



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

204050
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/42

(22) Přihlášeno 28 06 79
(21) (PV 4471-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 06 78
(P 28 28 293.1)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 12 83

(72)
Autor vynálezu

RIEBEL HANS-JOCHEM dr., SELTERS, THOMAS RUDOLF dr.,
WUPPERTAL, EUE LUDWIG dr., LEVERKUSEN, FAUST WILFRIED dr.,
ODENTHAL a SCHMIDT ROBERT RUDOLF dr., KÖLN (NSR)

(73)
Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Prostředek k ochraně kulturních rostlin před poškozením
herbicidně účinnými thiolkarbamáty nebo/a acetanilidy a způsob
výroby N-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldinu

1

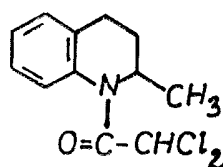
Vynález se týká nového N-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldinu, způsobu jeho výroby a jeho použití jako prostředku (protijedy) k ochraně kulturních rostlin proti poškození herbicidy.

V dané souvislosti se výše zmíněnými prostředky (protijedy, antidoty) míní látky schopné specificky antagonizovat škodlivé účinky herbicidů na kulturní rostliny, tzn. chránit kulturní rostliny a přitom nijak značně neovlivňovat herbicidní účinnost na potírané plevely.

Je známo, že určité thiolkarbamáty a acetanilidy při použití k hubení plevelů v kuřáci a jiných kulturách způsobují menší nebo větší škody na kulturních rostlinách. Dále je známo, že určité sloučeniny, jako například N-dichloracetyl-2-methylindolin a N-dichloracetyl-cis,trans-dekahydrochinolin, jsou vhodné k zmírňování škod, jež způsobují thiolkarbamáty nebo acetanilidy na kulturních rostlinách (viz DOS číslo 2 218 097). Účinnost těchto látek jako protijedů není však vždy zcela uspokojivá.

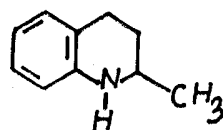
Nyní byl nalezen nový N-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin vzorce I.

2



(I)

Dále bylo zjištěno, že se nový N-dichloracetyl-1,2,3,6-tetrahydrochinaldin shora uvedeného vzorce I získá tak, že se 1,2,3,4-tetrahydrochinolin vzorce II



(II)

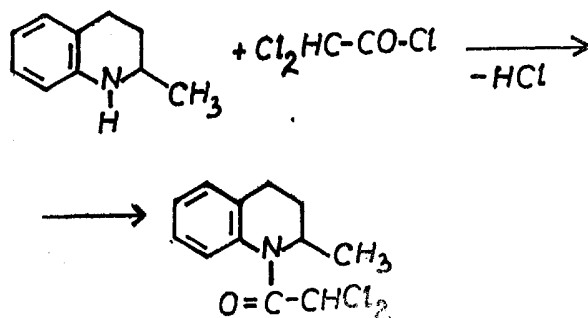
nechá reagovat s dichloracetylchloridem, popřípadě v přítomnosti činidla vážícího kyselinu a popřípadě v přítomnosti ředidla.

Mimoto bylo zjištěno, že se N-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldin vzorce I výtečně hodí k ochraně kulturních rostlin před poškozením herbicidně účinnými thiolkarbamáty nebo/a acetanilidy.

Poškození kulturních rostlin herbicidně účinnými thiolkarbamáty nebo acetanilidy je při současném použití N-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldinu překvapivě lépe potlačováno než použitím známého N-dichloracetyl-2-methylindolinu nebo N-di-

chloracetyl-cis,trans-dekahydrochinolinu, kteréžto sloučeniny představují chemicky nejbližší příbuzné látky stejného typu účinku. Sloučenina podle vynálezu představuje tudíž cenné obohacení dosavadního stavu techniky.

Přípravu N-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldinu reakcí 1,2,3,4-tetrahydrochinaldinu s dichloracetylchloridem je možno popsat následujícím reakčním schématem:



1,2,3,4-Tetrahydrochinaldin vzorce II, používaný při práci způsobem podle vynálezu jako výchozí materiál, je možno získat hydrogenací chinaldinu plynným vodíkem v přítomnosti katalyzátoru, jako Raney-niklu nebo ruthenia na nosiči, a popřípadě v přítomnosti ředidla, jako methanolu nebo ethanolu, při teplotě mezi 100 a 250 °C, s výhodou mezi 150 a 200 °C. Tlak vodíku se může pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje za tlaků mezi 10 a 22 MPa, s výhodou mezi 15 a 19 MPa. Hydrogenace chinaldinu se výhodně provádí v nepřítomnosti dalšího ředidla, za použití ruthenia na kysličníku hlinitém jako katalyzátoru.

Při práci způsobem podle vynálezu přicházejí jako činidla vážící kyselinu v úvahu všechny obvyklé akceptory kyseliny, k nimž náleží výhodně hydroxidy alkalických kovů, jako hydroxid sodný a hydroxid draselný, dále uhličitany alkalických kovů, jako uhličitán sodný, uhličitán draselný a kyselý uhličitán sodný, jakož i nižší terciární aminy, jako triethylamin, dimethylbenzylamin, pyridin a diazabicyklooktan. Jako činidlo vážící kyselinu může však sloužit i nadbytek použitého výchozího 1,2,3,4-tetrahydrochinaldinu vzorce II, v kterémžto případě je přídavek dalšího činidla vážícího kyselinu zbytečný.

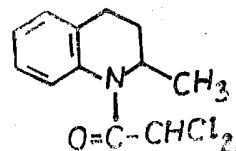
Jako ředidla je možno při práci způsobem podle vynálezu používat vodu, jakož i inertní organická rozpouštědla, k nimž náleží výhodně ketony, jako diethylketon nebo methylisobutylketon, nitrily, jako propionitril a acetonitril, ethery, jako tetrahydrofuran nebo dioxan, alifatické a aromatické uhlovodíky, jako petrolether, benzen, toluen nebo xylen, halogenované uhlovodíky, jako methylenchlorid, tetrachlormethan, chloroform nebo chlorbenzen, estery, jako ethylacetát, a formamidy, jako zejména dimethylformamid.

Reakční teploty při práci způsobem podle vynálezu se mohou pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotě zhruba mezi 0 a 60 °C, s výhodou mezi 20 a 50 °C.

Při práci způsobem podle vynálezu se na 1 mol 1,2,3,4-tetrahydrochinaldinu vzorce II s výhodou nasazuje 1 mol dichloracetylchloridu a 1 mol činidla vážícího kyselinu. Izolace reakčního produktu se provádí obvyklým způsobem. Obecně se postupuje tak, že se reakční směs po ukončení reakce vylíje do vody, vodná směs se vytřepe organickým rozpouštědlem málo rozpustným ve vodě, například methylenchloridem, spojené organické fáze se postupně promyjí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou, pak se vysuší a odpaří, načež se zbytek podrobí frakční destilaci.

Praktickou přípravu N-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldinu ilustrují následující příklady.

Příklad 1



K roztoku 29,4 g (0,2 mol) 1,2,3,4-tetrahydrochinaldinu ve 200 ml acetonitrilu se při teplotě místnosti za míchání přidá 14,8 g (0,1 mol) dichloracetylchloridu. Reakční směs se ještě 2 hodiny míchá při teplotě 40 °C, pak se nechá zchladnout a vylíje se do vody. Vodná směs se několikrát extrahuje methylenchloridem, spojené organické fáze se postupně promyjí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou, vysuší se síranem sodným a odpaří se za sníženého tlaku. Zbytek poskytne frakční destilací 20

gramů N-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldinu o indexu lomu $n_D^{20} = 1,5728$.

Analýza: pro $C_{12}H_{13}ONCl_2$

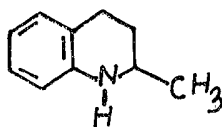
vypočteno:

C 55,83 %, H 5,08 %, Cl 27,47 %, N 5,43 %;

nalezeno:

C 55,6 %, H 5,1 %, Cl 27,3 %, N 5,3 %.

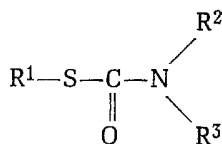
Příklad 2



143 g (1 mol) chinaldinu se v přítomnosti 15 g katalyzátoru tvořeného rutheniem na kysličníku hlinitém 2 hodiny hydrogeneje při teplotě 195 °C za tlaku vodíku 17 až 19 MPa. Reakční směs se zfiltruje a podrobí se frakční destilaci. Získá se 123 g 1,2,3,4-tetrahydrochinaldinu, vroucího při 75 °C/133 Pa.

Jak již bylo uvedeno výše, hodí se N-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldin vzorce I k ochraně kulturních rostlin před jejich poškozením herbicidně účinnými thiolkarbamáty nebo acetanilidy, aniž nějak významně ovlivňuje účinnost těchto herbicidů proti plevelům.

S výhodou je možno N-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldin vzorce I používat jako protijed v případě herbicidně účinných thiolkarbamátů obecného vzorce III,



(III),

ve kterém

R^1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, benzylovou skupinu, chlorbenzylovou skupinu nebo alkoxybenzylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části,

R^2 a R^3 buď nezávisle na sobě znamenají vždy alkylovou skupinu s 2 až 4 atomy uhlíku nebo cyklohexylovou skupinu, nebo

R^2 a R^3 společně s dusíkovým atomem, na který jsou navázány, tvoří pěti- až sedmičlenný heterocyklický kruh.

Jako příklady thiolkarbamátů obecného vzorce III se uvádějí:

S-ethyl-N,N-dipropylthiokarbamát,
S-ethyl-N,N-diisobutylthiokarbamát,
S-propyl-N-butyl-N-ethylthiokarbamát,
S-propyl-N,N-diisopropylthiokarbamát,
S-ethyl-N,N-diethylthiokarbamát,
S-ethyl-N-ethyl-N-cyklohexylthiokarbamát,
S-ethyl-hexahydroazepin-1-thiokarbamát,

S-p-methoxybenzyl-N,N-diethylthiokarbamát,

S-p-chlorbenzyl-N,N-diethylthiokarbamát,

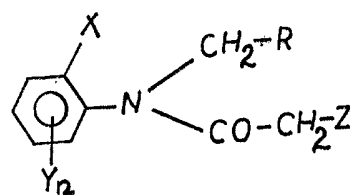
S-benzyl-N,N-diethylthiokarbamát,

S-benzyl-N,N-di-sec.butylthiokarbamát,

S-propyl-N-ethyl-N-butylthiokarbamát.

Thiolkarbamáty obecného vzorce III a jejich herbicidní účinnost jsou již známy (viz americké patentové spisy číslo 2 913 327, 3 037 853, 3 175 897, 3 185 720, 3 198 786 a 3 582 314).

N-Dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldin vzorce I lze dále s výhodou použít jako protijed v případě herbicidně účinných acetanilidů obecného vzorce IV,



(IV)

ve kterém

R znamená popřípadě substituovaný heterocyklický zbytek obsahující dusík,

X a Y, které mohou být stejné nebo rozdílné, znamenají vždy alkylovou skupinu,

Z představuje atom halogenu a

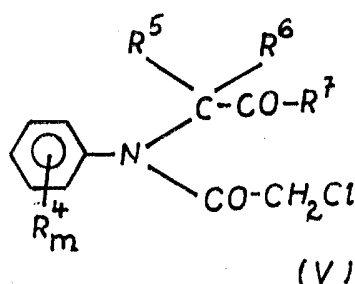
n má hodnotu 0, 1 nebo 2, jakož i jejich herbicidně účinných adičních solí s kyselinami a komplexů se solemi kovů.

Jako příklady acetanilidů obecného vzorce IV se uvádějí následující sloučeniny:

2-methyl-6-ethyl-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloracetanilid,
2,6-diethyl-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloracetanilid,
2,6-diethyl-N-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-chloracetanilid,
2,6-dimethyl-N-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-chloracetanilid,
2-methyl-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloracetanilid,
2,5-dimethyl-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloracetanilid,
2,3-dimethyl-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloracetanilid,
2-methyl-6-ethyl-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloracetanilidhydrochlorid,
2,6-diethyl-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloracetanilidhydrochlorid,
2,6-diethyl-N-[(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methyl]chloracetanilid,
2,6-diethyl-N-[(3-chlor-1,2,4-triazol-1-yl)methyl]chloracetanilid,
2-methyl-6-ethyl-N-[(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methyl]chloracetanilid,
2-terc.butyl-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloracetanilid,

2-methyl-6-ethyl-N-[(3-brom-5-methyl-pyrazol-1-yl)methyl]chloracetanilid,
2-methyl-6-ethyl-N-[(3-chlor-1,2,4-triazol-yl)methyl]chloracetanilid,
2,6-diethyl-N-[(4-chlorpyrazol-1-yl)-methyl]chloracetanilid.

N-Dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldin vzorce I lze dále s výhodou použít jako protijed v případě herbicidně účinných acetanilidů obecného vzorce V,



ve kterém

R⁴ znamená alkylovou skupinu, atom halogenu, halogenalkylovou skupinu, alkylthioskupinu, alkylsulfonylovou skupinu, aminosulfonylovou skupinu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu,

každý ze symbolů R⁵ a R⁶, které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená atom vodíku, alkylovou skupinu, atom halogenu, halogenalkylovou skupinu nebo popřípadě substituovanou fenylovou skupinu,

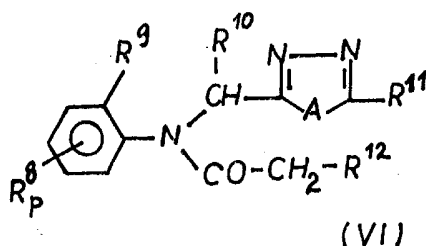
R⁷ představuje alkylovou skupinu nebo popřípadě substituovanou fenylovou skupinu a

m je celé číslo o hodnotě 0 až 5.

Jako příklady acetanilidů obecného vzorce V se uvádějí následující sloučeniny:

2,6-dimethyl-N-(benzoylmethyl)-chloracetanilid,
2,6-dimethyl-N-(4-chlorbenzoylmethyl)chloracetanilid,
2-methyl-6-ethyl-N-(benzoylmethyl)chloracetanilid.

Mimoto je možno N-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldin vzorce I s výhodou použít jako protijed v případě herbicidně účinných acetanilidů obecného vzorce VI,



ve kterém

A znamená kyslík, síru nebo seskupení

NR¹³,

R¹⁰ představuje atom vodíku nebo alkylovou skupinu,

R¹¹ znamená atom vodíku, alkylovou skupinu, halogenalkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, alkinylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, atom halogenu, popřípadě substituovanou arylovou nebo aralkylovou skupinu, nebo seskupení -OR¹⁴, -SR¹⁴ nebo NR¹³R¹⁴,

R¹³ představuje atom vodíku, alkylovou skupinu nebo popřípadě substituovanou arylovou skupinu,

R¹⁴ znamená atom vodíku, alkylovou skupinu, halogenalkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, alkinylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu nebo popřípadě substituovanou aralkylovou skupinu,

R⁸ představuje alkylovou skupinu,

R⁹ znamená alkylovou skupinu nebo atom halogenu,

R¹² představuje atom halogenu a

p má hodnotu 0, 1 nebo 2.

Jako příklady acetanilidů obecného vzorce VI se uvádějí následující sloučeniny:

2,6-diethyl-N-[(2-methyl-1,3,4-oxadiazol-5-yl)methyl]chloracetanilid,
2,6-dimethyl-N-[(2-methyl-1,3,4-oxadiazol-5-yl)methyl]chloracetanilid,
2-ethyl-6-methyl-N-[(2-methyl-1,3,4-oxadiazol-5-yl)methyl]chloracetanilid,
2-terc.butyl-N-[(2-methyl-1,3,4-oxadiazol-5-yl)methyl]chloracetanilid.

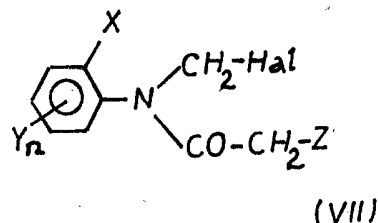
Kromě toho je možno N-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldin vzorce I s výhodou použít jako protijed v případě herbicidně účinných acetanilidů shrnutých do následujícího přehledu:

N-(2'-methoxyethyl)-2,6-dimethylchloracetanilid,
N-(2'-allyloxyethyl)-2,6-dimethylchloracetanilid,
N-(2'-n-propyloxyethyl)-2,6-dimethylchloracetanilid,
N-(2'-isopropyloxyethyl)-2,6-dimethylchloracetanilid,
N-(2'-methoxyethyl)-2-methyl-6-ethylchloracetanilid,
N-(2'-methoxyethyl)-2,6-diethylchloracetanilid,
N-(2'-ethoxyethyl)-2-methyl-6-ethylchloracetanilid,
N-(1'-ethoxykarbonyl-ethyl)-2,6-dimethylchloracetanilid,
N-(3'-methoxy-2'-propyl)-2-methylchloracetanilid,
N-(3'-methoxy-2'-propyl)-2,6-dimethylchloracetanilid,
N-(3'-methoxy-2'-propyl)-2-methyl-6-ethylchloracetanilid,
N-(3'-methoxy-2'-propyl)-2,6-diethylchloracetanilid,

N-(3'-methoxy-2'-propyl)-2-ethylchloracetanilid,
 N-(2'-ethoxyethyl)-2,6-diethylchloracetanilid,
 N-(2'-n-propoxyethyl)-2-methyl-6-ethylchloracetanilid,
 N-(2'-n-propoxyethyl)-2,6-diethylchloracetanilid,
 N-(2'-isopropoxyethyl)-2-methyl-6-ethylchloracetanilid,
 ethylester a methylester N-chloracetyl-2,6-dimethylanilinoctové kyseliny,
 methylester β -(N-chloracetyl-2,6-dimethylanilino)propionové kyseliny,
 ethylester α -(N-chloracetyl-2-methyl-6-ethylanilino)propionové kyseliny,
 N-(3'-methoxy-2'-propyl)-2,3-dimethylchloracetanilid,
 N-(2'-ethoxyethyl)-2-methyl-6-chlorchloracetanilid,
 N-(2'-methoxyethyl)-2-methyl-6-chlorchloracetanilid,
 N-(2'-methoxyethyl)-2-methyl-6-methoxychloracetanilid.

Herbicidně účinné acetanilidy obecného vzorce IV, jakož i jejich adiční soli s kyselinami a komplexy se solemi kovů nejsou dosud známy. Tyto sloučeniny je možno připravit tak, že se

a) N-halogenmethyl-halogenacetanilidy obecného vzorce VII,



ve kterém

X, Y, Z a n mají shora uvedený význam a Hal představuje atom halogenu, zejména chloru nebo bromu, nechají reagovat s heterocyklickými sloučeninami obecného vzorce VIII,



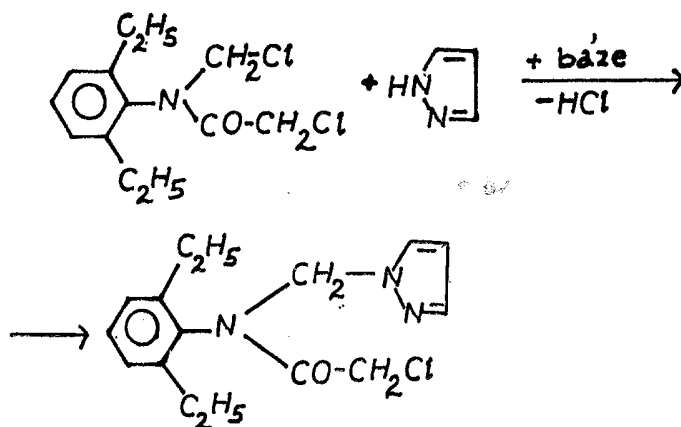
(VIII),

ve kterém

R má shora uvedený význam a

M představuje atom vodíku nebo alkalický kov, popřípadě v přítomnosti ředidla a činidla vázícího kyselinu, načež se popřípadě na výsledný produkt aduje kyselina nebo sůl kovu.

Použijí-li se jako výchozí látky 2,6-diethyl-N-chlormethylchloracetanilid a pyrazol, je možno průběh reakce ve smyslu postupu (a) popsat následujícím reakčním schématem:

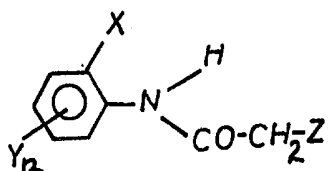


N-Halogenmethylhalogenacetanilidy používané jako výchozí látky při práci postupem podle varianty (a) jsou shora uvedeným vzorcem VII obecně definovány. V tomto vzorci mohou být symboly X a Y stejné nebo rozdílné a představují s výhodou alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, kteréžto skupiny mohou být přímé nebo rozvětvené. Symbol Z představuje s výhodou chlor nebo brom a index n má shora uvedený význam.

N-Halogenmethylhalogenacetanilidy obecného vzorce VII jsou buď známé, nebo je

lze připravit známými metodami (viz americké patentové spisy čís. 3 630 716 a čís. 3 637 847). Zmíněné látky se získají například tak, že se odpovídající anilin nechá reagovat s paraformaldehydem v přítomnosti katalytického množství hydroxidu draselného a vzniklý fenylazomethin se podrobí reakci s halogenacetylhalogenidem, například chloracetylchloridem.

N-Halogenmethylhalogenacetanilidy obecného vzorce VII lze však připravit i novým postupem, který spočívá v tom, že se známé halogenacetanilidy obecného vzorce IX,



(IX)

ve kterém

X, Y, Z a n mají shora uvedený význam, nechají reagovat s nejméně 1 mol formaldehydu nebo látkou uvolňující formaldehyd, například paraformaldehydem, a s halogenančním činidlem, jako halogenovodíkovou kyselinou nebo halogenidem anorganické, popřípadě organické kyseliny, v přítomnosti činidla vážícího vodu, například síranu sodného, o sobě známým způsobem při teplotě mezi -10 a 150°C , s výhodou mezi 10 a 70°C , popřípadě v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, jako toluenu (viz DOS č. 2 119 518 a 2 210 603). Při práci s halogenidem anorganické kyseliny, jako s thionylchloridem, není nutno používat speciálního činidla vážícího vodu (viz rovněž příklady provedení).

Jako další výchozí látky používané heterocyklické sloučeniny jsou shora uvedeným vzorcem VIII obecně definovány. V tomto vzorci představuje R s výhodou popřípadě substituované azolylové zbytky vybrané ze skupiny zahrnující 1-pyrazolylový, 1-imidazolylový, 1,2,4-triazol-1-ylový, 1,2,3-triazol-1-ylový, 1,3,4-triazol-1-ylový a 1,2,3,4-tetrazol-1-ylový zbytek, jakož i popřípadě substituovaný 1-pyrrolylový zbytek. Jako substituenty těchto zbytků přicházejí v úvahu s výhodou atomy halogenů, jako fluoru, chloru a bromu, jakož i alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku. Symbol M představuje s výhodou atom vodíku nebo alkalický kov, jako sodík nebo draslík.

Heterocyklické sloučeniny obecného vzorce VIII jsou v organické chemii obecně známé látky.

Pro reakci ve smyslu varianty (a) přicházejí jako ředidla v úvahu s výhodou inertní organická rozpouštědla, k nimž náleží výhodně ketony, jako diethylketon a zejména methylisobutylketon, nitrily, jako propionitril a zejména acetonitril, ethery, jako tetrahydrofuran nebo dioxan, alifatické a aromatické uhlovodíky, jako petrolether, benzen, toluen nebo xylen, halogenované uhlovodíky, jako methylenchlorid, tetrachlormethan, chloroform nebo chlorbenzen, estery, jako ethylacetát, a formamidy, jako zejména dimethylformamid.

Jako činidla vážící kyselinu je možno při práci postupem podle varianty (a) použít všechny běžně používané anorganické a organické akceptory kyseliny, k nimž náleží s výhodou uhličitany alkalických kovů, například uhličitany sodný, uhličitany draselný a kyselý uhličitany sodný, dále nižší terciár-

ní alkylaminy, aralkylaminy, aromatické aminy a cykloalkylaminy, jako například triethylamin, dimethylbenzylamin, pyridin a diazabicyklooktan. V daném případě je možno použít i nadbytek azolu, jímž se zde míní sloučenina shora uvedeného obecného vzorce VIII.

Reakční teploty při práci ve smyslu varianty (a) se mohou pohybovat v širokých mezích. Obecně se pracuje při teplotě zhruba mezi 0 a 120°C , s výhodou mezi 20 a 80°C .

Při práci postupem ve smyslu varianty (a) se na 1 mol sloučeniny obecného vzorce VII s výhodou nasazuje 1 až 2 mol heterocyklické sloučeniny obecného vzorce VIII a 1 mol činidla vážícího kyselinu. K izolaci sloučeniny obecného vzorce IV se reakční směs zfiltruje, filtrát se promyje vodou a po vysušení se odpaří. Zbytek se pak popřípadě vyčistí frakční krystalizací nebo destilací.

V souhlase se speciálním provedením se reakční směs ochladí zhruba na 0°C , zfiltruje se a do filtrátu se při teplotě od 5 do -15°C uvádí chlorovodík. Vyloučené soli kyseliny chlorovodíkové se odsají, promyjí se organickým rozpouštědlem, například ethylacetátem, a rozdělí se mezi směs organického rozpouštědla, například ethylacetátu, a vody o pH cca 12. Organická fáze se oddělí a sloučenina obecného vzorce IV se izoluje obvyklým způsobem.

K přípravě adičních solí sloučenin obecného vzorce IV s kyselinami přicházejí v úvahu všechny soli vedoucí k vzniku fyziologicky snášitelných solí. K těmto kyselinám náleží s výhodou halogenovodíkové kyseliny, jako například kyseliny chlorovodíková a bromovodíková, zejména kyselina chlorovodíková, dále kyselina fosforečná, dusičná, sírová, jedno- a dvojsytné karboxylové a hydroxykarboxylové kyseliny, jako například kyselina octová, maleinová, jantarová, fumarová, vinná, citrónová, salicylová, sorbová a mléčná, jakož i sulfonové kyseliny, jako například kyselina p-toluen-sulfonová a 1,5-naftalendisulfonová.

Soli sloučenin obecného vzorce IV je možno připravit jednoduchým způsobem obvyklými metodami přípravy solí, například rozpuštěním sloučeniny obecného vzorce IV ve vhodném inertním rozpouštědle a přidáním kyseliny, například kyseliny chlorovodíkové, a lze je izolovat o sobě známým způsobem, například odfiltrováním, a popřípadě vyčistit promytím inertním organickým rozpouštědlem.

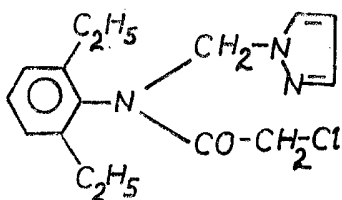
K přípravě komplexů sloučenin obecného vzorce IV se solemi kovů přicházejí v úvahu s výhodou soli kovů II. až IV. hlavní skupiny a I. a II., jakož i IV. až VIII. vedlejší skupiny periodické soustavy prvků, z nichž je možno jmenovat například měď, zinek, mangan, hořčík, cín, železo a nikl. Jako anionty solí přicházejí v úvahu anionty odvozené od těch kyselin, které vedou k vzniku

ku fyziologicky snášitelných solí. K takovýmto kyselinám náleží s výhodou halogenovodíkové kyseliny, jako kyselina chlorovodíková a bromovodíková, dále kyselina fosforečná, dusičná a sírová.

Komplexy sloučenin obecného vzorce IV se solemi kovů je možno připravovat obvyklým způsobem, například rozpuštěním soli kovu v alkoholu, jako ethanolu, a přidáním sloučeniny obecného vzorce IV. Komplexy se solemi kovů je možno izolovat o sobě známým způsobem, například odfiltrováním, a popřípadě vyčistit překrystalováním.

Praktické provedení přípravy acetanilidů obecného vzorce IV vyplývá z následujících příkladů.

Příklad 3



K 274,2 g (1 mol) 2,6-diethyl-N-chlormethylchloracetanilidu ve 250 ml bezvodého ethylacetátu se za míchání přidá směs 68 g (1 mol) pyrazolu a 106 g (1,05 mol) triethylaminu ve 150 ml bezvodého ethylacetátu,

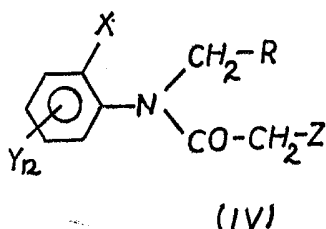
přičemž teplota vystoupí na 30 °C. Směs se míchá ještě 1 hodinu při teplotě místnosti, načež se zpracuje některým ze dvou následujících postupů:

1. Reakční směs se zfiltruje, filtrát se promyje vodou do neutrální reakce, vysuší se síranem sodným a odpaří se ve vakuu. Po jedné frakční krystalizaci z ligroinu se získá 171,2 g (56 % teorie) 2,6-diethyl-N-(1-pyrazolylmethyl)chloracetanilidu ve formě bezbarvých krystalů o teplotě tání 67 °C.

2. Reakční směs se ochladí na 0 °C, zfiltruje se a zbytek na filtru se promyje 10 ml studeného ethylacetátu. Do filtrátu se při teplotě 0 až -10 °C uvede 50 g (1,4 mol) suchého chlorovodíku, vysrážené soli kyseliny chlorovodíkové se odsají, promyjí se 50 ml studeného ethylacetátu a pevný zbytek se rozdělí mezi 0,5 litru ethylacetátu a 0,5 litru vodného roztoku hydroxidu sodného o pH 12. Organická fáze se oddělí, dvakrát se promyje vždy 0,5 litru roztoku chloridu sodného, vysuší se síranem sodným a odpaří se ve vakuu. Bezbarvý olejovitý zbytek zkrystaluje po přidání 60 ml benzínu. Získá se 220,2 g (72 % teorie) 2,6-diethyl-N-(1-pyrazolylmethyl)chloracetanilidu ve formě bezbarvých krystalů, tajících při 67 °C.

Analogickým způsobem se připraví rovněž sloučeniny shrnuté do následující tabulky 1.

TABULKA 1

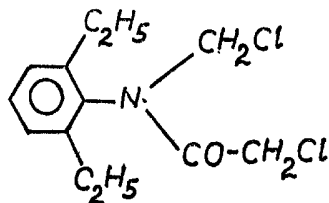


příklad číslo	X	Y _n	Z	R	teplota tání (°C)
4	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	1,2,4-triazol-1-yl	112
5	i-C ₃ H ₇	6-i-C ₃ H ₇	Cl	1-pyrazolyl	134
6	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	1,2,4-triazol-1-yl	92
7	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	1-pyrazolyl	57
8	C ₂ H ₅	4,6-(CH ₃) ₂	Cl	1-pyrazolyl	82
9	CH ₃	4,6-(CH ₃) ₂	Cl	1-pyrazolyl	92
10	C ₂ H ₅	4-CH ₃ , 6-C ₂ H ₅	Cl	1-pyrazolyl	78
11	i-C ₃ H ₇	6-i-C ₃ H ₇	Cl	1,3,4-triazol-1-yl	196
12	i-C ₃ H ₇	6-i-C ₃ H ₇	Cl	1,2,4-triazol-1-yl	138
13	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	1-pyrrolyl	olej
14	i-C ₃ H ₇	—	Cl	1,2,4-triazol-1-yl	118
15	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	1-pyrazolyl	olej
16	i-C ₃ H ₇	—	Cl	1,2,3,4-tetrazol-1-yl	olej
17	C ₂ H ₅	—	Cl	1,2,4-triazol-1-yl	81
18	CH ₃	6-CH ₃	Cl	1-pyrazolyl	82
19	CH ₃	6-CH ₃	Cl	1,2,4-triazol-1-yl	110
20	CH ₃	5-CH ₃	Cl	1,2,4-triazol-1-yl	olej

15			18		
příklad číslo	X	Y _n	Z	R	teplota tání (°C)
21	CH ₃	—	Cl	1-pyrazolyl	56
22	CH ₃	—	Cl	1,2,4-triazol-1-yl	88
23	CH ₃	5-CH ₃	Cl	1-pyrazolyl	olej
24	CH ₃	3-CH ₃	Cl	1,2,4-triazol-1-yl	114
25	CH ₃	3-CH ₃	Cl	1-pyrazolyl	102
26	C ₂ H ₅	6-CH ₃	Cl	1-pyrazolyl (×HCl)	87
27	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	1-pyrazolyl (×HCl)	87
28	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	3,5-dimethylpyrazol-1-yl	111
29	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	brommethylpyrazolyl	145
30	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	3-chlor-1,2,4-triazol-1-yl	110
31	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	3,5-dimethylpyrazol-1-yl	90
32	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	3-methylpyrazol-1-yl	89
33	C ₂ H ₅	6-CH ₃	Cl	3-methylpyrazol-1-yl	113
34	C(CH ₃) ₃	—	Cl	1-pyrazolyl	olej
35	C(CH ₃) ₃	—	Cl	1,2,4-triazol-1-yl	118
36	C ₂ H ₅	6-CH ₃	Cl	brommethylpyrazolyl	80
37	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	4-chlorpyrazol-1-yl	91
38	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	3-chlor-1,2,4-triazol-1-yl	121
39	C ₂ H ₅	6-CH ₃	Cl	2,4,5-trichlorimidazol-1-yl	158
40	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	4-chlorpyrazol-1-yl	110
41	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	1,2,3,4-tetrazol-1-yl	110
42	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Br	1-pyrazolyl	68
43	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Br	1-pyrazolyl	67
44	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Cl	1-imidazolyl	olej
45	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Br	1,2,4-triazol-1-yl	90
46	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Br	1,2,4-triazol-1-yl	78

Příprava výchozích látek

Příklad 3a



(Varianta α)

K roztoku 225,7 g (1 mol) 2,6-diethylchloracetanilidu v 1,5 litru toluenu se přidá 45 g (1,5 mol) paraformaldehydu. Směs se zahřeje na 40 °C a za míchání se k ní přikape 179 g (1,5 mol) thionylchloridu, přičemž dojde k mírnému vývoji plynu. Reakční směs se míchá při teplotě 40 °C až do ukončení vývoje plynu, pak se zfiltruje a filtrát se odpaří ve vakuu. Po vysušení zby-

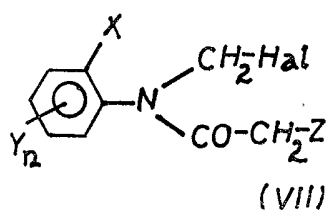
tku ve vysokém vakuu se získá 268,7 g (98 proc. teorie) 2,6-diethyl-N-chlormethylchloracetanilidu ve formě bezbarvého oleje.

(Varianta β)

K roztoku 225,7 g (1 mol) 2,6-diethylchloracetanilidu v 1,5 litru bezvodého toluenu se přidá 45 g (1,5 mol) paraformaldehydu a 100 g bezvodého síranu sodného. Do směsi se za míchání a zahřívání na 50 °C uvádí suchý chlorovodík tak dlouho, až zmizí mléčná suspenze paraformaldehydu, pak se k směsi znovu přidá 100 g bezvodého síranu sodného, reakční směs se ještě 1 hodinu míchá při teplotě 50 °C a pak se zfiltruje. Filtrát se odpaří ve vakuu a zbytek se vysuší ve vysokém vakuu. Získá se 263,2 gramu (96 % teorie) 2,6-diethyl-N-chlormethylchloracetanilidu ve formě bezbarvého oleje.

Analogickým postupem jako v příkladu 3a se získají sloučeniny shrnuté do následující tabulky 2.

TABULKA 2



příklad číslo	X	Y _n	Z	Hal	teplota tání [°C]
5a	i-C ₃ H ₇	6-i-C ₃ H ₇	Cl	Cl	neizolováno
6a	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Cl	Cl	91
8a	C ₂ H ₅	4,6-(CH ₃) ₂	Cl	Cl	neizolováno
9a	CH ₃	4,6-(CH ₃) ₂	Cl	Cl	neizolováno
10a	C ₂ H ₅	4-CH ₃	Cl	Cl	neizolováno
		6-C ₂ H ₅			
14a	i-C ₃ H ₇	—	Cl	Cl	90
17a	C ₂ H ₅	—	Cl	Cl	neizolováno
18a	CH ₃	6-CH ₃	Cl	Cl	88
20a	CH ₃	5-CH ₃	Cl	Cl	neizolováno
24a	CH ₃	3-CH ₃	Cl	Cl	40
34a	C(CH ₃) ₃	—	Cl	Cl	neizolováno
42a	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	Br	Br	neizolováno
43a	CH ₃	6-C ₂ H ₅	Br	Br	neizolováno

Acetanilidy vzorce IV vykazují silný herbicidní účinek, zejména proti travám. Zmíněné látky je proto možno používat k selektivnímu hubení plevelů, zejména travnatých plevelů.

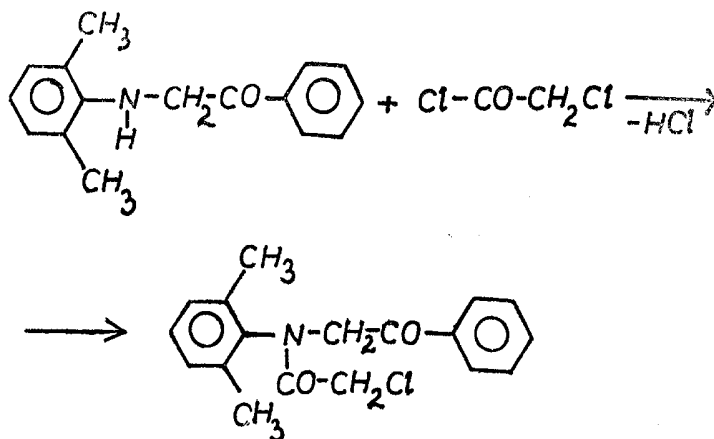
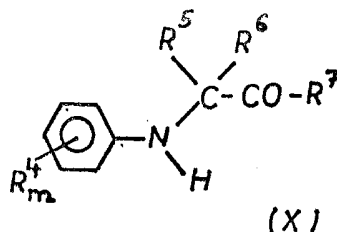
Herbicidně účinné acetanilidy vzorce V rovněž nejsou dosud známy. Tyto látky je možno získat tak, že se

ve kterém

R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ a m mají shora uvedený význam, nechají reagovat s chloracetylchloridem v přítomnosti ředidla.

Použijí-li se jako výchozí látky 2,6-dimethyl-N-benzoylmethylanilin a chloracetylchlorid, je možno průběh reakce ve smyslu varianty (b) popsat následujícím reakčním schématem:

b) N-acylmethylaniliny obecného vzorce X,



N-acylmethylaniliny používané jako výchozí látky při práci ve smyslu varianty (b) jsou shora uvedeným vzorcem X obecně definovány. V tomto vzorci představuje R^4 s výhodou přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 6, zejména s 1 až 4 atomy uhlíku, atom halogenu, zejména fluoru, chloru nebo bromu, halogenalkylovou skupinu obsahující do 3 atomů uhlíku a do 5 stejných nebo rozdílných atomů halogenů, zejména fluoru a chloru, například trifluormethylou skupinu, dále výhodně alkylthioskupinu nebo alkylsulfonylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylové části, jakož i aminosulfonylovou skupinu, kyanoskupinu a nitroskupinu. Symboly R^5 a R^6 mohou být stejné nebo rozdílné a představují vždy s výhodou atom vodíku, přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, atom halogenu, zejména fluoru, chloru a bromu, halogenalkylovou skupinu obsahující do 3 atomů uhlíku a do 5 stejných nebo rozdílných atomů halogenů, zejména fluoru a chloru, jakož i fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou jedním nebo několika substituenty, přičemž jako tyto substituenty přicházejí s výhodou v úvahu zbytky jmenované z významu symbolu R^4 . R^7 představuje s výhodou přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 6, zejména s 1 až 4 atomy uhlíku, jakož i fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou jedním nebo několika substituenty, přičemž jako tyto substituenty přicházejí s výhodou v úvahu zbytky jmenované u významu symbolu R^4 , jakož i fenylová a fenoxyskupina, které mohou být rovněž substituovány zbytky uvedenými u významu symbolu R^4 .

N-acylmethylaniliny obecného vzorce X jsou známy [viz mj. Chem. Ber. 25, 2865 (1892), jakož i Chem. Soc. 1943, 63] nebo je lze připravit známými metodami. Zmíněné sloučeniny se získají například tak, že se příslušné aniliny nechají reagovat s α -halogenketony v přítomnosti organického rozpouštědla, například ethanolu (viz rovněž příklady provedení).

Jako ředidla pro práci ve smyslu varianty (b) přicházejí v úvahu s výhodou inertní organická rozpouštědla, k nimž náleží výhodně ketony, jako diethylketon a zejména aceton a methylethylketon, nitrily, jako propionitril a zejména acetonitril, ethery, jako tetrahydrofuran nebo dioxan, alifatické a aromatické uhlovodíky, jako petrolether, benzen, toluen nebo xylene, halogenované uhlovodíky, jako methylenchlorid, tetrachlormethan, chloroform nebo chlorbenzen, a estery, jako ethylacetát.

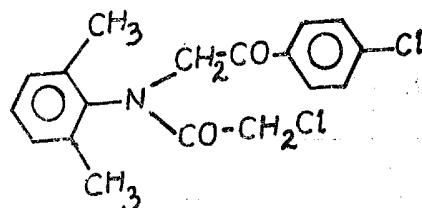
Reakční teploty při práci ve smyslu varianty (b) se mohou pohybovat v širokých mezích. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 a 120 °C, s výhodou při teplotě mezi 20 a 100 °C.

Při práci ve smyslu varianty (b) se na 1 mol sloučeniny obecného vzorce X s výhodou nasazuje 1 až 3 moly chloracetyl-

chloridu. Izolace sloučenin obecného vzorce V se provádí obvyklým způsobem.

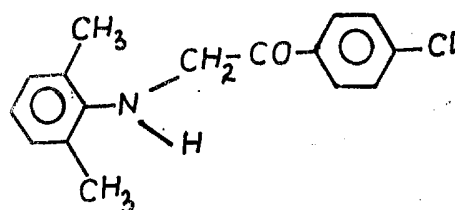
Praktickou přípravu acetanilidů obecného vzorce V ilustrují následující příklady.

Příklad 47



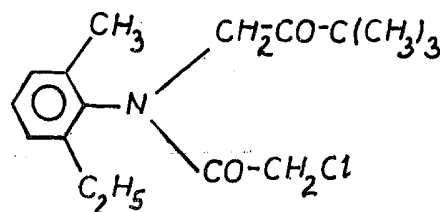
K roztoku 18,5 g (0,068 molu) 2,6-dimethyl-N-(4-chlorobenzoylmethyl)anilinu ve 150 ml benzenu se přikape 16 ml (0,2 molu) chloracetylchloridu. Směs se 15 hodin míchá za varu pod zpětným chladičem, načež se rozpouštědlo a nadbytek chloracetylchloridu oddestilují ve vakuu. Zbytek se trituruje ve směsi etheru a petroletheru (1:3), vyloučený krystalický materiál se odsaje a vysuší se. Získá se 17,7 g (75 % teorie) 2,6-dimethyl-N-(4-chlorobenzoylmethyl)chloracetanilidu o teplotě tání 128 °C.

Příprava výchozí látky



K 48,4 g (0,4 molu) 2,6-dimethylanilinu ve 40 ml ethanolu se přidá 46,7 g (0,2 molu) ω -brom-4-chloracetofenonu ve 40 ml ethanolu, směs se 20 minut zahřívá na 50 °C, pak se ochladí na 0 °C, vyloučené krystaly se odfiltrují a promyjí se malým množstvím ethanolu. Získá se 30 g (55 % teorie) 2,6-dimethyl-N-(4-chlorobenzoylmethyl)anilinu o teplotě tání 82 °C.

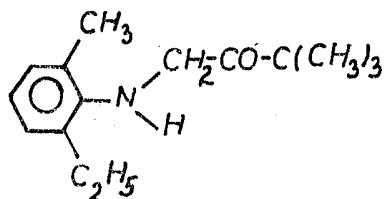
Příklad 48



23,3 g (0,1 molu) 2-ethyl-6-methyl-N-pivaloylmethylanilinu se rozpustí ve 100 ml benzenu a k roztoku se přidá 24 ml (0,3 molu) chloracetylchloridu. Směs se 15 ho-

din míchá za varu pod zpětným chladičem, načež se rozpouštědlo a nadbytek chloracetylchloridu oddestiluje ve vakuu. Olejovity zbytek se rozmíchá s petroletherem, roztok se oddekantuje, promíchá se s aktivním uhlím a po filtraci se odpaří ve vakuu. Zbytek se rozmíchá s n-hexanem, pevný materiál se odsaje a vysuší se. Získá se 13,7 g (45 % teorie) 2-ethyl-6-methyl-N-pivaloylmethylchloracetanilidu o teplotě tání 86 °C.

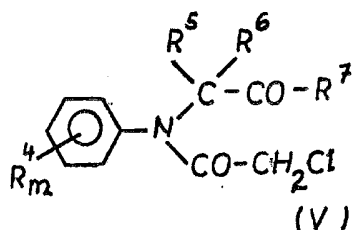
Příprava výchozí látky



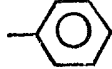
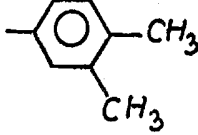
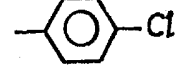
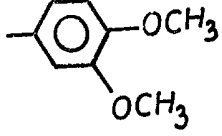
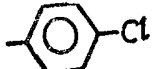
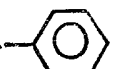
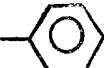
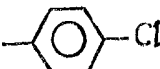
108 g (0,8 molu) 2-ethyl-6-methylanilinu a 53,8 g (0,4 molu) monochlorpinakolinu se ve 300 ml toluenu 25 hodin zahřívá na 110° Celsia. Směs se nechá zchladnout, zfiltruje se, filtrát se promyje vodou, vysuší se síranem sodným a rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu. Zbytek se podrobí frakční destilaci. Získá se 24,1 g (26 % teorie) 2-ethyl-6-methyl-N-pivaloylmethylanilinu o teplotě varu 138 až 150 °C/93 Pa a indexu lomu $n_D^{20} = 1,5168$.

Analogickým způsobem se získají sloučeniny shrnuté do následující tabulky 3.

TABULKA 3

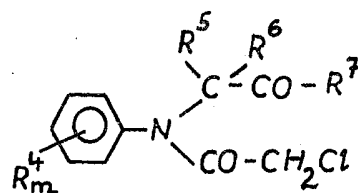


Příklad číslo	R_m^4	R^5	R^6	R^7	Teplota tání (°C), popřípadě index lomu
49	2-CH ₃	H	H		138
50	2-CH ₃	H	H		140
51	2,6-(C ₂ H ₅) ₂	H	H		134
52	2,6-(C ₂ H ₅) ₂	H	H		116
53	2-Cl	H	H		124
54	2,6-(CH ₃) ₂	H	H		100
55	4-Cl	H	H		114
56	2,6-(CH ₃) ₂	CH ₃	H	CH ₃	104
57	2,6-(i-C ₃ H ₇) ₂	H	H		200

Příklad číslo	R _m ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Teplota tání [°C], index lomu
58	2,6-(C ₂ H ₅) ₂ , 4-CH ₃	H	H		112
59	2,6-(i-C ₃ H ₇) ₂	H	H		140
60	2,6-(CH ₃) ₂	H	H		90
61	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	H	H		70
62	2,6-(CH ₃) ₂	H	H		114
63	2-C ₂ H ₅ , 4,6-(CH ₃) ₂	H	H		n _D ²⁰ = = 1,5680
64	2,6-(CH ₃) ₂	H	H		104
65	2,4,6-(CH ₃) ₃	H	H		134
66	2,4,6-(CH ₃) ₃	H	H		n _D ²⁰ = = 1,5610
67	2,6-(CH ₃) ₂	H			149
68	2,6-(CH ₃) ₂	H	CH ₃		84

Analogickým způsobem je možno připravit sloučeniny shrnuté do následující tabulky 4.

TABULKA 4



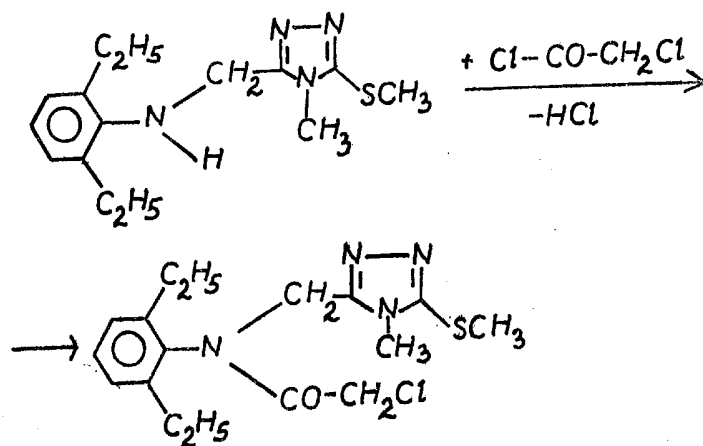
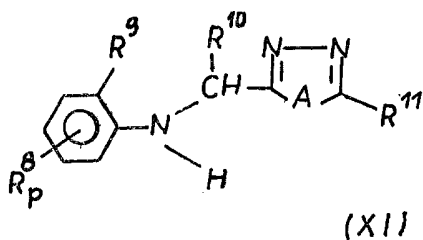
(V)

Příklad číslo	R _m ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
69	3,5-(CF ₃) ₂	H	H	
70	2,6-(CH ₃) ₂	H	H	
71	2,6-(CH ₃) ₂	H	H	
72	2,6-(CH ₃) ₂	H	H	
73	2,6-(CH ₃) ₂ , 4-SO ₂ NH ₂	H	H	
74	2-Cl, 6-CH ₃	H	H	
75	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	
76	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	
77	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	
78	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	
79	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	
80	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	H	CH ₃	
81	2-C ₂ H ₅ , 6-CH ₃	H	CH ₃	
82	2,6-(CH ₃) ₂	H		
83	2,6-(CH ₃) ₂	H		
84	2,6-(CH ₃) ₂	H		
85	2,6-(CH ₃) ₂	H		
86	2,6-(CH ₃) ₂	H		
87	2,6-(CH ₃) ₂	H	CH ₃	

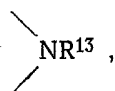
Acetanilidy obecného vzorce V mají silné herbicidní vlastnosti. Zmíněné sloučeniny se proto hodí k hubení plevelů. Tyto látky je možno nasazovat zejména k selektivnímu hubení plevelů a travnatých plevelů.

Herbicidně účinné acetanilidy obecného vzorce VI nejsou dosud rovněž zámé. Tyto sloučeniny je možno získat tak, že se

c) N-azolylalkylaniliny obecného vzorce XI,



N-azolylalkylaniliny používané jako výchozí látky při práci postupem podle varianty (c) jsou shora uvedeným vzorcem XI obecně definovány. V tomto vzorci představuje A s výhodou kyslík, síru nebo skupinu

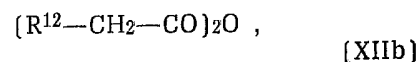
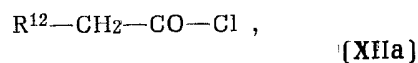


kde R¹³ znamená výhodně atom vodíku, přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, jakož i arylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku, zejména skupinu fenylovou, přičemž každá z těchto arylových skupin může být substituována halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 nebo 2 atomy uhlíku, alkylthioskupinou s 1 nebo 2 atomy uhlíku, kyanoskupinou, nitroskupinou nebo/a halogenalkylovou skupinou obsahující do 2 atomů uhlíku a do 5 stejných nebo rozdílných atomů halogenů, zejména fluoru a chloru. R¹⁰ představuje s výhodou

ve kterém

R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, A a p mají shora uvedený význam,

nechájí reagovat s chloridy, popřípadě anhydridy halogenoctové kyseliny, obecných vzorců XIIa, resp. XIIb,



v nichž

R¹² má shora uvedený význam, popřípadě v přítomnosti ředidla a popřípadě v přítomnosti činidla vázícího kyselinu.

Použijí-li se jako výchozí látky 2,6-diethyl-N-[3-methylthio-4-methyl-1,2,4-triazol-5-ylmethyl]anilin a chloracetylchlorid, je možno průběh reakce ve smyslu varianty (c) popsat následujícím reakčním schématem:

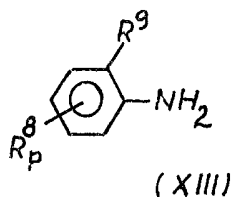
skupinou. R^{11} znamená dále výhodně aralkylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku v arylové části a 1 až 4 atomy uhlíku v části alkylové, zejména benzylovou skupinu, přičemž každá z těchto aralkylových skupin může být substituována v arylové části halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 nebo 2 atomy uhlíku, alkylthioskupinou s 1 nebo 2 atomy uhlíku, kyanoskupinou, nitroskupinou nebo/a halogenalkylovou skupinou obsahující do 2 atomů uhlíku a do 5 stejných nebo rozdílných atomů halogenů, zejména fluoru nebo chloru, například trifluormethylovou skupinou.

Symbol R^{11} může dále s výhodou znamenat seskupení $-OR^{14}$, $-SR^{14}$ a $-NR^{13}R^{14}$, v nichž R^{13} představuje s výhodou tytéž zbytky, které již byly pro tento zbytek jmenovány jako výhodné, R^{14} představuje v těchto seskupeních atom vodíku, přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu obsahující do 3 atomů uhlíku a do 5 stejných nebo rozdílných atomů halogenů, zejména fluoru a chloru, například trifluormethylovou skupinu, dále výhodně alkenylovou nebo alkinylovou skupinu se 2 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku, jakož i aralkylovou skupinu se 6 až 10 atomy uhlíku v arylové části a 1 až 4 atomy uhlíku v části alkylové, zejména benzylovou skupinu, přičemž každá z těchto aralkylových skupin může být substituována v arylové části halogenem, alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinou s 1 nebo 2 atomy uhlíku, alkylthioskupinou s 1 nebo 2 atomy uhlíku, kyanoskupinou, nitroskupinou nebo/a halogenalkylovou skupinou obsahující do 2 atomů uhlíku a do 5 stejných nebo rozdílných atomů halogenů, zejména fluoru nebo chloru, speciálně trifluormethylovou skupinou.

Symbol R^8 v obecném vzorci XI představuje s výhodou přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku. Symbol R^9 v obecném vzorci XI znamená s výhodou přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fluor, chlor či brom. Index p znamená číslo o hodnotě 0, 1 nebo 2.

N-azolylalkylaniliny obecného vzorce XI, používané jako výchozí látky při práci ve smyslu varianty (c), nejsou dosud známé. Tyto sloučeniny je možno získat tak, že se

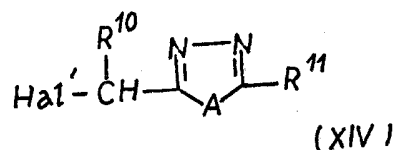
d) aniliny obecného vzorce XIII,



ve kterém

R^8 , R^9 a p mají shora uvedený význam,

nechají reagovat s azolylderiváty obecného vzorce XIV,

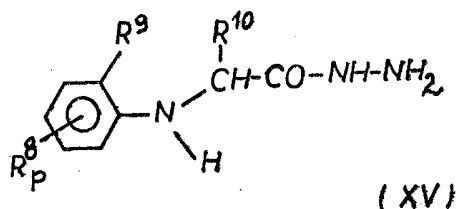


ve kterém

A, R^{10} a R^{11} mají shora uvedený význam,

Hal' představuje chlor nebo brom, v přítomnosti činidla vážícího kyselinu, například uhličitanu draselného nebo uhličitanu sodného, a v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, například dimethylformamidu nebo toluenu, při teplotě mezi 20 a 160 °C, přičemž se s výhodou používá nadbytek anilinu obecného vzorce XIII (viz rovněž příklady provedení), nebo že se

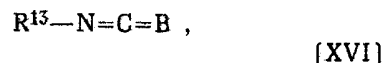
e) deriváty hydrazinu obecného vzorce XV,



ve kterém

R^8 , R^9 , R^{10} a p mají shora uvedený význam,

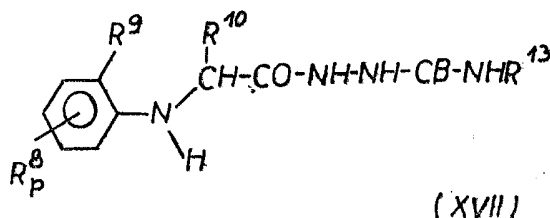
nechají reagovat s isokyanáty, popřípadě isothiokyanáty obecného vzorce XVI,



ve kterém

B znamená kyslík nebo síru a

R^{13} má shora uvedený význam, v přítomnosti organického rozpouštědla, například alkoholu, etheru nebo uhlovodíku, při teplotě mezi 0 a 80 °C, vzniklé sloučeniny obecného vzorce XVII,

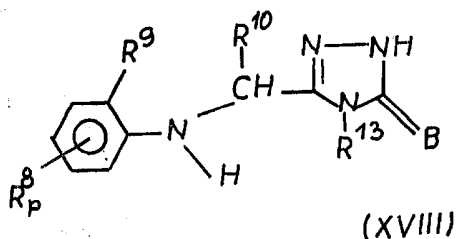


ve kterém

B, R^8 , R^9 , R^{10} , R^{13} a p mají shora uvedený význam,

se podrobí cyklizaci v přítomnosti silné báze, například louhu sodného nebo draselného, a v přítomnosti rozpouštědla, jako ethanolu nebo vody, při teplotě mezi 20 a

100 °C, a získané triazolony, popřípadě triazolthiony, obecného vzorce XVIII,



ve kterém

B, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹³ a p mají shora uvedený význam,

se nechají reagovat s halogenidy obecného vzorce XIX,



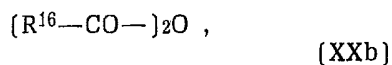
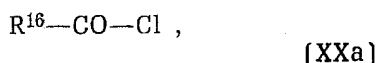
ve kterém

Hal^I znamená chlor nebo brom, a

R¹⁵ má význam jako R¹⁴, s výjimkou atomu vodíku,

v přítomnosti silné báze, jako louhu sodného, a v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, například toluenu nebo methylenchloridu, při teplotě mezi 20 a 80 °C, přičemž je možno použít rovněž katalyzátory fázového přenosu a pracovat s jinými alkylačními činidly, například s dimethylsulfátem (viz rovněž příklady provedení), nebo že se

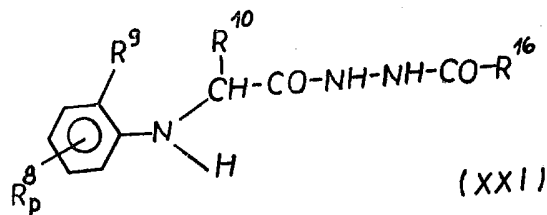
f) deriváty hydrazinu shora uvedeného obecného vzorce XV nechají reagovat s chloridy, popřípadě anhydridy kyselin obecného vzorce XXa, resp. XXb,



v nichž

R¹⁶ znamená alkylovou skupinu, halogenalkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, popřípadě substituovanou arylovou skupinu nebo popřípadě substituovanou aralkylovou skupinu,

v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, jako etheru, uhlovodíku nebo halogenovaného uhlovodíku, při teplotě mezi 0 a 50 °C, a vzniklé sloučeniny obecného vzorce XXI,

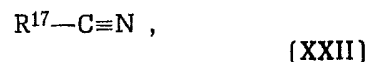


ve kterém

R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹⁶ a p mají shora uvedený význam,

se buď působením sírníku fosforečného o sobě známým způsobem [viz Chem. Ber. 32, 797 (1899) a J. prakt. Chemie 69, 145 (1904)] cyklizují na deriváty thiadiazolu, nebo se, rovněž známým způsobem, podrobí reakci s obvyklými dehydratačními činidly za vzniku derivátů oxadiazolu [viz Elderfield, Heterocyclic Compounds, sv. 7 (1961)], nebo že se

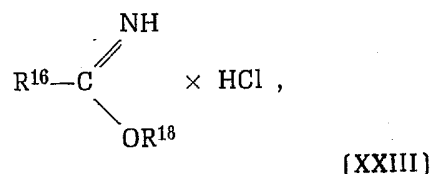
g) deriváty hydrazinu shora uvedeného obecného vzorce XV nechají o sobě známým způsobem reagovat s nitrily obecného vzorce XXII,



ve kterém

R¹⁷ znamená alkylovou skupinu, halogenalkylovou skupinu nebo popřípadě substituovanou arylovou skupinu, za vzniku derivátů triazolu [viz Chem. Ber. 96, 1064 (1963)], nebo že se

h) deriváty hydrazinu shora uvedeného obecného vzorce XV nechají o sobě známým způsobem reagovat s iminoethery obecného vzorce XXIII,



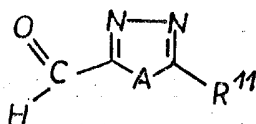
ve kterém

R¹⁶ znamená alkylovou skupinu, halogenalkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, popřípadě substituovanou arylovou skupinu nebo popřípadě substituovanou aralkylovou skupinu a

R¹⁸ představuje methylovou nebo ethylovou skupinu, za varu pod zpětným chladičem v při-

tomnosti inertního organického rozpouštědla, jako ethanolu, za vzniku derivátů oxadiazolu, nebo že se

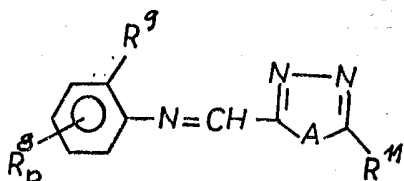
- j) aniliny shora uvedeného obecného vzorce XIII nechají reagovat s azolylaldehydy obecného vzorce XXIV,



(XXIV)

ve kterém

A a R^{11} mají shora uvedený význam, v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, například toluenu, při teplotě mezi 80 a 120 °C, a vzniklé sloučeniny obecného vzorce XXV,



(XXV)

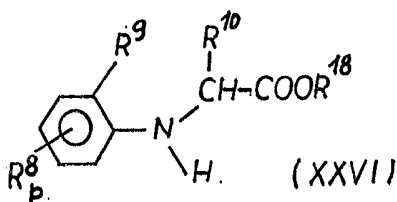
ve kterém

A, R^8 , R^9 , R^{11} a p mají shora uvedený význam,

se obecně známým způsobem redukuje, například reakcí s komplexními hydridy, jako natriumborohydridem, popřípadě v přítomnosti polárního organického rozpouštědla, jako methanolu, při teplotě mezi 0 a 80 °C.

Sloučeniny obecných vzorců XIII a XIV, potřebné jako výchozí látky při práci ve smyslu varianty (d), jsou známé nebo je lze připravit o sobě známým způsobem [viz Helv. Chim. Acta 55, 199 a další (1972), Chem. Ber. 32, 797 a další (1899) a Chem. Ber. 96, 1049 a další (1963)].

Výchozí látky obecného vzorce XV, používané při práci podle varianty (e), nejsou dosud známé. Tyto sloučeniny je však možno připravit o sobě známým způsobem tak, že se známé estery (viz mimo jiné DOS č. 2 350 944 a 2 513 730) obecného vzorce XXVI,



(XXVI)

ve kterém

R^8 , R^9 , R^{10} a p mají shora uvedený význam, a

R^{18} představuje methylovou nebo ethylovou skupinu,

nechájí reagovat s hydrazinhydrátem, s výhodou v přítomnosti organického rozpouštědla, jako ethanolu, dioxanu nebo dimethylformamidu, při teplotě mezi 20 a 120 °C (viz rovněž příklady provedení).

Reakční složky vzorců XVI a XIX, používané při práci ve smyslu varianty (e), jsou v oblasti organické chemie běžně známé sloučeniny.

Sloučeniny obecných vzorců XXa, XXb, XXII a XXIII, používané jako reakční složky při práci ve smyslu variant (f), (g) a (h), jsou rovněž známé.

Azolylaldehydy obecného vzorce XXIV, používané jako reakční složky při práci ve smyslu varianty (j), jsou rovněž známé nebo je lze připravit o sobě známým způsobem [viz Elderfield, „Heterocyclic Compounds“, sv. 7 (1961) a „Advances in Heterocyclic Chemistry“, sv. 9 (1968)].

Chloridy, popřípadě anhydridy halogenoctových kyselin, používané jako další výchozí látky při reakci ve smyslu varianty (c), jsou shora uvedenými vzorci XIIa a XIIb obecně definovány. V těchto vzorcích představuje R^{12} s výhodou chlor, brom nebo jod.

Chloridy a anhydridy halogenoctových kyselin, shora uvedených obecných vzorců XIIa a XIIb, jsou v organické chemii obecně známé sloučeniny.

Jako ředidla při práci ve smyslu varianty (c) přicházejí s výhodou v úvahu inertní organická rozpouštědla, k nimž náleží výhodně ketony, jako diethylketon a zejména aceton a methylethylketon, nitrily, jako propionitril a zejména acetonitril, ethery, jako tetrahydrofuran nebo dioxan, alifatické a aromatické uhlovodíky, jako petrolether, benzen, toluen nebo xylen, halogenované uhlovodíky, jako methylenchlorid, tetrachlormethan, chloroform nebo chlorbenzen, a estery, jako ethylacetát.

Reakci ve smyslu varianty (c) lze popřípadě provádět v přítomnosti činidel vážících kyselinu (akceptorů chlorovodíku). Jako tato činidla je možno používat všechny obvyklé akceptory kyseliny, k nimž náleží s výhodou organické báze, jako terciární aminy, například triethylamin nebo pyridin, a dále anorganické báze, jako hydroxidy a uhličitany alkalických kovů.

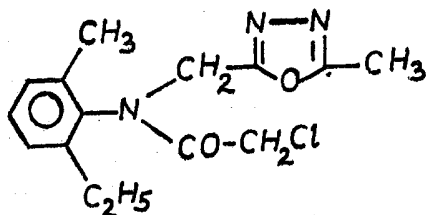
Reakční teploty při práci ve smyslu varianty (c) se mohou pohybovat v širokých mezích. Obecně se pracuje při teplotě mezi 0 a 120 °C, s výhodou při teplotě mezi 20 a 100 °C.

Při práci ve smyslu varianty (c) se na 1 mol sloučeniny obecného vzorce XI s výhodou nasazuje 1 až 1,5 molu halogenacetylačního činidla a 1 až 1,5 molu činidla vážícího kyselinu. Izolace sloučenin obecného

vzorci VI se provádí obvyklým způsobem.

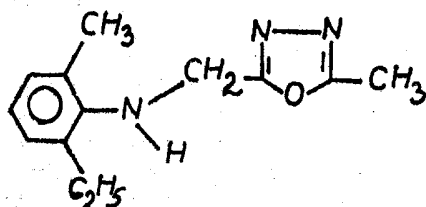
Praktickou přípravu acetanilidů obecného vzorce VI ilustrují následující příklady.

Příklad 88



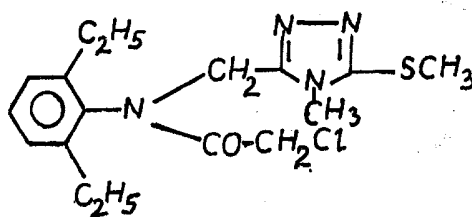
16,3 g (0,07 molu) 2-ethyl-6-methyl-N-[(2-methyl-1,3,4-oxadiazol-6-yl)methyl]-anilinu a 6 g (0,076 molu) bezvodého pyridinu se ve 100 ml absolutního tetrahydrofuranu zahřeje za míchání k varu a k směsi se přikape roztok 8 g (0,07 molu) chloracetylchloridu ve 20 ml tetrahydrofuranu. Po skončeném přikapávání se reakční směs ještě 10 minut míchá, pak se rozpouštědlo oddestiluje a zbytek se rozmíchá se 150 ml vody. Vykřystalovaný reakční produkt se odsaje, promyje se vodou a vysuší se. Získá se 18,7 g (87 % teorie) béžově zbarvených krystalů 2-ethyl-6-methyl-N-[(2-methyl-1,3,4-oxadiazol-5-yl)methyl]chloracetanilidu o teplotě tání 67 až 70 °C.

Příprava výchozí látky



Směs 101,2 g (0,76 molu) 2-ethyl-6-methylanilinu, 40 g (0,3 molu) 2-methyl-5-chlormethyl-1,3,4-oxadiazolu, 41,4 g (0,3 molu) práškového uhlíčitanu draselného a 76 ml dimethylformamidu se 5 hodin zahřívá za míchání na 100 °C. Reakční směs se zfiltruje, filtrát se zředí methylenchloridem a několikrát se promyje vodou. Methylenchloridová fáze se vysuší síranem sodným a rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu. Vakuovou destilací zbytku se získá 46,8 g (67,5 % teorie) žlutého olejovitého 2-ethyl-6-methyl-N-[(2-methyl-1,3,4-oxadiazol-5-yl)methyl]anilinu o teplotě varu 140 až 142 °C/13 Pa, jehož čistota je podle plynové chromatografie 94 %.

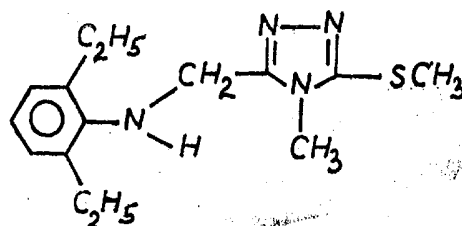
Příklad 89



K směsi 5 g (0,017 molu) 2,6-diethyl-N-[(1-methyl-2-methylthio-1,3,4-triazol-5-yl)methyl]anilinu a 1,6 g (0,02 molu) pyridinu ve 100 ml absolutního tetrahydrofuranu se za míchání při teplotě místnosti přikape 2,3 g (0,02 molu) chloracetylchloridu, přičemž teplota vystoupí zhruba na 30 °C. Reakční směs se míchá ještě 2 hodiny, pak se částečně zahustí oddestilováním rozpouštědla a přidá se k ní voda. Vykřystalovaný produkt se odsaje, vysuší se a překřystaluje se ze směsi diisopropyletheru a ethylacetátu. Získá se 5 g (80 % teorie) 2,6-diethyl-N-[(1-methyl-2-methylthio-1,3,4-triazol-5-yl)methyl]chloracetanilidu o teplotě tání 121 až 123 °C.

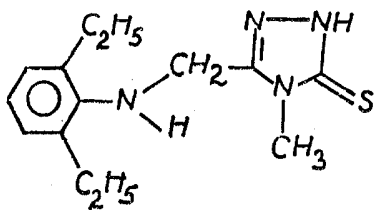
Příprava výchozích látek

a)



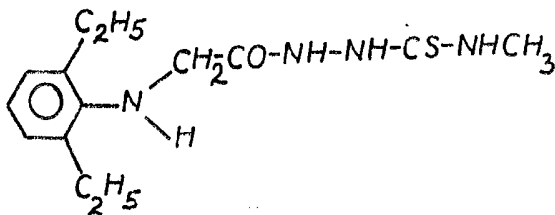
K 13,9 g (0,05 molu) 2,6-diethyl-N-[(1-methyl-2-thiono-1,3,4-triazol-5-yl)methyl]anilinu ve dvoufázové směsi skládající se ze 150 ml toluenu a 40 ml 50% louhu sodného s přísadou 1,5 g triethylbenzylamoniumpchloridu jako katalyzátoru se při teplotě místnosti a za rychlého míchání přikape 6,3 g (0,05 molu) dimethylsulfátu, přičemž teplota vystoupí zhruba na 35 °C. Reakční směs se 5 hodin míchá, pak se toluenová fáze oddělí, několikrát se promyje vodou, vysuší se síranem sodným a rozpouštědlo se oddestiluje. Olejovitý zbytek se přidáním petroletheru přivede ke krystalizaci. Po překřystalování z petroletheru se získá 6,7 g (40 % teorie) 2,6-diethyl-N-[(1-methyl-2-methylthio-1,3,4-triazol-5-yl)methyl]anilinu o teplotě tání 65 až 67 °C.

b)



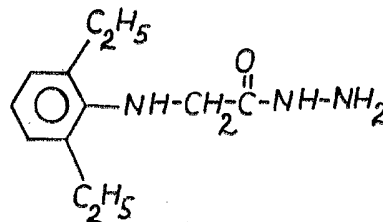
29,6 g (0,1 molu) 1-methyl-4-[(2,6-diethylanilino)acetyl]thiosemikarbazidu se suspenduje ve 150 ml ethanolu, k suspenzi se přidá 7 g hydroxidu draselného ve 20 ml vody, směs se 1 hodinu zahřívá k varu pod zpětným chladičem, načež se většina rozpouštědla oddestiluje a k zbytku se přidá 250 ml vody. Po okyselení kyselinou octovou na pH 5 se vyloučená sraženina odsaje a důkladně se promyje vodou. Po vysušení se získá 27 g (97 % teorie) 2,6-diethyl-N-[(1-methyl-2-thiono-1,3,4-triazol-5-yl)-methyl]anilinu o teplotě tání 117 až 121 °C.

c)



44,2 g (0,2 molu) hydrazidu 2,6-diethylanilinoctové kyseliny a 14,8 g (0,2 molu) methylisothiokyanátu se rozpustí ve 250 ml ethanolu a roztok se 1 hodinu zahřívá k varu pod zpětným chladičem. Po následujícím ochlazení na teplotu místnosti se vyloučená sraženina odsaje a dvakrát se promyje vždy 50 ml ethanolu. Po vysušení se získá 46 g (78 % teorie) 1-methyl-4-[(2,6-diethylanilino)acetyl]thiosemikarbazidu ve formě bezbarvé krystalické látky o teplotě tání 166 °C.

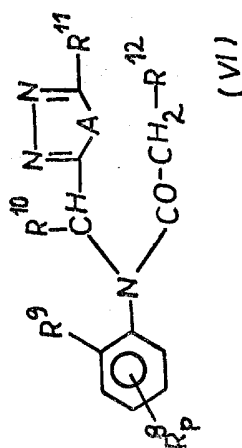
d)



58,7 g (0,25 molu) ethylesteru 2,6-diethylanilinoctové kyseliny a 25 g hydrazinhydrátu se ve 200 ml ethanolu nechá 24 hodiny stát, načež se rozpouštědlo oddestiluje a zbytek se rozmíchá s vodou. Po vysušení se získá 50,5 g (91 % teorie) hydrazidu 2,6-diethylanilinoctové kyseliny o teplotě tání 71 až 73 °C.

Analogickým způsobem se získají sloučeniny uvedené v následující tabulce 5.

TABULKA 5



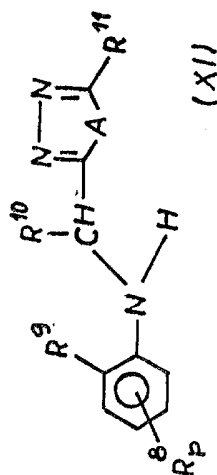
Příklad číslo	R ¹⁰	R ¹¹	R ⁹	R ⁸	A	R ¹²	Teplota tání (°C)
90	H	CH ₃	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	O	Cl	79 až 82
91	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	Cl	91 až 93
92	H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	—	O	Cl	102 až 104
93	H	—S—CH ₂ —CH=CH ₂	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅		Cl	67 až 70
94	H		CH ₃	6-C ₂ H ₅		Cl	115 až 120
95	H	C ₂ H ₅	CH ₃	6-C ₂ H ₅	O	Cl	57 až 59
96	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	O	Cl	43 až 47
97	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	6-C ₂ H ₅	O	Cl	viskózní olej
98	H	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃		Cl	sklovitá hmota

Příklad číslo	R ⁹	A	R _p ⁸	R ¹⁰	R ¹¹	R ¹²	Teplota tání (°C)
99	H	CH ₃	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	O	Br	80
100	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₂ H ₅	O	Br	92 až 94
101	H	CH ₃	i-C ₃ H ₇	6-i-C ₃ H ₇	O	Cl	135 až 137

Některým z výše popsaných postupů (nebo několika těmito postupy) je možno při-

pravit výchozí látky shrnuté do následující tabulky 6.

TABULKA 6



Příklad číslo	R ¹⁰	R ¹¹	R ⁹	R ⁸	A	Teplota tání (°C), popřípadě index lomu
XI-1	H	CH ₃	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	O	n _D ²² = 1,540
XI-2	H	CH ₃	CH ₃	6-C ₂ H ₅	O	n _D ²² = 1,547
XI-3	H	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	n _D ²² = 1,552
XI-4	H	CH ₃	—(CH ₃) ₃ —	—	O	52 až 55
XI-5	H	CH ₃	i-C ₃ H ₇	6-i-C ₃ H ₇	O	96 až 99
XI-6	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅	O	n _D ²² = 1,534
XI-7	H	C ₂ H ₅	CH ₃	6-C ₂ H ₅	O	n _D ²¹ = 1,542
XI-8	H	i-C ₃ H ₇	CH ₃	6-C ₂ H ₅	O	n _D ²¹ = 1,531
XI-9	H	SCH ₃	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅		55 až 57
XI-10	H	S—CH ₂ —CH=CH ₂	C ₂ H ₅	6-C ₂ H ₅		n _D ²¹ = 1,577
XI-11	H		CH ₃	6-C ₂ H ₅		viskózní olej
XI-12	H	CH ₃	CH ₃	3-CH ₃		142 až 143

Acetanilidy obecného vzorce VI mají silné herbicidní, zejména selektivní herbicidní vlastnosti. Zmíněné látky se proto hodí k potírání plevelů, zejména k selektivnímu hubení bylinných a travnatých plevelů. Selektivita těchto sloučenin není však v některých kulturách vždy zcela uspokojivá.

Protijed používaný ve smyslu vynálezu, jímž je 1-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldin vzorce I, se hodí zejména k ochraňování důležitých kulturních rostlin, jako kukuřice, sóji, bavlníku, cukrové řepy, obilovin, rýže a cukrové třtiny, před poškozením herbicidně účinnými thiolkarbamáty a acetanilidy, zejména herbicidy obecných vzorců IV, V a VI.

Kombinace účinných látek podle vynálezu vykazují velmi dobrý účinek proti bylinným a travnatým plevelům v četných kulturách užitkových rostlin. Tyto kombinace je tedy možno používat k selektivnímu hubení plevelů v četných kulturách užitkových rostlin.

Plevely se v nejširším slova smyslu míní všechny rostliny rostoucí na místech, kde jsou nežádoucí.

Kombinace účinných látek podle vynálezu je možno používat například u následujících rostlin:

Dvojděložné plevely rodů:

hořčice (*Sinapis*), řeřicha (*Lepidium*), svízel (*Galium*), ptačinec (*Stellaria*), heřmánek (*Matricaria*), rmen (*Anthemis*), pětour (*Galinsoga*), merlík (*Chenopodium*), kopřiva (*Urtica*), starček (*Senecio*), laskavec (*Amaranthus*), šrucha (*Portulaca*), řepeň (*Xanthium*), svlačec (*Convolvulus*), povijnice (*Ipomoea*), rdesno (*Polygonum*), sesbanie (*Sesbania*), ambrosie (*Ambrosia*), pcháč (*Cirsium*), bodlák (*Carduus*), mléč (*Sonchus*), lilek (*Solanum*), brukev (*Rorippa*), Rotala, Lindernia, hluchavka (*Lamium*), rozrazil (*Veronica*), abutilon (*Abutilon*), Emex, durman (*Datura*), violka (*Viola*), kornopice (*Galeopsis*), mák (*Papaver*), chrpa (*Centaurea*).

Dvojděložné kulturní rostliny rodů:

bavlník (*Gossypium*), sója (*Glycine*), řepa (*Beta*), mrkev (*Daucus*), fazol (*Phaseolus*), hrách (*Pisum*), brambory (*Solanum*), len (*Linum*), povijnice (*Ipomoea*), vikev (*Vicia*), tabák (*Nicotiana*), rajská jablčka (*Lycopersicon*), podzemnice olejná (*Arachis*), kapusta (*Brassica*), salát (*Lactuca*), okurka (*Cucumis*), tykev (*Cucurbita*).

Jednoděložné plevely rodů:

ježatka (*Echinochloa*), bér (*Setaria*), proso (*Panicum*), rosička (*Digitaria*), bojínek (*Phleum*), lipnice (*Poa*), kostřava (*Festuca*), eleusine (*Eleusine*), Brachiaria, jílek (*Lolium*), sveřep (*Bromus*), oves (*Avena*),

šachor (*Cyperus*), širok (*Sorghum*), pýr (*Agropyron*), troskut (*Cynodon*), Monocharia, Fimbristylis, šípka (*Sagittaria*), Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, psineček (*Agrostis*), psárka (*Alopecurus*), chundelka (*Apera*).

Jednoděložné kulturní rostliny rodů:

rýže (*Oryza*), kukuřice (*Zea*), pšenice (*Triticum*), ječmen (*Hordeum*), oves (*Avena*), žito (*Secale*), širok (*Sorghum*), proso (*Panicum*), cukrová třtina (*Saccharum*), ananas (*Ananas*), chřest (*Asparagus*), česnek (*Allium*).

Kombinace účinných látek podle vynálezu se hodí zejména k selektivnímu hubení plevelů v kukuřici, sóji, bavlníku, cukrové řepě, obilovinách, rýži a třtině cukrové.

Protijed používaný ve smyslu vynálezu je možno, popřípadě ve směsi s herbicidně účinnými látkami, převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, smáčitelné prášky, suspenze, prášky, popraše, pěny, pasty, rozpustné prášky, granuláty, koncentráty na bázi suspenzí a emulzí přírodní a syntetické materiály impregnované účinnými látkami, malé částice obalené polymerními látkami a obalovací hmoty pro osivo.

Tyto prostředky se připravují známým způsobem, například smísením protijedu používaného ve smyslu vynálezu, popřípadě ve směsi s herbicidně účinnými látkami, u nichž se používá, s plnidly, tedy kapalnými rozpouštědly nebo/a pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tedy emulgátorů nebo/a dispergátorů nebo/a zpěňovacích činidel. V případě použití vody jako plnidla je možno jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v úvahu: aromáty, jako xylén, toluén nebo alkylnaftaleny, chlorované aromáty nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chlorethyleny nebo methylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafiny, například ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich ethery a estery, dále ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisobutylketon nebo cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako dimethylformamid a dimethylsulfoxid, jakož i voda. Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu: přírodní kamenné moučky, jako kaoliny, aluminy, mastek, křída, křemen, attapulgit, montmorillonit nebo křemelina, a syntetické kamenné moučky, jako vysoce disperzní kyselina křemičitá, kysličník hlinitý a křemičitany. Jako pevné nosné látky pro přípravu granulátů přicházejí v úvahu drcené a frakcionované přírodní kamenné materiály, jako vápenec, mramor, pemza, sepiolit a dolomit, jakož i syntetické granuláty z anor-

ganických a organických mouček a granulátů z organického materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a tabákových stonků. Jako emulgátory nebo/a zpěňovací činidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenestery mastných kyselin, polyoxyethylenethery mastných alkoholů, například alkylarylpolyglykolether, alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfonáty a hydrolyzáty bílkovin, a jako dispergátory například lignin, sulfitové odpadní louhy a methylcelulóza.

Prostředky podle vynálezu mohou obsahovat adhezíva, jako karboxymethylcelulózu, přírodní a syntetické práškové, zrnité nebo latexovité polymery, jako arabskou gumu, polyvinylalkohol a polyvinylacetát.

Dále mohou tyto prostředky obsahovat barviva, jako anorganické pigmenty, například kysličník železitý, kysličník titaničitý a ferrokyanidovou modř, a organická barviva, jako alizarinová barviva a kovová azofthalocyaninová barviva, jakož i stopové prvky, například soli železa, manganu, boru, mědi, kobaltu, molybdenu a zinku.

Koncentráty obsahují obecně mezi 0,1 a 95 % hmotnostními, s výhodou mezi 0,5 a 90 % hmotnostními protijedu, popřípadě protijedu a herbicidně účinné látky.

Protijed používaný ve smyslu vynálezu je možno aplikovat jako takový nebo ve formě některého z výše uvedených prostředků, a to i ve směsi s herbicidně účinnými látkami. V daném případě je možno používat hotové prostředky nebo tyto prostředky připravovat až před aplikací (Tankmix). Používat je možno i směsí s jinými známými účinnými látkami, jako fungicidy, insekticidy, akaricidy, nematocidy, ochrannými látkami proti ožeru ptáky, růstovými látkami, živinami pro rostliny a činidly zlepšujícími strukturu půdy.

Protijed používaný ve smyslu vynálezu, popřípadě směsí tohoto protijedu a herbicidně účinných látek je možno aplikovat jako takové, ve formě koncentrovaných prostředků nebo z nich dalším ředěním připravených aplikačních forem, jako přímo použitelných roztoků, suspenzí, emulzí, prášků a granulátů. Aplikace se provádí obvyklým způsobem, například zálivkou, postřikem, poprášením nebo pohazováním, mořením za sucha, za vlhka nebo za mokra, mořením v suspenzi nebo inkrustací.

Protijed používaný ve smyslu vynálezu je možno aplikovat metodami obvyklými pro aplikaci takovýchto antidotů. Tak je možno tento protijed aplikovat buď před aplikací, nebo po aplikaci herbicidu, nebo společně s herbicidem. Dále je možno kulturní rostliny chránit před poškozením herbicidem, aplikovaným před nebo po zasetí, ošetřením osiva (mořením) před jeho setím. Další možnost spočívá v tom, že se protijed aplikuje při setí do setivé brázdy.

Sazenice rostlin je pak možno ošetřovat

protijedem před vysazováním. V daném případě se však dává přednost plošnému ošetření.

Při aplikaci protijedu podle vynálezu přicházejí v úvahu dávky obvyklé u příslušných herbicidů. Spotřeby herbicidně účinné látky se pohybují mezi 0,5 a 5 kg/ha. Spotřeba protijedu nezávisí na herbicidu a na použité dávce herbicidu. Obecně se spotřeby protijedu používaného ve smyslu vynálezu pohybují při plošném ošetření mezi 0,1 a 5 kg/ha, s výhodou mezi 0,2 a 4 kg/ha. Při ošetření osiva se spotřeby protijedu používaného ve smyslu vynálezu obecně pohybují mezi 10 a 300 g na kilogram osiva, s výhodou mezi 25 a 200 g na kilogram osiva.

V kombinacích účinných látek podle vynálezu se může hmotnostní poměr protijedu k herbicidně účinné látce pohybovat v relativně širokém rozsahu. Obecně připadá na 1 hmotnostní díl herbicidně účinné látky obecného vzorce III, IV, V nebo VI 0,05 až 1,0 hmotnostního dílu, s výhodou 0,1 až 0,5 hmotnostního dílu protijedu vzorce I.

Dobrá účinnost protijedu používaného ve smyslu vynálezu, popřípadě kombinací účinných látek podle vynálezu, vyplývá z následujícího příkladu.

Příklad A

Preemergentní test

rozpouštědlo: 5 hmotnostních dílů acetonu
emulgátor: 1 hmotnostní díl alkylarylpolyglykoletheru

K přípravě vhodného účinného prostředku se 1 hmotnostní díl herbicidně účinné látky, popřípadě protijedu, nebo směsi protijedu a herbicidně účinné látky smísí s uvedeným množstvím rozpouštědla, přidá se uvedené množství emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

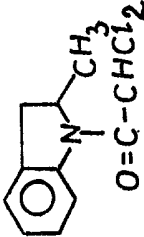
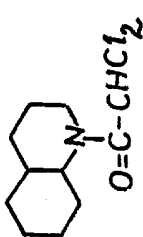
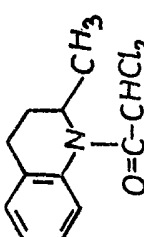
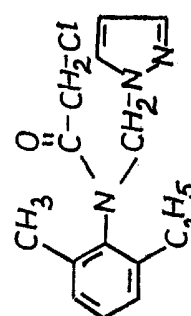
Semena pokusných rostlin se vysejí do

normální půdy a po 24 hodinách se zalijí prostředkem obsahujícím herbicidně účinnou látku, popřípadě prostředkem obsahujícím protijed nebo prostředkem obsahujícím protijed a herbicidně účinnou látku. Množství vody na jednotku plochy je přitom účelně konstantní. Koncentrace účinné látky v prostředku nehraje rozhodující roli, zásadní význam má pouze spotřeba účinné látky na jednotku plochy.

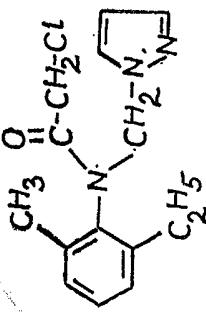
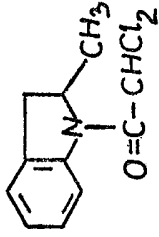
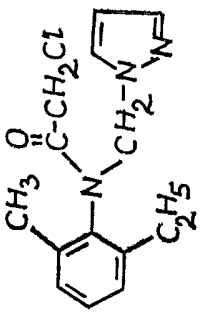
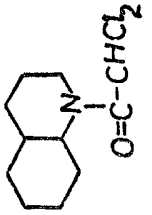
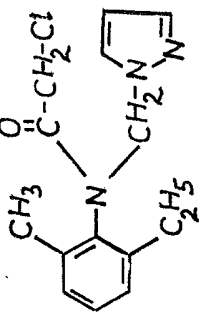
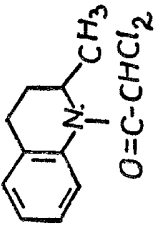
Po 3 týdnech se vyhodnotí stupeň poškození rostlin v % poškození neošetřených kontrolních rostlin. Přitom znamená 0 % žádný účinek (stejný stav jako u neošetřených kontrolních rostlin) a 100 % úplné zničení rostlin.

Používané účinné látky, spotřeby a dosažené výsledky vyplývají z následující tabulky A.

TABULKA A

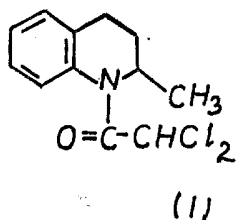
herbicidně účinná látka	spotřeba herbicidu v kg/ha	preemergentní test proti protijed	spotřeba protijedu v kg/ha	kukuřice	Echinochloa (ježatka)	Amaranthus (laskavec)
—	—	 <chem>CC1=C(C(=O)N1C)C(=O)CCl</chem>	3	0	0	0
—	—	(známý)  <chem>CC1=C(C(=O)N1C)C(=O)CCl</chem>	3	0	0	0
—	—	(známý)  <chem>CC1=C(C(=O)N1C)C(=O)CCl</chem>	3	0	0	0
 <chem>CC1=C(C(=O)N1C)C(=O)CCl</chem>	3	—	—	90	100	100

(podle vynálezu)

herbicidně účinná látka	spotřeba herbicidu	protijed	spotřeba protijedu v kg/ha	kukuřice	Echinochloa (jeřátka)	Amaranthus (laskavec)
	3		3	30	100	100
	3		3	80	100	100
	3		3	0	100	100

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

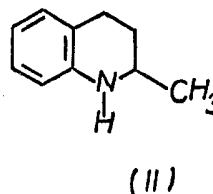
1. Prostředek k ochraně kulturních rostlin před poškozením herbicidně účinnými thiolkarbamáty nebo/a acetanilidy, vyznačující se tím, že jako protijed obsahuje N-dichloracetyl-1,2,3,4-tetrahydrochinaldin vzorce I



v koncentraci 0,1 až 95 % hmotnostních.

2. Způsob výroby N-dichloracetyl-1,2,3,4-

-tetrahydrochinaldinu vzorce I, vyznačující se tím, že se 1,2,3,4-tetrahydrochinaldin vzorce II



nechá reagovat s dichloracetylchloridem, popřípadě v přítomnosti činidla vázícího kyselinu a popřípadě v přítomnosti ředidla.