

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209945
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 18 01 80
(21) [PV 369-80]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 18 01 79
(P 29 01 862.0)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 03 81

(45) Vydáno 15 06 84

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/40
C 07 D 233/00

(72)

Autor vynálezu

BECK GUNTHER, HEITZER HELMUT, EUE LUDWIG, LEVERKUSEN,
SCHMIDT ROBERT R., KÖLN (NSR)

(73)

Majitel patentu

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

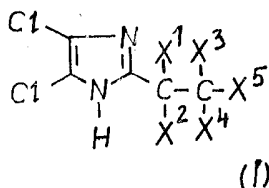
(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

1

Vynález se týká herbicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku alespoň jeden z nových derivátů 4,5-dichlorimidazolu. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových herbicidně účinných derivátů 4,5-dichlorimidazolu.

Je již známo, že určité deriváty 4,5-dichlorimidazol-2-karboxylové kyseliny mají herbicidní vlastnosti (srov. DOS 2 610 527). Tak lze například ethylamid 4,5-dichlorimidazol-2-karboxylové kyseliny používat k potírání plevelu. Tato látka není však vždy dostatečně účinná a její selektivita není vždy zcela postačující.

Nyní byly nalezeny nové deriváty 4,5-dichlorimidazolu obecného vzorce I



v němž

X¹ znamená vodík, chlor, brom nebo jod,
X², X³ a X⁴ znamenají vodík, chlor nebo brom,

X⁵ znamená vodík nebo chlor, a kromě toho

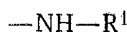
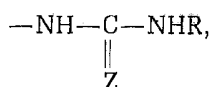
2

X¹ a X³ mohou znamenat společně vazbu C—C a také

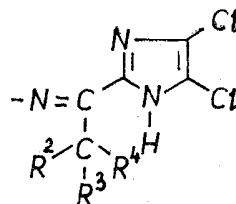
X² a X⁴ mohou znamenat společně vazbu C—C, nebo

X¹ a X² znamenají společně kyslík nebo skupinu =N—Y, ve které

Y znamená hydroxyskupinu a zbytky



nebo



ve kterých

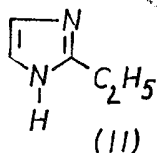
R znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R¹ znamená popřípadě chlorem substituívanou fenylovou skupinu,

Z znamená kyslík nebo síru a

R^2 , R^3 a R^4 znamenají nezávisle na sobě vodík nebo chlor, přičemž však X^1 , X^2 , X^3 , X^4 a X^5 neznamenaají současně vodík.

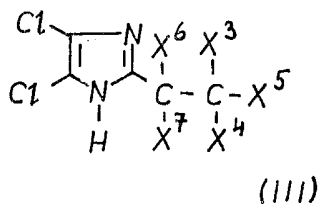
Nové deriváty 4,5-dichlorimidazolu obecného vzorce I se podle vynálezu připravují tak, že se nechá reagovat 2-ethylimidazol vzorce II



nebo jeho hydrochlorid s až 7 mol chloru na 1 mol 2-ethylimidazolu v rozpouštědle inertním vůči reakčním složkám. [Postup podle vynálezu bude v další části označován jako postup a)].

Dále lze sloučeniny obecného vzorce I vyrábět tím, že se

b) derivát 4,5-dichlorimidazolu obecného vzorce III



v němž

X^6 znamená chlor, brom,

X^7 znamená chlor nebo brom, a

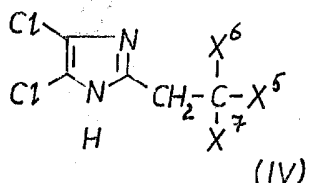
X^3 , X^4 a X^5 mají shora uvedený význam, přičemž však X^3 , X^4 a X^5 neznamenaají současně vodík,

α) hydrolyzuje vodou, nebo

β) nechá reagovat s alespoň stechiometricky potřebným množstvím dehalogenačního činidla, popřípadě v přítomnosti ředidla, nebo

γ) nechá reagovat s alespoň stechiometricky potřebným množstvím hydridu kovu upotřebitelného k hydrogenaci, v přítomnosti ředidla, nebo se

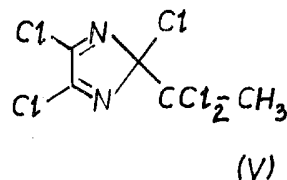
c) derivát 4,5-dichlorimidazolu obecného vzorce IV



v němž

X^5 , X^6 a X^7 mají shora uvedený význam, nechá reagovat s činidlem odštěpujícím chlorovodík v přítomnosti ředidla, nebo se

d) 2,4,5-trichlor-2-(1,1-dichlorethyl)-2H-imidazol vzorce V



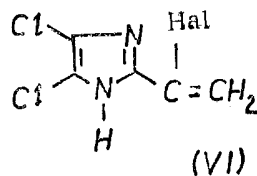
nechá reagovat

α) s redukčním činidlem v přítomnosti ředidla, nebo

β) s alespoň 3-molárním nadbytkem jodidu alkalického kovu nebo s alespoň 1,5-molárním nadbytkem jodidu kovu alkalické zeminy v přítomnosti nižšího alifatického ketonu jako ředidla, nebo

γ) s alespoň ekvimolárním množstvím bromidu alkalického kovu nebo s alespoň ekvivalentním množstvím bromidu kovu alkalické zeminy v přítomnosti nižšího alifatického nitrilu nebo nižšího alifatického ketonu jako ředidla, nebo se

e) derivát 4,5-dichlorimidazolu obecného vzorce VI



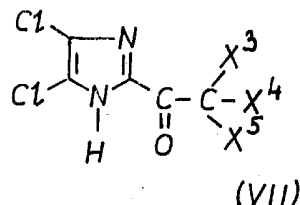
v němž

Hal znamená chlor nebo jod,

α) nechá reagovat s činidlem odštěpujícím halogenovodík, popřípadě v přítomnosti ředidla, nebo

β) hydrolyzuje vodou v přítomnosti báze nebo bazické soli, nebo se

f) derivát 4,5-dichlorimidazolu obecného vzorce VII



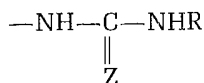
v němž

X^3 , X^4 a X^5 mají shora uvedený význam, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce



v němž

Y' znamená aminoskupinu, hydroxyskupinu a zbytky



nebo $-NHR^1$,

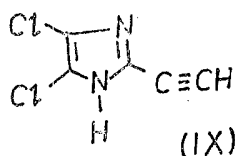
ve kterých

Z znamená kyslík nebo síru,

R znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

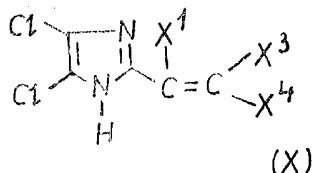
R^1 znamená popřípadě halogenem, alkylovou skupinou, alkoxykupinou, halogenalkylovou skupinou nebo/a nitroskupinou substituovanou aryllovou skupinu, v přítomnosti ředidla, nebo se

g) 4,5-dichlor-2-ethynylimidazol vzorce IX



nechá reagovat s chloračným nebo bromačným činidlem v přítomnosti rozpouštědla, které je za reakčních podmínek inertní, nebo se

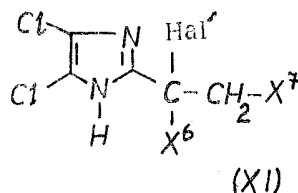
h) deriváty 4,5-dichlorimidazolu obecného vzorce X



v němž

X^1 , X^3 a X^4 mají shora uvedený význam, nechají reagovat s chloračným nebo bromačným činidlem v přítomnosti rozpouštědla, které je za reakčních podmínek inertní, nebo se

i) deriváty 4,5-dichlorimidazolu obecného vzorce XI



v němž

X^6 a X^7 mají shora uvedený význam a

Hal' znamená chlor, brom nebo jod, termicky dehydrohalogenují v přítomnosti nižšího alifatického nitrilu.

Konečně bylo zjištěno, že nové deriváty 4,5-dichlorimidazolu obecného vzorce I mají silné herbicidní, zejména také selektivní herbicidní vlastnosti.

S překvapením vykazují deriváty 4,5-dichlorimidazolu obecného vzorce I podle vynálezu při velmi dobrém účinku vůči plevelům zejména lepší možnosti k použití jako selektivní prostředky k potírání plevelů v důležitých kulturách než ethylamid 4,5-dichlorimidazol-2-karboxylové kyseliny, který je znám ze stavu techniky a který je vysoce aktivní účinnou látkou stejného typu účinku. Látky podle vynálezu tak představují cenné obohacení herbicidních prostředků k selektivnímu potírání plevelů.

Deriváty 4,5-dichlorimidazolu podle vynálezu jsou obecně definovány vzorcem I. V tomto vzorci mají obecné symboly následující výhodné významy:

X^1 znamená výhodně vodík, chlor, brom nebo jod,

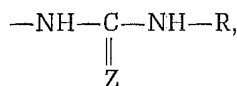
X^2 znamená výhodně vodík, chlor nebo brom,

X^3 znamená rovněž výhodně vodík, chlor nebo brom,

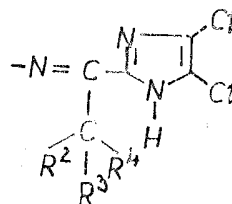
X^4 znamená výhodně vodík, chlor nebo brom, a

X^5 znamená výhodně vodík nebo chlor, substituenty X^1 , X^2 , X^3 , X^4 a X^5 však neznamenají všechny současně vodík.

Ve vzorci I znamenají symboly X^1 a X^3 dále společně vazbu uhlík—uhlík. Dále znamenají také symboly X^2 a X^4 společně vazbu C—C. Výhodně znamenají kromě toho symboly X^1 a X^2 společně kyslík nebo skupinu $=N-Y$. Přitom znamená Y výhodně hydroxyskupinu nebo zbytky



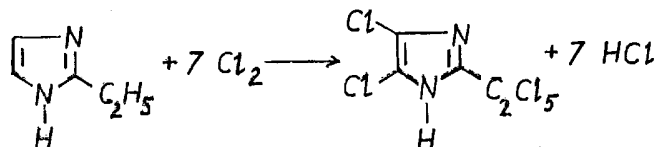
$-NHR^1$ nebo



V těchto zbytcích znamená symbol R výhodně vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku, zejména však vodík. Z znamená výhodně síru. R¹ znamená popřípadě chlorem substituovanou fenylovou sku-

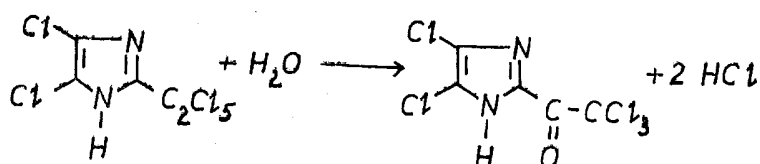
pinu. Zbytky R², R³ a R⁴ znamenají výhodně vodík.

Použije-li se při postupu podle vynálezu [postup a)] na 1 mol 2-ethylimidazolu 7 mol chloru, potom lze průběh reakce znázornit následujícím reakčním schématem:



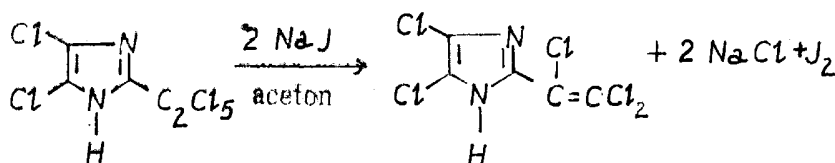
Použije-li se 4,5-dichlor-2-pentachlorethylimidazolu jako výchozí látky a vody jako hydrolyzačního činidla, potom lze průběh

postupu b), varianta α , podle vynálezu, znázornit následujícím reakčním schématem:



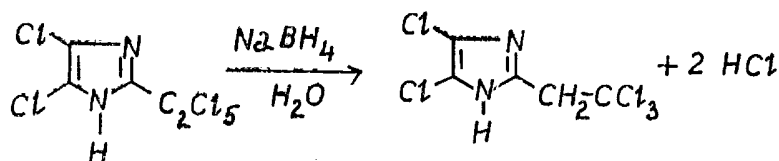
Použije-li se 4,5-dichlor-2-pentachlorethylimidazolu jako výchozí látky a jodidu sodného v acetonu jako dechloračního činidla,

la, potom lze průběh reakce postupem b), varianta β , podle vynálezu, znázornit následujícím reakčním schématem:



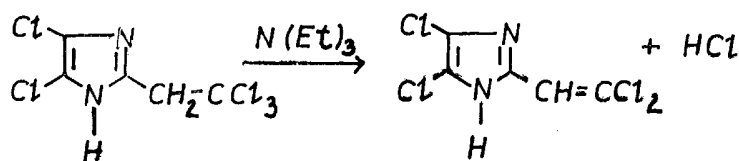
Použije-li se 4,5-dichlor-2-(2,2,2-trichloroethyl)imidazolu jako výchozí látky a natriumboranátu jako hydrogenačního činidla, potom

lze průběh postupu b), varianta γ , znázornit následujícím reakčním schématem:



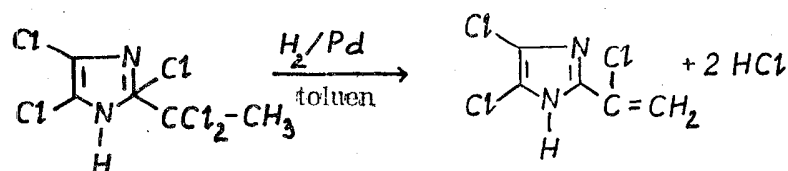
Použije-li se 4,5-dichlor-2-(2,2,2-trichloroethyl)imidazolu jako výchozí látky a triethylamínu jako činidla odštěpujícího chlo-

rovodík, potom lze průběh postupu c) znázornit následujícím reakčním schématem:



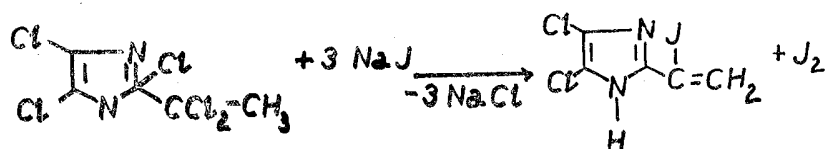
Použije-li se 2,4,5-trichlor-2-[1,1-dichloroethyl]-2H-imidazolu jako výchozí látky a katalyticky aktivovaného vodíku jako re-

dukčního činidla, potom lze průběh postupu d), varianty α , znázornit následujícím reakčním schématem:



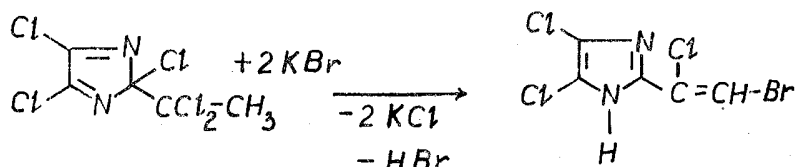
Použije-li se 2,4,5-trichlor-2-(1,1-dichlor-ethyl)-2H-imidazolu a jodidu sodného jako výchozích látek, potom lze průběh postupu

d), varianty β), znázornit následujícím reakčním schématem:



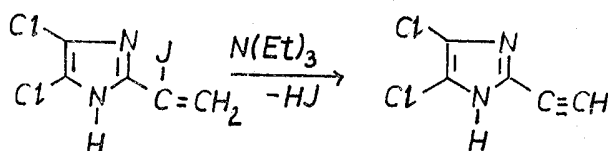
Použije-li se 2,4,5-trichlor-2-(1,1-dichlor-ethyl)-2H-imidazolu a bromidu draselného jako výchozích látek, potom lze průběh

postupu d), varianty γ) znázornit následujícím reakčním schématem:



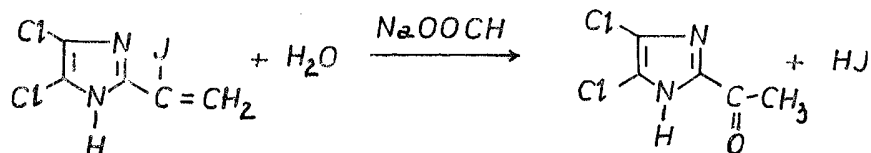
Použije-li se 4,5-dichlor-2-(1-jodethenyl)-imidazolu jako výchozí látky a triethylaminu jako činidla odštěpujícího halogenovo-

dík, potom lze průběh postupu e), varianty α), znázornit následujícím reakčním schématem:



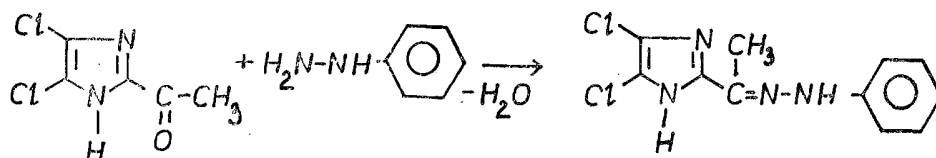
Použije-li se 4,5-dichlor-2-(1-jodvinyl)-imidazolu jako výchozí látky a vody, jakož i natriumformiátu jako hydrolyzačního či-

nidla, potom lze průběh postupu e), varianty β), znázornit následujícím reakčním schématem:



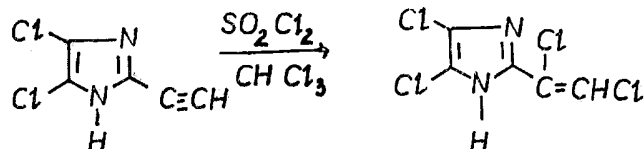
Použije-li se jako výchozích látek 4,5-dichlor-2-acetylimidazolu a fenylylhydrazinu,

potom lze průběh reakce postupem f) znázornit následujícím reakčním schématem:



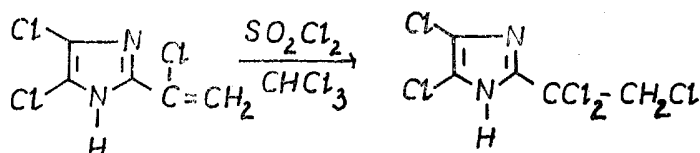
Použije-li se 4,5-dichlor-2-ethynylimidazolu jako výchozí látky a sulfurylchloridu jako chloračního činidla, potom lze průběh

postupu g) znázornit následujícím reakčním schématem:



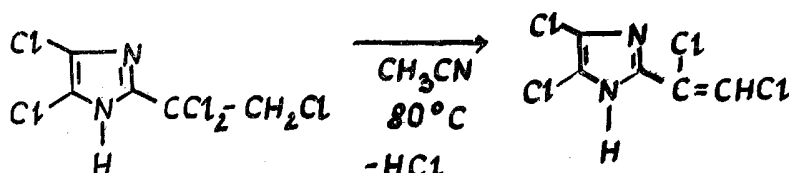
Použije-li se 4,5-dichlor-2-(1-chlor-vinyl)-imidazolu jako výchozí látky a sulfurylchloridu jako chloračního činidla, potom lze prů-

běh postupu h) znázornit následujícími reakčním schématem:



Použije-li se 4,5-dichlor-2-(1,1,2-trichlor-ethyl)imidazolu jako výchozí látky, potom

lze průběh postupu i) znázornit následujícím reakčním schématem:



2-ethylimidazol, popřípadě jeho hydrochlorid, potřebný jako výchozí látka při postupu a) podle vynálezu, je známou látkou.

Jako chloračního činidla se při postupu a) podle vynálezu používá plynného chloru.

Jako rozpouštědla přicházejí při provádění postupu a) podle vynálezu v úvahu všechna obvyklá rozpouštědla, která jsou za reakčních podmínek inertní. K těm náleží výhodně oxychlorid fosforečný, 1,1,2,2-tetrachlorethan, tetrachlorethylen a thionylchlorid.

Reakční teploty se mohou při postupu a) podle vynálezu měnit vždy podle žádaného konečného produktu v určitém rozmezí. Má-li se syntetizovat 4,5-dichlor-2-pentachlor-ethylimidazol, potom se pracuje obecně při teplotách mezi 90 a 150 °C, výhodně mezi 100 °C a 130 °C. Za účelem výroby nižších chlorovaných sloučenin se pracuje obecně při teplotách mezi 60 °C a 100 °C, výhodně mezi 70 a 90 °C.

Při provádění postupu a) podle vynálezu se uvádí v reakci 2-ethylimidazol, popřípadě jeho hydrochlorid, vždy podle požadovaného konečného produktu s různým množstvím chloru. Má-li se vyrobit 4,5-dichlor-2-pentachlorethylimidazol, potom se používá na 1 mol 2-ethylimidazolu asi 3 až 7 mol chloru. Ke zmírnění silně exotermní chlorační reakce je možno rovněž exotermní tvorbu hydrochloridu z 2-ethylimidazolu a chlorovodíku, vyřadit tím, že se používá nikoliv samotný 2-ethylimidazol, nýbrž je-

ho hydrochlorid jako výchozí látka. Izolace reakčního produktu se provádí obvyklými metodami. Obecně se postupuje tím způsobem, že se rozpouštědlo oddestiluje a zbytek se rozmíchá s mravenčí kyselinou při teplotě místnosti. Reakční produkt, který se přitom krystalicky vyloučí, se odfiltruje. Je však také možno ze zbytku zbaveného rozpouštědla reakční produkt vysublimovat ve vakuu například při 125 °C/1,3 Pa.

Má-li se při postupu a) vyrobit 4,5-dichlorimidazolový derivát vzorce I, ve kterém postranní řetězec obsahuje méně než 5 atomů chloru, potom se používá na 1 mol 2-ethylimidazolu nebo jeho hydrochloridu až 6 mol chloru, reakční teplota se však přitom udržuje na nižší hodnotě než při perchloraci ethylové skupiny. Reakční produkt nevznikne často v čisté formě, nýbrž ve směsi s proměnným množstvím 4,5-dichlor-2-pentachlorethylamidazolu. Žádaný reakční produkt lze však v takovém případě získat v čistém stavu obvyklými dělicími metodami, jako (frakční) krystalizací, například z acetonu, nebo chromatografickým.

Deriváty 4,5-dichlorimidazolu, které jsou nutné jako výchozí látky při provádění postupu b) jsou definovány vzorcem III. V tomto vzorci znamenají symboly X³, X⁴ a X⁵ výhodně ty zbytky, které již v souvislosti s popisem sloučenin podle vynálezu byly uváděny jako výhodné pro symboly X³, X⁴ a X⁵. Zbytky X³, X⁴ a X⁵ však neznamenají současně vodík. X⁶ a X⁷ znamenají výhodně chlor nebo brom.

Sloučeniny vzorce III nebyly dosud známy. Dají se však vyrábět postupem a) podle vynálezu popřípadě podle jiných postupů podle vynálezu.

Při provádění varianty α) postupu b) se derivát 4,5-dichlorimidazolu vzorce III hydrolizuje vodou. Voda přitom funguje současně jako reakční prostředí a používá se tudíž ve značném nadbytku.

Reakční teplota se může při provádění varianty α) postupu b) měnit v určitém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 70 °C a 120 °C, výhodně při teplotě varu reakční směsi.

Izolace reakčních produktů se provádí při reakci podle varianty α) postupu b) obvyklými metodami. Obecně se reakční produkty vylučují v krystalickém stavu, takže se mohou odfiltrovat.

Při provádění varianty β) postupu b) přicházejí jako dehalogenační činidla v úvahu všechna činidla, která se obvykle pro takovéto účely používají. Výhodně použitelnými dehalogenačními činidly jsou přitom jodid sodný v acetonu, chlorid mědný, práškový zinek, práškové železo, síra a fosfor.

Jako ředidla přicházejí při variantě β) postupu b) v úvahu všechna rozpouštědla, která se obvykle pro takovéto dehalogenační reakce používají. Výhodně použitelnými rozpouštědly jsou: aceton, toluen, chlorbenzen, 1,2-dichlorbenzen a 1,2,4-trichlorbenzen.

Zvláště výhodným jako dehalogenační činidlo je systém jodidu sodného a acetonu.

Reakční teploty se mohou při variantě β) postupu b) měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 0 °C a 200 °C, výhodně mezi 50 °C a 150 °C. Při použití systému jodid sodný — aceton se pracuje obecně při teplotách mezi 0 °C a 50 °C, výhodně mezi 20 °C a 30 °C.

Při provádění varianty β) postupu b) se nechá reagovat derivát 4,5-dichlorimidazolu vzorce III s alespoň stechiometrickým množstvím dehalogenačního činidla. Používá-li se jodidu sodného, potom se toto činidlo může používat v několikanásobném nadbytku, aniž by probíhala další dechlorace. Izolace reakčních produktů se provádí obvyklými metodami.

Obecně se při použití jodidu sodného jako chloračního činidla postupuje tak, že se reakční směs vylije do vody, volný jod se odstraní přidáním redukčního činidla, jako například vodného roztoku hydrogensířičitanu sodného, a krystalický produkt se odfiltruje.

Při provádění varianty γ) postupu b) přicházejí jako hydrogenační činidla v úvahu všechny pro takovéto reakce obvykle upotřebitelné (komplexní) hydridy kovů. Zvláště nutno uvést natriumboranát.

Jako ředidla přicházejí při variantě γ) postupu b) v úvahu všechna pro takovéto

reakce obvykle použitelná rozpouštědla. Zvláště nutno uvést vodu.

Zvláště výhodným je systém natriumboranátu a vody.

Reakční teploty se mohou při variantě γ) postupu b) měnit v širokém rozsahu. Obecně se pracuje při teplotách mezi 0 °C a 50 °C, výhodně mezi 10 °C a 40 °C. Při použití systému natriumboranát — voda se pracuje výhodně při teplotě místnosti nebo při teplotě poněkud nižší.

Při provádění varianty γ) postupu b) se uvádí v reakci derivát 4,5-dichlorimidazolu vzorce III s alespoň stechiometricky potřebným množstvím hydridu kovu. Používá-li se natriumboranátu, potom lze používat větší nadbytek, například až desetinásobný nadbytek, aniž by probíhaly další nežádoucí hydrogenace. Izolace reakčních produktů se provádí obvyklými metodami. Použití natriumboranátu jako hydrogenačního činidla se provádí obecně tím způsobem, že se nejprve případě přítomný nadbytečný natriumboranát rozloží opatrným přidávkou kyseliny a popřípadě vznikající boritá kyselina se rozpustí horkou vodou a tím se odstraní z reakční směsi.

Při provádění postupu c), jakožto výchozí látky nutné deriváty 4,5-dichlorimidazolu jsou definovány obecným vzorcem IV. V tomto vzorci znamená symbol R^5 výhodně vodík nebo chlor, X^6 a X^7 znamenají výhodně chlor nebo brom.

Sloučeniny vzorce IV nebyly dosud známy. Tyto sloučeniny se však vyrábějí podle postupu b), varianty γ).

Při provádění postupu c) přicházejí jako činidla odštěpující halogenovodík v úvahu všechna obvykle pro takovéto reakce používaná činidla. K těm náleží anorganické a organické báze, jako hydroxidy, popřípadě uhličitany a hydrogenuhlíčitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin, dále oxidy hliníku a organické aminy, zejména terciární aminy, jako například triethylamin.

Jako ředidla přicházejí při postupu c) v úvahu všechna rozpouštědla, která jsou obvyklá pro takovéto dehydrohalogenační reakce.

Výhodně použitelnými rozpouštědly jsou: voda nebo amín, který slouží současně jako činidlo odštěpující halogenovodík, jakož i dioxan.

Reakční teploty se mohou při postupu c) pohybovat v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 0 °C a 150 °C, výhodně mezi 20 °C a 120 °C.

Při provádění postupu c) se používá obecně na 1 mol derivátu 4,5-dichlorimidazolu vzorce IV 1 až 1,2 mol dehydrohalogenačního činidla. Izolace reakčních produktů se provádí obvyklými metodami. Obecně se postupuje tak, že se reakční směs okyselí, popřípadě se k ní přidá voda a potom se krystalický vzniklý reakční produkt odfiltruje.

2,4,5-trichlor-2-(1,1-dichlorethyl)-2H-imidazol vzorce V, nutný jako výchozí látka při postupu d), je známou látkou (srov. DOS 25 50 157).

Jako redukční činidla přicházejí při variantě α) postupu d) v úvahu výhodně vzácnými kovy, jako například platinou nebo paládiem, aktivovaný vodík nebo také redukční činidla jako jodovodík nebo bromovodík, popřípadě v přítomnosti kysličníku siřičitého.

Jako ředidla se mohou při variantě α) postupu d) používat vždy podle použitého redukčního činidla různá rozpouštědla. Tak se při katalytické hydrogenaci používá výhodně aromatických uhlovodíků, jako benzenu, toluenu a xylenu, dále cyklických etherů, jako dioxanu a tetrahydrofuranu, jako ředidel. Provádí-li se reakce s chemickými látkami, jako s bromovodíkem nebo jodovodíkem, potom přicházejí jako ředidla v úvahu výhodně inertní, s vodou nemísitelná organická rozpouštědla, jako methylenchlorid, chloroform nebo toluen.

Reakční teploty se mohou při variantě α) postupu d) měnit v určitém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 0 °C a 50 °C, výhodně mezi 10 °C a 30 °C.

Při provádění varianty α) postupu d) se používá na 1 mol 2,4,5-trichlor-2-(1,1-dichlorethyl)-2H-imidazolu vzorce V buď nadbytek katalyticky aktivovaného vodíku, nebo alespoň 2 mol chemického redukčního činidla, jako bromovodíku nebo jodovodíku. Bromovodík a jodovodík se mohou používat výhodně ve formě svých na trhu obvyklých koncentrovaných vodných roztoků (azeotropy). Přitom působí příznivě na výtěžek konečných produktů, jestliže se reakční směsí nasytí plynným kysličníkem siřičitým.

Izolace konečného produktu se provádí obvyklými metodami. Obecně se postupuje tak, že se nejprve odpaří rozpouštědlo, zbylý zbytek se suspenduje ve vodě, potom se zneutralizuje a odfiltruje se. Produkt se může čistit překrystalováním, například z acetonitrilu nebo sublimací ve vakuu.

Jako reakční složky přicházejí při variantě β) postupu d) v úvahu jodidy alkalických kovů a jodidy kovů alkalických zemin. K těm náleží výhodně jodid sodný, jodid draselný a jodid vápenatý.

Jako ředidla se mohou při variantě β) postupu d) používat všechny obvyklé nižší alifatické ketony. Zvláště výhodným je aceton.

Reakční teploty se mohou při variantě β) postupu d) měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi -20 stupni Celsia a +100 °C, výhodně mezi 0 °C a 60 °C.

Při provádění varianty β) postupu d) se používá na 1 mol 2,4,5-trichlor-2-(1,1-dichlorethyl)-2H-imidazolu vzorce V alespoň 3 mol jodidu alkalického kovu, popřípadě alespoň 1,5 mol jodidu kovu alkalické ze-

miny. Výhodně se používá systému tvořeného směsí jodidu sodného a acetonu. Přitom se může jodid sodný používat ve značném nadbytku, aniž by probíhaly rušivé vedlejší reakce. Izolace reakčního produktu se provádí obvyklými metodami. Obecně se postupuje tak, že se reakční směs vylije do vody, přidáním redukčního činidla, jako vodného roztoku hydrogensířičitanu sodného se odstraní přítomný volný jod a potom se reakční směs zfiltruje.

Jako reakční složky přicházejí při variantě γ) postupu d) v úvahu bromidy alkalických kovů a bromidy kovů alkalických zemin. K těm náleží výhodně bromid sodný, bromid draselný a bromid vápenatý. Zvláště výhodným je bromid draselný.

Jako ředidla se mohou při variantě γ) postupu d) používat všechny obvyklé nižší alifatické nitrily, popřípadě nižší alifatické ketony. Zvláště výhodným je acetonitril, popřípadě aceton.

Reakční teploty se mohou při variantě γ) postupu d) měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 50 °C a 150 °C, výhodně mezi 70 °C a 120 °C.

Při provádění varianty γ) postupu d) se používá na 1 mol 2,4,5-trichlor-2-(1,1-dichlorethyl)-2H-imidazolu vzorce V alespoň 0,5 mol bromidu kovu alkalické zeměny. Zvláště výhodné jsou systémy bromidu draselného a acetonitrilu a bromidu sodného a acetonu. Přitom se používá bromid alkalického kovu výhodně v 5 až 10násobném molárním nadbytku. Izolace reakčních produktů se provádí obvyklými metodami. Obvykle se postupuje tím způsobem, že se po ochlazení reakční směs vylije do vody (5 až 10násobné množství), vodná suspenze se zfiltruje, zbytek se promyje vodou a vysuší se.

Deriváty 4,5-dichlorimidazolu nutné jako výchozí látky při provádění postupu e) jsou definovány vzorcem VI. V tomto vzorci znamená Hal výhodně chlor nebo jod.

Sloučeniny vzorce VI nejsou dosud známy. Tyto sloučeniny se však dají vyrobit podle varianty α) a β) postupu d).

Jako dehydrohalogenační činidla přicházejí při variantě α) postupu e) v úvahu všechna činidla, která se obvykle používají pro takového reakce. K těm náleží anorganické a organické báze, jako hydroxidy alkalických kovů a hydroxidy kovů alkalických zemin, popřípadě uhličitany a hydrogenuhličitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin, dále organické aminy, jako terciární alifatické aminy, například triethylamin. Zvláště výhodnými jsou nekvarterizovatelné alifatické aminy, jako ethyldiisopropylamin (Hünigova báze).

Jako ředidla přicházejí při variantě α) postupu e) v úvahu všechna inertní organická rozpouštědla. Výhodně použitelnými jsou ethery, jako diethylether, dioxan nebo tetrahydrofuran. Dále je možno používat amin používaný k odštěpení halogeno-

vodíku současně jako rozpouštědlo. Kromě toho může jako ředidlo působit také voda.

Reakční teploty se mohou při variantě α) postupu e) měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 0 °C a 100 °C, výhodně mezi 10 °C a 50 °C.

Při provádění varianty α) postupu e) se používá na 1 mol derivátu 4,5-dichlorimidazolu vzorce VI 2 mol nebo většího až téměř libovolného nadbytku dehydrohalogenáčnického činidla. Izolace reakčního produktu se provádí obvyklými metodami. Obecně se postupuje tak, že se reakční směs vylíje do vody, okyselí se a vzniklý krystalický reakční produkt se odfiltruje.

Při provádění varianty β) postupu e) se derivát 4,5-dichlorimidazolu vzorce VI hydrolyzuje vodou. Voda přitom působí současně jako reakční prostředí a může se tudíž používat ve velkém nadbytku.

Jako činidla vázající kyselinu se mohou při variantě β) postupu e) používat všechny obvyklé báze nebo bazické soli. Výhodně vhodnými jsou soli nižších alifatických karboxylových kyselin s alkalickými kovy, přičemž zvláště nutno uvést mravenčan sodný.

Reakční teploty se mohou při variantě β) postupu e) měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 0 °C a 150 °C, výhodně mezi 10 °C a 120 °C.

Při provádění varianty β) postupu e) se používá na 1 mol derivátu 4,5-dichlorimidazolu vzorce VI značný nadbytek vody, přičemž k dosažení úplné konverze se musí halogenovodíková kyselina vznikající při hydrolýze průběžně odstraňovat z reakční směsi. To se daří principiálně tím způsobem, že se kontrolovaným přidáváním celkem 1 mol libovolné obvyklé báze hodnoty pH silně kyselé (pH 1 až 2) reakční směsi upraví na slabě kyselé až neutrální rozsah (pH 5 až 7) s tím, že se k zabránění vedlejších reakcí nesmí v žádném případě překročit hranice pH 7. Při výhodném provedení varianty β) postupu e) se provádí hydrolýza v přítomnosti alespoň 1 mol soli nižší alifatické karboxylové kyseliny s alkalickým kovem. Výhodně použitelným je přitom mravenčan sodný, který se může používat v libovolném nadbytku.

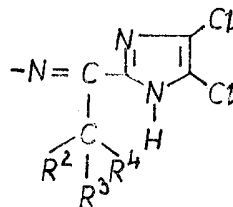
Izolace reakčního produktu se provádí obvyklými metodami. Obecně se postupuje tím způsobem, že se vodná fáze oddělí za tepla, nechá se vychladnout a reakční produkt, který se přitom vyloučí v krystalickém stavu, se odfiltruje.

Deriváty 4,5-dichlorimidazolu nutné jako výchozí látky při postupu f) jsou definovány vzorcem VII. V tomto vzorci znamenají symboly X^3 , X^4 a X^5 výhodně ty zbytky, které již byly v souvislosti s popisem látek vzorce I podle vynálezu uvedeny jako výhodné pro tyto symboly.

Sloučeniny vzorce VII nebyly dosud známy. Tyto sloučeniny se však dají vyrobit po-

dle varianty α) postupu b), popřípadě podle varianty β) postupu e).

Sloučeniny, které jsou dále nutné při postupu f) jako výchozí látky, jsou obecně definovány vzorcem VIII. V tomto vzorci znamená symbol Y' výhodně ty zbytky, které již byly v souvislosti s popisem látek vzorce I podle vynálezu uváděny jako výhodné pro symbol Y , neznamenaají však zbytek vzorce



Dále znamená Y' výhodně aminoskupinu.

Sloučeniny vzorce VIII jsou známy nebo se dají vyrobit principiálně známými postupy.

Jako ředidla se mohou při postupu f) používat všechna obvyklá inertní organická rozpouštědla, jakož i voda.

Reakční teploty se mohou při postupu f) měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 20 °C a 120 °C, výhodně mezi 80 °C a 110 °C.

Při provádění postupu f) se používá na 1 mol derivátu 4,5-dichlorimidazolu vzorce VII alespoň 1 mol sloučeniny vzorce VIII. Izolace reakčních produktů se provádí obvyklými metodami. Obecně se postupuje tím způsobem, že se při použití vody jako ředidla sraženina, vznikající popřípadě po předchozím okyselení, odfiltruje. Slouží-li jako rozpouštědlo organické rozpouštědlo, potom se po ukončení reakce reakční směs zahustí, přidá se voda, reakční směs se zahřeje a potom se postupuje shora popsaným způsobem.

4,5-dichlor-2-ethynylimidazol, který je nutný jako výchozí látka při provádění postupu g), je definován vzorcem IX. Tato látka nebyla dosud známá. Tato látka se však dá připravit postupem e), varianta α).

Jako chlorační, popřípadě bromací činidla, se mohou při postupu g) používat všechna činidla obvykle použitelná pro takovéto účely. Výhodně přicházejí v úvahu chlor, sulfurylchlorid a brom.

Jako ředidla se mohou při postupu g) používat všechna obvyklá inertní organická rozpouštědla. V úvahu přichází výhodně chloroform, methylenchlorid a tetrachlormethan.

Reakční teploty se mohou při postupu g) měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 0 °C a 50 °C, výhodně mezi 10 °C a 30 °C.

Při provádění postupu g) se používá k reakci s 4,5-dichlor-2-ethynylimidazolem vzorce IX vždy podle žádaného reakčního produktu různé množství chloračního, popří-

padě bromičního činidla. Má-li se vyrobit reakční produkt, který je v postranním řetězci nasycen, potom se používá na 1 mol 4,5-dichlor-2-ethynylimidazolu vzorce IX alespoň 2 mol chloračního, popřípadě bromičního činidla. Použije-li se pouze 1 mol la, potom se tvoří sloučeniny s nenasyceným chloračním, popřípadě bromičním činidným postranním řetězcem. Izolace reakčních produktů se provádí obvyklými metodami. V mnoha případech se reakční produkt získá přímo v krystalické formě, takže se může odfiltrovat.

Deriváty 4,5-dichlorimidazolu nutné jako výchozí látky při provádění postupu h) jsou definovány vzorcem X. V tomto vzorci znamená symbol X^1 výhodně vodík, chlor, brom nebo jod. X^3 a X^4 znamenají výhodně ty zbytky, které již byly v souvislosti s popisem sloučeniny vzorce I podle vynálezu jmenovány jako výhodné pro X^3 a X^4 .

Deriváty 4,5-dichlorimidazolu vzorce X nebyly dosud známé. Tyto sloučeniny se však dají vyrobit postupem podle vynálezu.

Jako chlorační, popřípadě bromiční činidla, se mohou při postupu h) používat všechna obvyklá činidla použitelná pro tyto účely. Výhodně přicházejí v úvahu chlor, sulfurylchlorid a brom.

Jako ředidla se mohou při postupu h) používat všechna obvyklá inertní organická rozpouštědla. V úvahu přicházejí výhodně chloroform, methylenchlorid a tetrachlormethan.

Reakční teploty se mohou při postupu h) měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 0 °C a 50 °C, výhodně mezi 10 °C a 30 °C.

Při provádění postupu h) se používá na 1 mol derivátu 4,5-dichlorimidazolu vzorce X 1 mol nebo také nadbytek chloračního, popřípadě bromičního činidla. Zpracování se provádí obvyklými metodami. Obecně se postupuje tím způsobem, že se reakční produkt popřípadě po předchozím zahustění vzniklý v krystalické formě odfiltruje.

Deriváty 4,5-dichlorimidazolu, které jsou nutné jako výchozí látky při postupu i) jsou definovány vzorcem XI. V tomto vzorci znamená Hal^1 výhodně chlor, brom a jod. X^6 a X^7 znamenají výhodně chlor nebo brom.

Sloučeniny vzorce XI nebyly dosud známé. Tyto sloučeniny se však dají vyrobit postupem podle vynálezu.

Jako rozpouštědla přicházejí při postupu i) v úvahu všechny obvyklé nižší alifatické nitrily. Výhodně použitelným je acetonitril.

Reakční teploty se mohou při postupu i) měnit v širokém rozmezí. Obecně se pracuje při teplotách mezi 50 °C a 150 °C, výhodně mezi 60 °C a 100 °C.

Při provádění postupu i) se zahřívá sloučenina vzorce XI nějaký čas v nižším ali-

fatickém nitrilu. Potom se zpracuje reakční směs obvyklými metodami. Obecně se postupuje tím způsobem, že se po ochlazení reakční směs zfiltruje, potom se přidá voda a vzniklý krystalický produkt se odfiltruje.

Účinné látky podle vynálezu ovlivňují růst rostlin a mohou se tudíž používat jako defoliační prostředky, desikační prostředky, prostředky k hubení plevelů, prostředky k potlačení klíčení a zejména jako prostředky k ničení plevelů. Pod plevelem se v nejširším smyslu rozumí všechny rostliny, které rostou v místech, kde nejsou žádoucí. Skutečnost zda látka podle vynálezu působí jako totální nebo jako selektivní herbicidy, závisí v podstatě na aplikovaném množství.

Účinné látky podle vynálezu se mohou používat například u následujících rostlin:

dvojděložné plevely rodů:

hořčice (*Sinapis*),
řeřicha (*Lepidium*),
svízel (*Galium*),
ptačinec (*Stellaria*),
heřmánek (*Matricaria*),
rmen (*Anthemis*),
pěťour (*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*),
konopice (*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*),
Bracharia,
jílek (*Lolium*),
sveřep (*Bromus*),
oves (*Avena*),
šáchor (*Cyperus*),
čirok (*Sorghum*),
pýr (*Agropyron*),
troskut (*Cynodon*),
Monochoria,
Fimbristylis,
šípatka (*Segittaria*),
Eleocharis,
Scirpus,
Paspalum,
Ischaemum,
Sphenoclea,
Dactyloctenium,
psineček (*Agrostis*),
psárka (*Alopecurus*),
chundelka (*Apera*).

jednoděložné kulturní rostliny rodů:

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

Použití účinných látek podle vynálezu není však v žádném případě omezeno na tyto rody, nýbrž se vztahuje stejným způsobem i na další rostliny.

Sloučeniny podle vynálezu jsou vhodné, v závislosti na koncentraci, k totálnímu potírání plevelů například na průmyslových a železničních plochách a na cestách a náměstích, popřípadě s porostem stromů. Sloučeniny podle vynálezu se mohou rov-

něž používat k potírání plevelů v dlouholetých kulturách, například lesních kulturách, v kulturách okrasných dřevin, ovocných stromů, ve vinicích, v kulturách citrusovníků, ořešáků, banánovníků, kávovníků, čajovníků, kaučukovníků, kokosových palm, kakaovníků, dále v kulturách rostlin s bobulovitými plody a na chmeľnicích, a dále k selektivnímu potírání plevelů v jednoletých kulturách.

Účinné látky podle vynálezu vykazují vedle silného účinku vůči plevelům zejména také velmi dobrou selektivní herbicidní účinnost v různých kulturách. Tak se hodí účinné látky podle vynálezu například k selektivnímu potírání plevelů v kukuřici, bavlníku a obilovinách.

Účinné látky se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, suspenze, prášky, popraše, pasty, rozpustné prášky, granuláty, koncentráty na bázi suspenzí a emulzí. Účinné látky impregnované přírodními a syntetickými látkami, malé částice obalené polymerními látkami.

Tyto prostředky se vyrábějí známým způsobem, například smísením účinných látek s plnidly, tj. s kapalnými rozpouštědly nebo/a pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních činidel, tj. emulgátorů nebo/a dispergátorů nebo/a zpeňovacích prostředků. V případě použití vody jako nosné látky se mohou jako pomocná rozpouštědla používat například také organická rozpouštědla. Jako kapalná rozpouštědla přicházejí v podstatě v úvahu: aromatické uhlovodíky, jako xylen, toluen, nebo alkylnaftaleny, chlorované aromatické uhlovodíky nebo chlorované alifatické uhlovodíky, jako chlorbenzeny, chlorethylen nebo methylenchlorid, alifatické uhlovodíky, jako cyklohexan nebo parafinické uhlovodíky, například ropné frakce, alkoholy, jako butanol nebo glykol, jakož i jejich ethery a estery, ketony, jako aceton, methylethylketon, methylisobutylketon nebo cyklohexanon, silně polární rozpouštědla, jako dimethylformamid a dimethylsulfoxid, jakož i voda.

Jako pevné nosné látky přicházejí v úvahu: například 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 organického materiálu, jako z pilin, skořápek kokosových ořechů, kukuřičných palic a tabákových stonků. Jako emulgátory nebo/a zpeňovací činidla přicházejí v úvahu neionogenní a anionické emulgátory, jako polyoxyethylenestery mastných kyselin, polyoxyethy-

lenethery 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 adheziva, 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 azo-ftalocyaninová 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, účinné látky.

Účinné látky podle vynálezu se mohou používat při potírání plevelů samotné nebo ve formě prostředků a také ve směsi se známými herbicidy, přičemž se tyto látky mohou přimíchávat k již hotovým prostředkům nebo bezprostředně před aplikací. Možné je také mísení s dalšími známými účinnými látkami, jako jsou fungicidy, insekticidy, akaricidy, nematocidy, ochranné látky proti ozobu ptáky, růstové látky, látkami pro výživu rostlin a prostředky, které zlepšují strukturu půdy.

Účinné látky se mohou aplikovat jako takové, ve formě koncentrátů nebo ve formě aplikačních forem připravených z těchto koncentrátů, jako jsou přímo upotřebitelné roztoky, suspenze, emulze, prášky, pasty a granuláty. Aplikace se provádí obvyklým způsobem, například poléváním, postřikem, poprašováním nebo posypem atd.

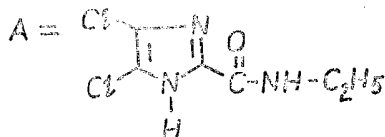
Účinné látky podle vynálezu se mohou aplikovat jak před vzejitím, tak i po vzejití rostlin.

Aplikace se provádí výhodně preemergentně, tj. před vzejitím rostlin. Účinné látky podle vynálezu se mohou také před setím zapracovávat do půdy.

Používané množství účinné látky může kolísat v širokých mezích. Toto množství závisí v podstatě na druhu požadovaného efektu. Obecně se aplikované množství pohybuje mezi 0,1 a 10 kg účinné látky na 1 ha, výhodně mezi 0,1 a 5 kg/ha.

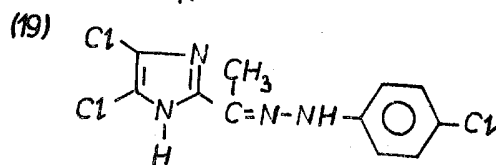
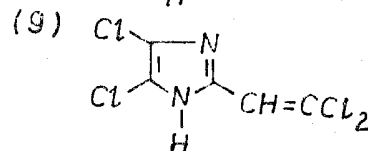
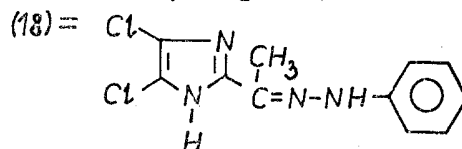
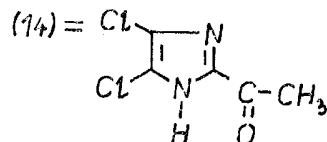
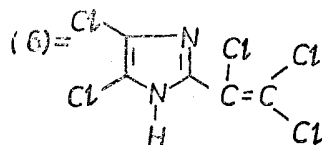
Dobrá účinnost účinných látek podle vynálezu vyplývá z následujících příkladů.

V následujících příkladech se používá sloučenin vzorců, které jsou uvedeny dále:



(známá látka)

(ethylamid 4,5-dichlorimidazol-2-karboxylové kyseliny)



Příklad A

Preemergentní test

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

Účinný prostředek se připraví tak, že se smísí jeden hmotnostní díl účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla, přidá se udané množství emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

Semena testovaných rostlin se vysejí do normální půry a po 24 hodinách se zalijí účinným prostředkem. Množství vody na jednotku plochy je přitom účelně konstantní. Koncentrace účinné látky v prostředku není důležitá, rozhodující je jen spotřeba účinné látky na jednotku plochy. Po třech týdnech se stanoví stupeň poškození testovaných rostlin, který se vyjádří v procentech ve srovnání s vývojem neošetřených kontrolních rostlin. Přitom znamená

0 % = žádný účinek (stav jako u neošetřených kontrolních rostlin)

100 % = totální zničení rostlin.

Účinné látky podle vynálezu č. 6, 9, 14, 18 a 19 vykazují při tomto testu lepší účinnost než látka A, která je známa ze stavu techniky.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce A:

Tabulka A

Preemergentní test

účinná látka	použité množství účinné látky kg/ha	Echino- chloa	Galin- soga	Stella- ria	Lolium	Matri- caria	Sina- pis	kuku- řice	oves	bavlník	pšenice
{A}	5	40	90	90	80	90	80	40	60	0	60
{známá}	2,5	20	90	90	60	90	40	20	60	0	40
{6}	5	100	100	100	60	100	90	60	60	0	60
{14}	2,5	60	100	100	60	100	60	40	60	0	40
{14}	5	100	100	100	80	100	100	80	80	0	80
{18}	2,5	80	100	80	80	100	100	40	60	0	60
{18}	5	90	100	100	80	100	100	0	60	0	60
{9}	2,5	80	90	100	80	90	90	0	60	0	60
{9}	5	100	100	100	90	100	100	0	80	0	0
{19}	2,5	80	100	100	80	100	100	0	80	0	0
{19}	5	60	100	100	80	100	100	0	60	40	40
{19}	2,5	40	80	100	80	100	100	0	60	20	40

Postemergentní test

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

Účinný prostředek se připraví tak, že se smísí 1 hmotnostní díl účinné látky s uvedeným množstvím rozpouštědla, přidá se udané množství emulgátoru a koncentrát se zředí vodou na žádanou koncentraci.

Připraveným účinným prostředkem se postříkají pokusné rostliny vysoké 5 až 15 cm tak, aby se dosáhlo požadované spotřeby účinné látky na jednotku plochy. Koncentrace účinné látky v postřiku se volí tak, aby se spotřebovalo 2000 litrů vody na 1 ha, přičemž v tomto množství vody je přitom-

no požadované množství účinné látky. Po 3 týdnech se hodnotí stupeň poškození rostlin a vyjádří se v procentu poškození ve srovnání s vývojem neošetřených kontrolních rostlin.

Přitom znamená:

0 % = žádný účinek (stav jako u neošetřených kontrolních rostlin)
100 % = úplné zničení rostlin.

Při tomto testu vykazují sloučeniny z příkladů 6, 9, 14 a 19 podle vynálezu lepší účinnost, než srovnávací látka A.

Výsledky testu jsou shrnuty v následující tabulce B:

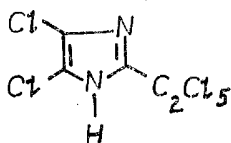
Tabulka B

Postemergentní test

Účinná látka	použité množství účinné látky kg/ha	Echinochloa	Galin-soga	Stellaria	Urtica	Matri-caria	Daucus	Sinapis	oves	bavlník	pšenice	kukuřice
A	1	40	100	0	—	100	80	40	20	40	20	—
{známá}	0,5	20	80	0	—	60	80	0	0	20	0	—
{6}	1	60	60	100	—	40	80	100	0	20	60	80
{14}	0,5	20	40	60	—	0	40	90	0	0	40	40
{1}	1	40	40	100	—	100	60	100	60	0	90	40
{9}	0,5	40	40	90	—	40	40	100	60	0	60	0
{1}	1	70	100	100	—	100	100	100	60	60	40	40
{19}	0,5	40	100	100	—	100	100	100	20	60	20	0
{1}	1	40	40	90	—	40	60	100	60	20	80	0
{0,5}	0,5	0	0	80	—	0	40	100	40	0	60	0

Příklady ilustrující způsob výroby účinných látek:

Příklad 1



a) Do 2 litrů oxychloridu fosforečného předem ochlazeného na 5 °C se za míchání a chlazení přidá 480 g (5 mol) 2-ethylimidazolu a potom při teplotě mezi 20 a 40 °C se až do konce exotermní reakce zavádí plynný chlorovodík. Potom se reakční směs zahřeje na teplotu varu pod zpětným chladičem (asi 107 °C) a tam se po dobu asi 5 hodin zavede 2490 g (35 mol) plynného chloru. Po oddestilování oxychloridu fosforečného ve vakuu vodní vývěvy až do teploty lázně 100 °C se zbytek pozvolna rozmíchá při teplotě místnosti s 1,75 litru mravenčí kyseliny. Přitom vzniklý bezbarvý krystalický prášek se odfiltruje, promyje se kyselinou mravenčí a poté se důkladně promyje vodou. Po vysušení se získá 520 g (30,8 % teorie) 4,5-dichlor-2-pentachlorethylimidazolu o teplotě tání 232 °C (dlouhé tenké jehlice po překrystalování z benzínu na praní nebo z malého množství bezvodého acetonitrilu).

IČ spektrum (technika KBr):

1540, 1450, 1410, 1358, 1250, 1205, 1040, 780, 665, 555 cm⁻¹.

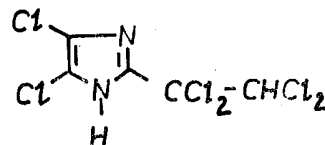
b) 125 g (1,3 mol) 2-ethylimidazolu se za míchání a chlazení přidá do 500 ml oxychloridu fosforečného předem ochlazeného asi na 5 °C. Potom se reakční směs zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem (asi 107 °C) a do této směsi během 3 hodin zavede 300 g (4,22 mol) chloru. Rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu a zbytek se rozmíchá při teplotě asi 20 °C se 400 ml mravenčí kyseliny. Přitom vzniklá krystalická sraženina se izoluje stejně jako v odstavci a) a představuje rovněž 4,5-dichlor-2-pentachlorethylimidazol.

Výtěžek 63 g, což odpovídá 38 % teorie, vztaženo na chlor použitý v menším množství, než je množství ekvimolární.

c) Do roztoku 96 g (1,0 mol) 2-ethylimidazolu ve 400 ml 1,1,2,2-tetrachlorethanu se po dobu 4,5 hodiny zavádí při teplotě mezi 110 a 115 °C 480 g (6,75 mol) chloru. Potom se tetrachlorethan oddestiluje ve vakuu vodní vývěvy až do teploty lázně 100 °C. Ochlazený zbytek se rozmíchá se 200 ml čisté mravenčí kyseliny, načechá se bezbarvý prášek vyloučí a po odsátí, promytím mravenčí kyselinou a vysušení skýtá 103 g (31,6 % teorie) 4,5-dichlor-

-2-pentachlorethylimidazolu, který je identický se sloučeninou získanou podle odstavce a). Získá se čistá sloučenina při opakovaném použití také tehdy, jestliže se ze surového produktu nechá vysublímovat při asi 125 °C/1,3 Pa.

Příklad 2



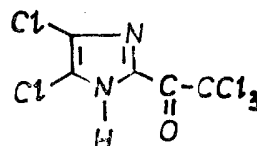
a) K míchané směsi sestávající z 16,1 g (0,1 mol) 4,5-dichlor-2-ethynylimidazolu (přípravu viz příklad 13) a 100 ml chloroformu se během 1 hodiny za chlazení při teplotě 15 až 20 °C přikape 34 g (0,25 mol) sulfurylchloridu. Po 2hodinovém dalším míchání se pevný podíl odfiltruje a promyje se malým množstvím chloroformu. Tak se získá 4,5-dichlor-2-(1,1,2,2-tetrachlorethyl)imidazol o teplotě tání 180 °C.

IČ spektrum (technika KBr):

1547, 1465, 1427, 1360, 1260, 1248, 1208, 1055, 1015, 830, 770, 740, 682, 596, 555 cm⁻¹.

b) 120 g (1,25 mol) 2-ethylimidazolu se za míchání a chlazení přidá do 500 ml thionylchloridu. Potom se reakční směs zahřívá pod zpětným chladičem k varu (76 °C) a při této teplotě se během 5 hodin zavede 530 g (7,5 mol) chloru. Po oddestilování thionylchloridu ve vakuu vodní vývěvy až do teploty lázně 100 °C se zbytek rozmíchá při teplotě místnosti s asi 300 ml mravenčí kyseliny. Přitom vzniklý krystalický prášek se odfiltruje, promyje se mravenčí kyselinou a vysuší se. Tak se získá 72 g (19 % teorie) 4,5-dichlor-2-(1,1,2,2-tetrachlorethyl)imidazolu, který je shodný se sloučeninou získanou podle odstavce a).

Příklad 3

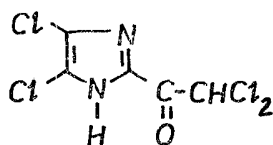


Suspenze 68 g (0,2 mol) 4,5-dichlor-2-pentachlorethylimidazolu v 1,2 litru vody se zahřívá k varu a během 2 hodin se z ní vyvaří asi 700 ml vody. Potom se reakční směs zfiltruje a zbytek na filtru se vysuší. Získá se 46 g (81 % teorie) 4,5-dichlor-2-trichloracetylimidazolu o teplotě tání 199 stupňů Celsia.

IČ spektrum (technika KBr):

1700, 1525, 1410, 1270, 1200, 1090, 1050, 977, 845, 810, 754, 700, 660, 621, 609, 527 cm⁻¹.

Příklad 4

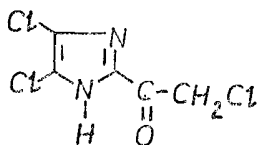


Analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 3 se z 4,5-dichlor-2-(1,1,2,2-tetrachlorethyl)imidazolu získá 4,5-dichlor-2-dichloracetylimidazol o teplotě tání 102 °C.

IČ spektrum (technika KBr):

1692, 1535, 1423, 1412, 1190, 1075, 965, 808, 785, 758, 608 cm^{-1} .

Příklad 5

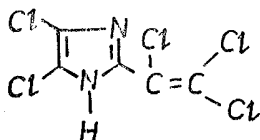


Analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 3 se z 4,5-dichlor-2-(1,1,2-trichlorethyl)imidazolu (příprava viz příklad 21) získá 4,5-dichlor-2-chloracetylimidazol o teplotě tání 182 °C (z malého množství acetonitrilu).

IČ spektrum (technika KBr):

1683, 1415, 1329, 1185, 1062, 1045, 945, 781, 740 cm^{-1} .

Příklad 6



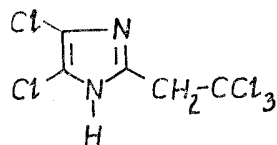
Do roztoku 150 g (1 mol) jodidu sodného v 900 ml acetonu se při teplotě místnosti za míchání přidá 50 g (0,148 mol) 4,5-dichlor-2-pentachlorethylimidazolu. Po 1hodinovém dalším míchání se oddestiluje asi 500 ml acetonu a ke zbytku se přidají 2 litry vody a tolik 40% vodného roztoku hydrogensířičitanu sodného, aby úplně zmizela hnědá barva jodu. Potom se reakční směs zfiltruje, produkt se promyje vodou a vysuší se.

Výtěžek 37 g (93,5 % teorie) 4,5-dichlor-2-trichlorovinylimidazolu o teplotě tání 168 stupňů Celsia.

IČ spektrum (technika KBr):

1590, 1542, 1458, 1405, 1265, 1061, 1042, 965, 958, 869, 770, 700, 556 cm^{-1} .

Příklad 7

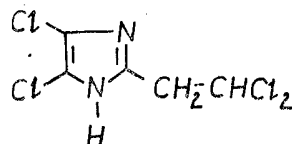


Do roztoku 285 g (7,5 mol) natriumboranátu v 1,3 litru vody se za míchání a chlazení při teplotě 15 až 25 °C během asi 5 hodin přidá 506 g (1,5 mol) 4,5-dichlor-2-pentachlorethylimidazolu. Po 3 hodinách dalšího míchání se za chlazení reakční směs okyslí chlorovodíkovou kyselinou na pH asi 1. Sraženina se odfiltruje, potom se vyvaří s asi 4 litry vody za míchání, vroucí se za horka zfiltruje a zbytek na filtru se několikrát promyje horkou vodou (za účelem odstranění borité kyseliny). Po vysušení se získá 377 g (93,5 % teorie) 4,5-dichlor-2-(2,2,2-trichlorethyl)imidazolu o teplotě tání 224 °C.

IČ spektrum (technika KBr):

1557, 1425, 1370, 1248, 1222, 1194, 1045, 1035, 1011, 946, 840, 730, 709, 558 cm^{-1} .

Příklad 8

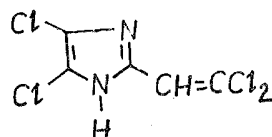


Analogickým způsobem jako je popsán v příkladu 7 se z 4,5-dichlor-2-(1,1,2,2-tetrachlorethyl)imidazolu získá 4,5-dichlor-2-(2,2-dichlorethyl)imidazol o teplotě tání 143 °C (z cyklohexanu).

IČ spektrum (technika KBr):

1577, 1560, 1434, 1410, 1215, 1038, 1015, 925, 810, 720, 688, 648 cm^{-1} .

Příklad 9



a) 4,5-dichlor-2-(2,2,2-trichlorethyl)imidazol se přidá do nadbytku nasyceného, vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného a směs se zahřívá až k varu, přičemž vznikne čirý roztok. Po ochlazení se reakční směs okyslí zředěnou chlorovodíkovou kyselinou, vyloučená sraženina se odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se. Tak se získá 4,5-

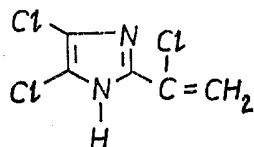
-chlor-2-(2,2-dichlorvinyl)imidazol o teplotě tání 134 °C. Sloučenina může sublimovat při 110 °C/1,3 Pa.

IČ spektrum (technika KBr):

1625, 1550, 1465, 1414, 1235, 1035, 920, 835, 675, 539 cm⁻¹.

b) Směs sestávající z 67 g (0,25 mol) 4,5-dichlor-2-(2,2,2-trichlorethyl)imidazolu, 200 ml dioxanu a 28 g (0,277 mol) triethylaminu se míchá 1 hodinu za varu pod zpětným chladičem. Po ochlazení se reakční směs vylije do 1 litru vody, okyselí se chlorovodíkovou kyselinou, produkt se odfiltruje, promyje vodou a vysuší se. Následující sublimací při 110 °C/1,3 Pa se získá 47,5 g (82 % teorie) 4,5-dichlor-2-(2,2-dichlorvinyl)imidazolu, který je shodný se sloučeninou získanou podle odstavce a).

Příklad 10



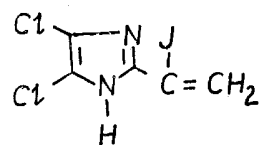
a) Do skleněného autoklávu se předloží roztok 50 g (0,186 mol) 2,4,5-trichlor-2-(1,1-dichlorethyl)-2H-imidazolu ve 450 ml toluenu spolu s 5 g katalyzátoru (5% paládium na uhlí) a provádí se hydrogenace při asi 20 °C po dobu 5 hodin. Reakční směs se potom odpaří ve vakuu na rotační odparce k suchu, zbytek se suspenduje ve vodě a zneutralizuje se vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného. Potom se produkt odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se. Následující extrakcí horkým acetonitrilem se po ochlazení a popřípadě zahuštění zfiltrovaného roztoku acetonitrilu získá 4,5-dichlor-2-(1-chlorvinyl)imidazol ve formě hrubých bezbarvých krystalů o teplotě tání 210 °C (rozklad). Sloučenina může sublimovat při 100 °C/13,3 Pa.

b) Směs 67 g (0,25 mol) 2,4,5-trichlor-2-(1,1-dichlorethyl)-2H-imidazolu, 28,3 g (0,275 mol) bromidu sodného a 350 ml acetonu se míchá 1 hodinu za varu pod zpětným chladičem (58 °C). Po ochlazení se reakční směs vylije do 2 litrů vody, sraženina se odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se. Získá se 41 g (85 % teorie) 4,5-dichlor-2-(1-chlorvinyl)imidazolu, který je shodný se sloučeninou získanou podle odstavce a).

IČ spektrum (technika KBr):

1622, 1550, 1477, 1430, 1355, 1265, 1120, 1050, 1009, 883, 795, 734 cm⁻¹.

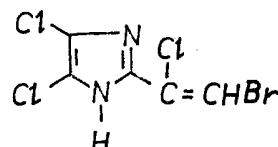
Příklad 11



Do míchané směsi sestávající z 1600 g (10,6 mol) jodidu sodného ve 2 litrech acetonu se za chlazení během 2 hodin při maximální teplotě 50 °C přikape roztok 806 g (3 mol) 2,4,5-trichlor-2-(1,1-dichlorethyl)-2H-imidazolu (výroba viz DOS 2550 157) v 1,5 litru acetonu. Potom se reakční směs přidá ke směsi sestávající z 12 litrů vody a 1600 g 40% vodného roztoku hydrogensulfátu sodného, směs se zfiltruje, produkt se promyje vodou a vysuší se.

Výtěžek 770 g (89 % teorie) 4,5-dichlor-2-(1-jodvinyl)imidazolu. Teplota rozkladu asi 215 °C.

Příklad 12

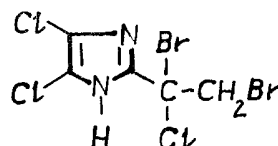


a) Směs sestávající z 400 g (3,36 mol) bromidu draselného, 135 g (0,5 mol) 2,4,5-trichlor-2-(1,1-dichlorethyl)-2H-imidazolu a 1,5 litru acetonitrilu se míchá 10 hodin za varu pod zpětným chladičem (81 °C). Po ochlazení se reakční směs vylije na 7,5 litru vody, sraženina se odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se. Získá se 121 g (87 % teorie) 4,5-dichlor-2-(1-chlor-2-bromovinyl)imidazolu. Teplota tání 190 °C (z toluenu).

IČ spektrum (technika KBr):

1585, 1540, 1465, 1402, 1370, 1260, 1205, 1050, 895, 870, 775, 740, 690, 622, 540 cm⁻¹.

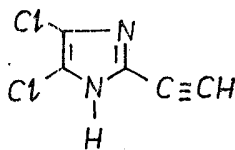
b) 3,58 g (0,01 mol) sloučeniny vzorce



(výroba viz příklad 22)

se vaří ve 30 ml acetonitrilu 5 minut. Po ochlazení se reakční směs vylije na 200 ml vody, sraženina se odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se. Získá se 2,60 g (94 % teorie) 4,5-dichlor-2-(1-chlor-2-bromovinyl)imidazolu, který je shodný se sloučeninou získanou podle odstavce a).

Příklad 13



a) K suspenzi 28,9 g (0,1 mol) 4,5-dichlor-2-(1-jodvinyl)imidazolu v 50 ml dioxanu se přidá při teplotě místnosti 25 g (0,25 mol) triethylaminu, přičemž za zahřívání vznikne roztok. Po půlhodinovém dalším míchání se reakční směs vylije na 1 litr vody, směs se slabě okyselí zředěnou chlorovodíkovou kyselinou, produkt se odfiltruje, promyje vodou a vysuší se.

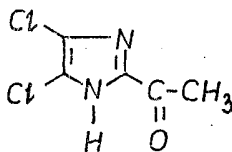
Výtěžek 11,1 g (69, % teorie) 4,5-dichlor-2-ethynylimidazolu. Teplota rozkladu asi 185 °C. Sloučenina je sublimovatelná při 100 °C/1,3 Pa.

b) K roztoku 28,9 g (0,1 mol) 4,5-dichlor-2-(1-jodvinyl)imidazolu ve 150 ml dioxanu se při teplotě 20 °C přidá 32,3 g (0,25 mol) ethyldiisopropylaminu (Hünigova báze). Po jednohodinovém dalším míchání se reakční směs vylije do 750 ml vody a slabě se okyselí zředěnou chlorovodíkovou kyselinou, směs se zfiltruje, produkt se promyje vodou a vysuší se. Získá se 11,7 g 4,5-dichlor-2-ethynylimidazolu. Filtrát se zahustí ve vakuu asi na 1/3 původního objemu, načež bylo možno získat dalších 4,3 g 4,5-dichlor-2-ethynylimidazolu. Celkový výtěžek 16,0 g (99, % teorie).

IČ spektrum (technika KBr):

3295, 2125, 1563, 1545, 1470, 1390, 1050, 1020, 875, 702, 688, 610 cm⁻¹.

Příklad 14



a) K míchanému roztoku 136 g (2 mol) mravenčanu sodného ve 4 litrech vody vroucího pod zpětným chladičem se po částech přidá 289 g (1 mol) 4,5-dichlor-2-(1-jodvinyl)imidazolu a směs se dále míchá za varu pod zpětným chladičem až do jeho rozpuštění. Potom se ještě vroucí roztok za horka oddělí od malého množství tmavého oleje na dně reakční baňky a čirý roztok se nechá vychladnout. Vyloučí se světlé žluté jehlice o délce 1 cm, které se za studena odfiltrují, promyjí se malým množstvím studené vody a vysuší se. Výtěžek 125 g (70 % teorie) 2-acetyl-4,5-dichlorimidazolu o teplotě tání 162 °C.

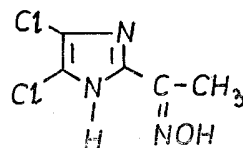
b) Při opakování celého postupu, přičemž se místo čisté vody použije matečného louhu získaného při shora popsaném postupu, se dosáhne asi 80% výtěžku 2-acetyl-4,5-dichlorimidazolu.

c) Pracuje se analogicky jako v odstavci a) s tím rozdílem, že se místo 4,5-dichlor-2-(1-jodvinyl)imidazolu použije příslušné molární množství 4,5-dichlor-2-(1-chlorvinyl)imidazolu, přičemž se ve srovnatelných výtěžcích rovněž získá 2-acetyl-4,5-dichlorimidazol.

IČ spektrum (technika KBr):

1666, 1432, 1408, 1212, 1050, 993, 950, 785, 693, 619, 580, 552, 512, 492 cm⁻¹.

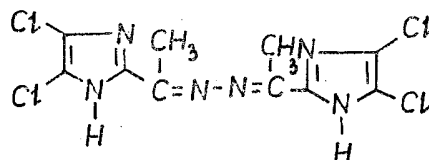
Příklad 15



Směs 8,95 g (0,05 mol) 2-acetyl-4,5-dichlorimidazolu, 200 ml vody a 6,95 g (0,1 mol) hydrochloridu hydroxylaminu se nejprve při teplotě místnosti smísí s přidavkem 4,60 g (0,055 mol) hydrogenuhličitanu sodného (po částech) a potom se směs zahřívá k varu až vznikne čirý roztok. Sraženina, která vykristaluje při ochlazení se odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se.

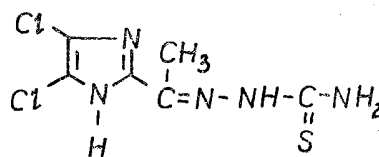
Výtěžek činí 8,7 g (97 % teorie) oximu shora uvedeného vzorce. Teplota tání 213 stupňů Celsia (rozklad).

Příklad 16



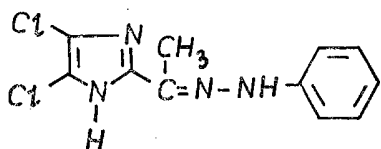
8,95 g (0,1 mol) 2-acetyl-4,5-dichlorimidazolu se rozpustí ve směsi 20 g hydrazinhydrátu a 200 ml vody a krátce se zahřívá k varu. Po ochlazení se směs okyselí chlorovodíkovou kyselinou, načež se vyloučí sraženina. Po odfiltrování, promytí vodou a vysušení se získá v prakticky kvantitativním výtěžku azin shora uvedeného vzorce. Teplota rozkladu této sloučeniny je vyšší než 290 °C.

Příklad 17



17,9 g (0,1 mol) 2-acetyl-4,5-dichlorimidazolu se za tepla rozpustí v 800 ml vody a přidá se horký roztok 15 g (0,165 mol) thiosemikarbazidu ve 200 ml vody. Po asi půl minutě vznikne bezbarvá sraženina, která se po ochlazení odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se. Takto se získá thiosemikarbazin shora uvedeného vzorce o teplotě tání nad 290 °C.

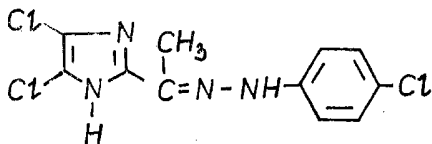
Příklad 18



17,9 g (0,1 mol) 2-acetyl-4,5-dichlorimidazolu se rozpustí za horka v 800 ml vody, přidá se 14 g (0,13 mol) fenyhydrazinu a reakční směs se krátce zahřeje k varu. Po ochlazení se reakční produkt odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se. Získá se v prakticky kvantitativním výtěžku fenyhydrazon shora uvedeného strukturního vzorce o teplotě tání 175 °C.

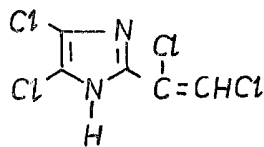
Příklad 19

Analogickým způsobem se získá 4-chlor-fenyhydrazon vzorce

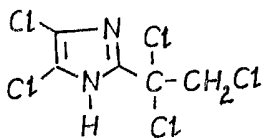


Teplota tání 240 °C (rozklad).

Příklad 20



a) 13,4 g (0,05 mol) sloučeniny vzorce



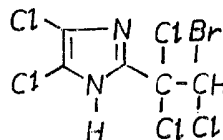
(výroba viz příklad 21)

se vaří v 50 ml acetonitrilu 10 minut. Sraženina, která vykristaluje po ochlazení, se odfiltruje, promyje se malým množstvím studeného acetonitrilu a vysuší se. Potom se při teplotě asi 20 °C sraženina rozmíchá s vodou, zfiltruje se, zbytek na filtru se promyje vodou a vysuší se. Získá se 4,5-dichlor-2-(1,2-dichlorvinyl)imidazol o teplotě tání 198 °C (z malého množství toluenu).

IČ spektrum (technika KBr):

1591, 1545, 1468, 1407, 1375, 1257, 1055, 916, 694, 632, 548 cm⁻¹.

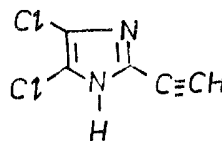
b) K roztoku 50 g (0,33 mol) jodidu sodného ve 150 ml acetonu se přidá 26,8 g (0,0772 mol) sloučeniny vzorce



(výroba viz příklad 23)

a potom se reakční směs dále míchá 2 hodiny při teplotě místnosti. Potom se reakční směs vylije do asi 1,5 litru vody a volný jod se odstraní přidáním 40% vodného roztoku hydrogensířičitanu sodného až k odbarvení. Následujícím odfiltrováním, promytím vodou a vysušením se získá 17,1 gramu (95,5 % teorie) 4,5-dichlor-2-(1,2-dichlorvinyl)imidazolu, který je shodný se sloučeninou získanou podle odstavce a).

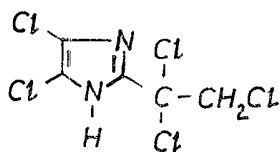
c) K roztoku 8,05 g (0,05 mol) sloučeniny vzorce



(výroba viz příklad 13)

v 50 ml chloroformu se během 1 hodiny přikape při teplotě 10 až 15 °C směs 6,75 g (0,05 mol) sulfurylchloridu a 50 ml chloroformu. Potom se reakční směs dále míchá 2 hodiny. Poté se chloroform odpaří ve vakuu, zbytek se rozmíchá s asi 100 ml vody při teplotě 20 °C, směs se zfiltruje, zbytek na filtru se promyje vodou a vysuší se. Surový produkt se potom za účelem čištění sublimuje při 100 °C/1,3 Pa. Získají se bezbarvé krystaly 4,5-dichlor-2-(1,2-dichlorvinyl)imidazolu, které jsou shodné se sloučeninou získanou podle odstavce a).

Příklad 21

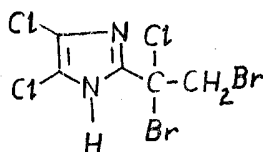


Do míchané směsi sestávající z 19,75 g (0,1 mol) 4,5-dichlor-2-(1-chlorvinyl)imidazolu a 100 ml čistého chloroformu se za chlazení při teplotě asi 10 °C přikape během 2 hodin 15,0 g (0,11 mol) sulfurylchloridu v asi 40 ml čistého chloroformu. Potom se reakční směs dále míchá asi 3 hodiny při teplotě místnosti. Potom se zfiltruje, zbytek na filtru se promyje chloroformem a vysuší se. Získá se 19,5 g (72,5 % teorie) bezbarvého, krystalického 4,5-dichlor-2-(1,1,2-trichlorethyl)imidazolu o teplotě tání 140 °C (rozklad). Další množství produktu je možno získat zahuštěním matečného louhu.

IČ spektrum (technika KBr):

1545, 1465, 1420, 1360, 1254, 1215, 1185, 1075, 1040, 1010, 950, 812, 760, 735, 688, 590 cm^{-1} .

Příklad 22

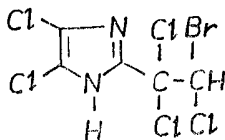


K míchané směsi sestávající z 19,75 g (0,1 mol) 4,5-dichlor-2-(1-chlorvinyl)imidazolu a 100 ml čistého chloroformu, se za chlazení při teplotě asi 10 °C během 1 hodiny přikape 18,0 g (0,112 mol) bromu v 50 ml čistého chloroformu. Po 4hodinovém dalším míchání při teplotě místnosti se reakční směs zfiltruje, produkt na filtru se promyje chloroformem a vysuší se. Získá se 32,0 g (89,5 % teorie) krystalického 4,5-dichlor-2-(1-chlor-1,2-dibromethyl)imidazolu o teplotě tání 160 °C (rozklad).

IČ spektrum (technika KBr):

1542, 1462, 1417, 1357, 1253, 1219, 1168, 1072, 1040, 1004, 918, 795, 760, 680, 647, 618, 575 cm^{-1} .

Příklad 23

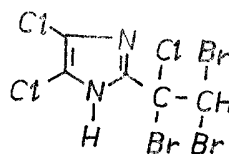


Podobným způsobem jako je popsán v příkladu 21 se z 4,5-dichlor-2-(1-chlor-2-bromvinyl)imidazolu získá 4,5-dichlor-2-(1,1,2-trichlor-2-bromethyl)imidazol o teplotě tání 180 °C (rozklad) (z toluenu).

IČ spektrum (technika KBr):

1545, 1462, 1425, 1357, 1257, 1208, 1170, 1050, 1011, 825, 809, 767, 747, 680, 655 cm^{-1} .

Příklad 24

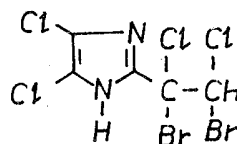


Podobným způsobem jako je popsán v příkladu 22 se z 4,5-dichlor-2-(1-chlor-2-bromvinyl)imidazolu získá 4,5-dichlor-2-(1-chlor-1,2,2-tribromethyl)imidazol v 91,5% výtěžku.

IČ spektrum (technika KBr):

1540, 1455, 1415, 1350, 1253, 1204, 1034, 1005 cm^{-1} .

Příklad 25

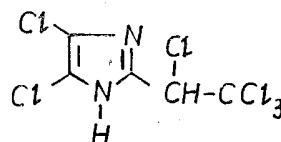


Podobným způsobem jako je popsán v příkladu 22 se z 4,5-dichlor-2-(1,2-dichlorvinyl)imidazolu získá 4,5-dichlor-2-(1,2-dichlor-1,2-dibromethyl)imidazol o teplotě tání 150 °C (rozklad).

IČ spektrum (technika KBr):

1540, 1454, 1415, 1350, 1252, 1230, 1203, 1165, 1135, 1043, 1005 cm^{-1} .

Příklad 26

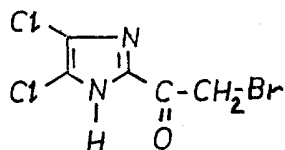


K míchané směsi sestávající z 5,9 g (0,0255 mol) 4,5-dichlor-2-(2,2-dichlorvinyl)imidazolu a 50 ml čistého chloroformu se za chlazení při teplotě asi 10 °C přikape během 1/2 hodiny 6 g (0,044 mol) sulfurylchloridu ve 30 ml chloroformu. Po 2hodinovém dalším míchání se čirý roztok odpaří ve vakuu na rotační odparce k suchu. Zbytek se překrystaluje z acetonitrilu. Získají se bezbarvé krystaly 4,5-dichlor-2-(1,2,2,2-tetrachlorethyl)imidazolu o teplotě tání 230 °C (rozklad).

IČ spektrum (technika KBr):

1540, 1463, 1449, 1420, 1391, 1305, 1260, 1237, 1037, 782, 759, 699, 684, 625 cm^{-1} .

Příklad 27



1,79 g (0,005 mol) 4,5-dichlor-2-(1-chlor-1,2-dibromomethyl)imidazolu (výroba viz příklad 22) se míchá v roztoku 3,4 g (0,05

mol) mravenčanu sodného v 50 ml vody 10 minut při teplotě místnosti. Potom se reakční produkt odfiltruje, promyje se vodou a vysuší se. Získá se 1,20 g (93 % teorie) 4,5-dichlor-2-bromacetylimidazolu. Po překrystalování z cyklohexanu táje tato sloučenina při 177 °C.

IČ spektrum (technika KBr):

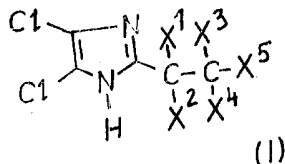
1676, 1421, 1408, 1372, 1177, 1063, 1049, 949, 767, 669 cm^{-1} .

Sloučeniny uvedené v následujících příkladech se připraví postupy popsány ve shora uvedených příkladech.

příklad číslo	vzorec	teplota tání (°C) (překrystalováno z)	výchozí látka viz příklad číslo	výroba analo- gicky podle příkladu číslo
28		128 (cyklohexan)	25	27
29		150 (rozklad)	13	22
30		140 (cyklohexan)	29	27
31		191 (cyklohexan)	29	6
32		220 (rozklad) (CCl ₄)	9	22
33		223 (toluen)	8	9

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden derivát 4,5-dichlorimidazolu obecného vzorce I



v němž

X¹ znamená vodík, chlor, brom nebo jod,
X², X³ a X⁴ znamenají vždy vodík, chlor nebo brom,

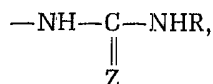
X⁵ znamená vodík nebo chlor, a kromě toho

X¹ a X³ mohou znamenat společně vazbu C—C také

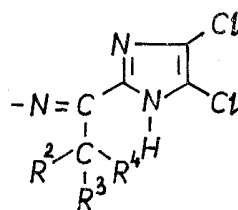
X² a X⁴ mohou znamenat společně vazbu C—C, nebo

X¹ a X² znamenají společně kyslík nebo skupinu =N—Y, ve které

Y znamená hydroxyskupinu a zbytky



—NH—R¹ nebo



ve kterých

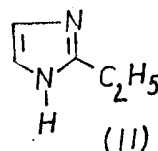
R znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

R¹ znamená popřípadě chlorem substituovanou fenylovou skupinu,

Z znamená kyslík nebo síru a

R², R³ a R⁴ znamenají nezávisle na sobě vodík nebo chlor, přičemž však X¹, X², X³, X⁴ a X⁵ neznamenaají současně vodík.

2. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se nechá reagovat 2-ethylimidazol vzorce II



nebo jeho hydrochlorid s až 7 mol chloru na 1 mol 2-ethylimidazolu, v rozpouštědle, které je za reakčních podmínek inertní.