	59,7	59,3	5,5	5,3	19,0	18,6

Пример №	С (%)		Н (%)		N (%)	
	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено

13	61,3	61,2	6, 0	6,0	17,9	17,8
14	48,0	47,7	3,3	3,1	15,3	15,5
15	53,5	53,4	2,7	2,4	12,5	12,1
16	53,5	53,1	2,7	2,4	12,5	12,0

Пример № 7

17	57,3	57,1	3,6	3,8	12,5	12,3
----	------	------	-----	-----	------	------

Примеры 18 –56 в таблице 3а

18	55,0	55,1	4,9	4,9	12,8	12,6
19	64,3	64,2	3,7	3,7	9,4	9,2
20	53,1	52,8	2,4	2,2	7,3	7,4
21	60,7	60,4	3,2	3,4	8,8	8,7
22	54,4	54,2	3,1	3,4	11,9	11,8
23	54,4	53,9	3,1	3,4	11,9	12,1
24	51,8	52,2	2,7	2,9	11,3	11,1
25	58,4	58,2	4,0	3,9	12,0	12,0
26	53,6	53,5	3,3	3,4	16,7	16,6
27	48,6	48,9	2,7	2,7	15,1	15,0
28	48,6	48,5	2,7	2,8	15,1	15,1
29	54,4	54,1	3,1	3,0	11,9	11,6
30	48,5	48,4	2,4	2,5	10,0	9,8
31	60,2	60,3	5,7	5,3	23,4	23,0
32	51,0	51,0	4,0	3,8	19,8	19,9
33	63,6	63,2	6,8	6,5	20,5	20,2
34	65,0	64,8	7,4	7,4	19,0	19,1
35	54,7	54,7	5,1	5,1	17,7	17,6

36	62,4	62,2	6,5	6,5	21,4	21,2
37	62,4	62,0	6,5	6,4	21,4	21,3
38	53,5	53,4	4,8	4,8	18,4	18,1
39	64,2	64,4	7,1	7,0	19,7	19,7
40	65,8	65,9	7,6	7,6	18,3	18,1
41	60,2	60,2	5,3	5,4	15,6	15,6
42	66,8	66,5	5,9	6,0	12,3	12,2
43	66,8	66,7	5,9	5,8	12,3	12,4
44	66,8	66,7	5,9	5,7	12,3	12,3
45	65,3	65,3	4,2	4,0	9,0	8,8
46	60,7	60,8	3,2	3,2	8,8	9,0
47	60,7	60,9	3,2	3,3	8,8	8,8
48	53,9	53,7	2,7	2,9	12,6	12,5
49	59,5	59,5	4,4	4,3	11,6	11,6
50	53,2	52,9	3,4	3,2	10,9	10,6
51	56,4	56,5	3,6	3,6	15,5	15,2
52	47,5	47,6	2,5	2,3	10,4	10,4
53	46,6	46,6	2,3	2,4	9,6	9,4
54	56,7	56,6	3,1	2,8	15,5	15,5
55	51,7	51,8	2,6	2,6	14,2	14,0
56	49,6	49,5	2,6	2,4	10,8	11,0

Пример 57-85 в таблице 3б

Пример №	С (%)		Н (%)		N (%)	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
57	55.6	55.9	3.6	3.6	11.4	11.2
58	55.6	55.5	3.6	3.3	11.4	11.0
59	55.6	55.4	3.6	3.3	11.4	11.2
60	51.8	51.8	3.1	3.0	10.1	9.9
61	51.8	51.5	3.1	4.6	10.1	10.1
62	59.5	59.4	4.4	4.5	11.6	11.5
63	59.5	59.5	4.4	5.3	11.6	11.5
64	62.2	62.3	5.5	3.5	10.4	10.4
65	53.2	53.2	3.4	4.4	11.0	10.8
66	59.5	59.4	4.4	2.9	11.6	11.3
67	48.8	49.2	2.9	4.1	10.1	10.3
68	59.5	59.5	4.4	3.3	11.6	11.2
69	53.2	53.0	3.4	3.4	11.0	11.0
70	53.2	53.3	3.4	3.0	11.0	10.8
71	53.0	52.7	3.1	2.9	10.9	11.0
72	50.6	50.6	2.7	2.4	10.4	10.3
73	50.6	50.1	2.7	3.4	10.4	10.7
74	61.7	61.7	3.7	3.1	8.5	8.1
75	51.8	51.6	3.1	6.9	10.1	10.0
76	71.8	71.5	7.2	3.7	12.0	11.8
77	61.7	61.8	3.7	3.7	8.5	8.4
78	61.7	61.7	3.7	3.7	8.5	8.3
79	66.2	66.0	4.6	4.7	8.6	8.6

80	58.5	58.0	3.2	2.8	8.0	8.3
81	67.6	67.6	6.2	6.0	11.8	11.7
82	67.6	68.0	6.2	6.2	11.8	11.8
83	67.6	67.7	6.2	6.3	11.8	11.8
84	64.3	64.3	5.7	5.4	11.2	11.0
85	71.2	71.4	6.9	6.9	12.4	12.0

Примеры 86-88 в таблице 3 с

86	59.5	59.4	4.4	4.2	11.6	11.6
87	52.5	52.5	3.4	3.6	14.1	14.0
88	53.3	53.0	5.1	5.2	13.3	13.3

Пример 89

89	28.7	28.7	2.0	1.8	5.6	5.8
----	------	------	-----	-----	-----	-----

Примеры 90-99 в таблице 4

90	55.0	54.8	4.9	4.8	12.8	12.8
91	55.6	55.6	3.6	3.7	11.4	11.2
92	55.6	55.3	3.6	3.4	11.4	11.3
93	53.0	52.6	3.1	3.0	10.9	10.9
94	59.5	59.5	4.4	4.2	11.6	11.5
95	49.9	50.0	3.1	3.1	14.6	14.4
96	58.5	58.1	4.0	3.8	12.0	11.9
97	65.3	65.4	4.2	3.9	9.0	8.8
98	66.2	66.1	4.6	4.2	8.6	8.6
99	59.5	59.2	4.4	4.1	11.6	11.4

Таблица 5

Соединение по примеру №	Смачивание почвы и 10 кг /га Доза Распыление на листву до появления растения кг/га																										
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		
1	6	2	8	5	6	7	7	4	5	4	2	8	5	8	8	8	6	4	0	6	4	4	8	8	9		
									1	2	0	7	2	7	8	8	6	2	0	5	0	2	7	8	2		
2	6	6	8	7	5	8	8	4	5	6	6	8	7	6	8	9	8	6	5	9	7	7	8	9	6		
									1	5	4	8	6	5	8	9	8	2	2	8	6	7	8	8	5		
3	6	7	8	5	2	7	6	1	5	7	7	8	7	8	9	9	8	6	6	9	7	7	9	9	7		
									1	6	6	7	6	8	9	9	8	6	5	9	6	7	9	9	6		
4	6	7	8	7	4	9	7	1	5	8	7	8	7	8	9	9	8	7	7	9	8	9	9	9	8		
									1	7	6	8	7	8	9	9	8	6	5	9	8	8	9	9	7		
5	x	x	x	x	x	x	x	x	5	6	7	8	7	8	8	9	8	6	4	9	7	9	8	9	7		
									1	6	5	8	7	8	8	8	8	5	2	9	7	9	8	9	6		
6	7	4	7	6	2	5	6	0	5	7	5	8	7	8	8	9	7	5	7	8	4	5	7	6	2		
									1	6	4	8	7	8	8	9	6	2	2	5	1	2	4	5	0		

Продолжение таблицы 5

Соединение по приказу №	Смачивание почвы и 10 кг /га Доза Распыление на листву до появления растения кг/га																										
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		
7	7	7	8	7	6	8	8	4	5	7	6	8	8	7	9	9	8	5	6	8	6	7	8	9	6		
									1	6	5	8	7	7	9	9	8	4	2	8	5	6	8	8	5		
8	0	0	3	0	0	4	3	0	5	2	1	8	6	5	7	9	2	0	0	0	0	0	0	0	0		
									1	0	0	7	0	2	6	6	1	0	0	0	0	0	0	0	0		
18	x	x	x	x	x	x	x	x	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
									1	4	2	6	4	4	8	6	5	1	1	2	3	0	6	2	0		
19	0	0	3	0	0	4	3	0	5	2	1	8	6	5	7	9	2	0	0	0	0	0	0	0	0		
									1	0	0	7	0	2	6	6	1	0	0	0	0	0	0	0	0		
20	5	4	7	6	3	5	6	4	5	7	5	8	7	8	9	9	8	6	5	8	7	5	8	9	6		
									1	7	4	8	6	8	9	9	8	6	4	8	6	4	7	9	6		
21	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	8	6	3	0	0	0	0	0	0	0	0		
									1	0	0	0	0	0	6	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
57	6	8	8	7	7	9	9	6	5	8	8	8	7	8	9	9	8	6	7	9	8	8	9	9	8		
									1	7	5	8	6	8	9	9	8	5	2	9	8	8	9	9	7		

Продолжение таблицы 5

Соединение по приказу №	Смачивание почвы и 10 кг /га Доза Распыление на листву до появления растения кг/га																										
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		
57	6	8	8	7	7	9	9	6	5	8	8	8	7	8	9	9	8	6	7	9	8	8	9	9	8		
									1	7	5	8	6	8	9	9	8	5	2	9	8	8	9	9	7		
58	8	7	8	8	7	8	9	5	5	8	7	8	7	7	9	9	8	7	7	9	9	8	9	9	7		
									1	7	6	8	7	7	8	9	8	6	5	9	8	7	9	9	6		
59	4	3	7	7	6	8	9	3	5	7	6	8	7	7	8	9	8	6	6	9	8	7	9	9	5		
									1	6	5	8	6	7	8	9	8	5	4	9	7	6	9	9	4		
60	3	0	6	4	3	8	6	2	5	7	4	8	7	7	9	9	8	4	0	9	7	5	9	9	3		
									1	6	2	7	6	7	8	9	8	3	0	8	6	4	9	9	2		
61	2	0	6	5	4	8	8	2	5	7	5	8	8	8	9	9	8	5	0	9	8	6	9	9	2		
									1	6	4	7	7	7	8	9	7	4	0	7	8	6	9	9	0		
62	3	0	6	5	7	8	8	4	5	6	6	8	7	7	8	9	8	5	0	9	8	7	9	9	4		
									1	5	5	6	5	7	7	9	7	4	0	9	5	6	9	9	3		

Продолжение таблицы 5

Соединение по при- казу №	Смачивание почвы и 10 кг /га Доза <u>Распыление на листву до появления растения</u> кг/га																										
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		
63	6	5	7	4	7	8	8	6	5	7	6	8	8	7	8	9	8	6	5	9	8	8	9	9	7		
									1	6	5	8	7	7	8	9	8	5	4	9	7	8	9	9	6		
64	2	0	5	1	4	7	6	2	5	7	2	8	7	7	9	9	7	0	0	7	2	0	7	5	2		
									1	7	0	7	6	7	8	9	7	0	0	5	0	0	5	4	0		
65	6	2	8	7	5	7	9	2	5	8	6	8	6	7	9	9	8	6	3	9	6	4	9	9	4		
									1	7	5	8	6	7	9	9	7	4	0	8	5	2	9	8	0		
66	4	0	5	4	3	7	8	0	5	6	4	8	7	7	9	9	7	5	0	9	6	4	9	9	2		
									1	5	2	7	6	7	8	9	6	2	0	8	5	3	8	8	0		
67	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5	0	5	4	6	8	9	5	0	0	0	0	0	0	0	0		
									1	4	0	5	1	4	8	8	4	0	0	0	0	0	0	0	0		
68	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	4	5	9	8	5	2	0	4	0	0	6	2	0		
									1	4	4	2	2	4	7	8	4	0	0	2	0	0	5	0	0		
69	6	6	8	7	5	8	8	2	5	8	7	8	7	8	9	9	8	6	7	9	8	6	9	9	6		
									1	7	6	8	7	8	9	9	7	6	5	9	7	5	9	9	5		

Соединение по приказу №	Смачивание почвы и 10 кг /га Доза <u>Распыление на листву до появления растения</u> кг/га																										
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		
70	6	5	8	5	5	7	8	3	5	7	6	8	7	7	9	9	8	5	6	9	7	7	9	9	6		
									1	6	5	8	5	7	9	9	8	5	5	9	6	6	9	9	5		
71	x	x	x	x	x	x	x	x	5		5	7	7	8	9	9			6	9	6	5	8	9			
									1		2	6	5	7	7	8			2	8	6	4	8	9			
72	8	7	8	7	5	6	4	7	5	7	6	8	8	8	9	9	8	6	5	9	9	8	9	9	7		
									1	7	5	8	8	7	9	9	8	6	5	8	8	8	8	9	6		
73	4	5	7	4	3	5	6	4	5	6	4	8	8	8	9	9	8	6	4	9	8	7	8	9	7		
									1	5	2	8	8	7	9	9	8	5	2	8	7	6	8	8	4		
74	x	x	x	x	x	x	x	x	5	7	5	8	7	8	9	9	8	5	5	9	7	5	8	9	2		
									1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		

таблица 5 (окончание)

Соединение по приказу №	Смачивание почвы и 10 кг /га Доза Распыление на листву до появления растения кг/га																								
	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S		Mz	R	BG	O	L	M	SB	S	Mz	R	BG	O	L	M	SB	S
86	6	0	7	4	6	8	9	4	5	7	6	8	8	7	9	9	8	4	3	9	7	4	8	8	3
									1	7	5	8	7	6	8	8	7	2	0	8	4	2	8	7	0
90	6	5	7	7	4	7	5	3	5	6	7	8	7	8	8	9	8	4	5	9	7	8	9	9	6
									1	6	5	8	7	7	7	9	8	3	0	8	7	7	8	9	5
99	5	4	8	7	5	7	7	3	5	7	5	8	8	8	8	9	8	6	5	9	8	8	9	9	7
									1	7	5	7	7	7	8	9	8	6	5	9	8	8	9	9	7