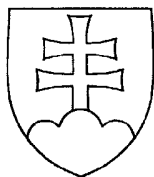


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **1330-95**
(22) Dátum podania: **28.04.1994**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **08/054 573**
(32) Dátum priority: **28.04.1993**
(33) Krajina priority: **US**
(40) Dátum zverejnenia: **05.06.1996**
(45) Dátum zverejnenia udelenia
vo Vestníku: **09.04.2001**
(86) Číslo PCT: **PCT/GB94/00912, 28.04.1994**

(11) Číslo dokumentu:

281 477

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl⁷:

C 07D 249/18
C 07D 401/04
A 01N 43/647

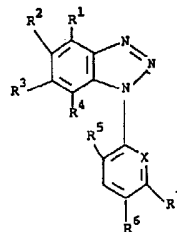
(73) Majiteľ patentu: **ZENECA Limited, London, GB;**

(72) Pôvodca vynálezu: **James Donald Richard, El Sobrante, CA, US;**
Felix Raymond Anthony, Richmond, CA, US;

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

(54) Názov vynálezu: **Substituované N-benzotriazoly, herbicídne prostriedky na ich báze a spôsob potlačania nežiaducej vegetácie**

(57) Anotácia:
Substituované N-benzotriazoly všeobecného vzorca (I),
kde R¹, R², R³ nezávisle od seba znamenajú napríklad
vodík, halogén, nitroskupinu, kyanoskupinu, amino-
skupinu a iné, R⁴ znamená vodík, halogén, alkyl alebo
nitroskupinu, R⁵ znamená napríklad halogén, amino-
skupinu, kyanoskupinu a iné, R⁶ znamená napríklad
halogén, halogénalkyl, halogénalkoxyskupinu a iné, R⁷
znamená vodík alebo halogén a X znamená atóm dusí-
ka alebo skupiny CR¹³; herbicídne prostriedky na ich
báze a spôsob potlačania nežiaducej vegetácie.



Oblasť techniky

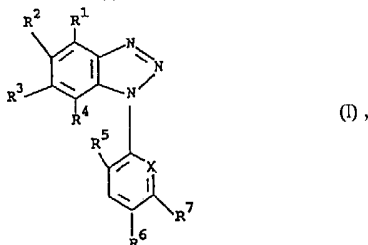
Vynález sa týka substituovaných N-benzotriazolov, herbicídnych prostriedkov na ich báze a spôsobe potlačovania nežiaducej vegetácie s použitím týchto zlúčenín.

Doterajší stav techniky

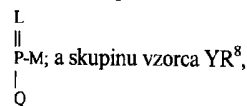
K zlúčeninám podľa vynálezu sa štruktúrne blížila zlúčeniny opísané v Chemical Abstracts zv. 84, č. 15, abstrakt č. 105497e; Chemical Abstracts zv. 114, č. 3, abstrakt č. 23894f; Helvetica Chimica Acta, zv. 64, č. 3, str. 662 až 680 a CH-A-536 847. Pri žiadnej zo známych zlúčenín však nebola konštatovaná herbicídna účinnosť, ktorá je charakteristickou vlastnosťou zlúčenín podľa vynálezu.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu sú substituované N-benzotriazoly všeobecného vzorca (I)

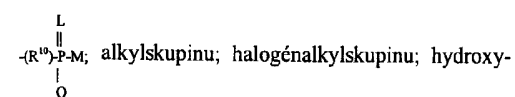


kde R^1 , R^2 a R^3 nezávisle predstavuje vždy vodík; halogén; nitroskupinu; hydroxyskupinu; kyanoskupinu; alkylskupinu; aminoskupinu; alkoxyiminoalkylskupinu; kyanoalkylskupinu; karboxyalkylskupinu; alkoxykarbonylalkylskupinu; kyano(alkoxykarbonyl)alkylskupinu; hydroxyalkylskupinu; alkoxyalkylskupinu; alkylsulfonylaminoalkylskupinu; halogénalkylsulfonylaminoalkylskupinu; (alkyl)_naminoalkylskupinu; (alkylkarbonyloxy)_nalkylskupinu; halogénalkylskupinu; formylskupinu; alkylkarbonylskupinu; karboxyskupinu alebo jej soľné formy; alkoxykarbonylskupinu; karboxamidoskupinu; mono- alebo disubstituovanú karboxamidoskupinu; v ktorej sú substituenty dusíka zvolené zo súboru zahrnujúceho alkylskupinu, halogénalkylsulfonylskupinu a alkylsulfonylskupinu; sulfónamidoskupinu, ktorej atóm dusíka je prípadne substituovaný alkylskupinou; (alkylsulfonyl)_naminoskupinu; (acetyl)_naminoskupinu; skupinu vzorca



Y predstavuje kyslík, NR^9 alebo S(O)_n ;

R^8 predstavuje skupinu vzorca $-(R^{10})_m-\text{COR}^{11}$; $-(R^{10})_m-\text{SO}_2R^{11}$;



alkylskupinu; aralkylskupinu; kyanoalkylskupinu; acetoxyalkylskupinu; alkoxyalkylskupinu; hydroxyskupinu; alkenylskupinu alebo alkynylskupinu;

R^9 predstavuje vodík; alkylskupinu; alkynylskupinu; alkenylskupinu alebo alkylkarbonylskupinu;

R^{10} predstavuje alkylénskupinu;

R^{11} predstavuje alkylskupinu; halogénalkylskupinu; vodík; hydroxyskupinu; alkoxyyskupinu; halogénalkoxyyskupinu; alkoxyalkylskupinu; alkoxyalkoxyyskupinu; alkoxyalkylaminoskupinu; dialkoxyalkylaminoskupinu; aryloxyyskupinu; aralkylskupinu; alkoxykarbonylskupinu; hydroxykarbonylskupinu; alkoxykarbonylalkylskupinu; hydroxykarbonylalkylskupinu; (alkyl)_naminoskupinu; (alkyl)_nhydrazinoskupinu; alkoxykarbonylalkylaminoskupinu; hydroxyalkylaminoskupinu; (alkyl)_naminoalkylaminoskupinu; hydroxykarbonylalkylaminoskupinu; alkylsulfonylaminoskupinu; arylsulfonylaminoskupinu; acetylaminoskupinu; N-alkoxy-N-(alkyl)_maminoskupinu; N-hydroxy-N-(alkyl)_maminoskupinu; kyanoalkylaminoskupinu; (alkenyl)_maminoskupinu; alkoxyalkylaminoskupinu; (alkinyl)_naminoskupinu; alkenyloxyyskupinu; alkinyloxyyskupinu alebo semikarbazidoskupinu; alebo

R^2 a R^3 dokopy spolu s atómami uhlíka, ku ktorým sú pripojené, predstavujú prípadne substituovaný nasýtený alebo nenasýtený heterocyklický kruh obsahujúci až 6 kruhových členov zvolených zo súboru zahrnujúceho uhlík, dusík, kyslík a síru, pričom prípadné substituenty sú zvolené zo súboru zahrnujúceho alkylskupinu, alkoxyyskupinu, halogén, halogénalkylskupinu, kyanoskupinu, karboxyskupinu, formylskupinu, oxoskupinu a alkoxykarbonylskupinu; alebo

R^3 predstavuje skupinu vzorca $-(\text{CH}_2)_qR^{14}$, kde R^{14} predstavuje päť-, šesť- alebo sedemčlenný nasýtený alebo nenasýtený prípadne substituovaný heterocyklický kruh, ktorého kruhové členy sú zvolené zo súboru zahrnujúceho dusík, uhlík, kyslík a síru, pričom prípadné substituenty sú zvolené zo súboru zahrnujúceho alkylskupinu; alkoxyyskupinu; halogén; halogénalkylskupinu; kyanoskupinu, karboxyskupinu, formylskupinu, oxoskupinu a alkoxykarbonylskupinu; alebo

R^3 predstavuje skupinu vzorca YR^8 , kde R^8 alebo R^{11} predstavuje päť-, šesť- alebo sedemčlenný nasýtený alebo nenasýtený, prípadne substituovaný heterocyklický kruh, ktorého kruhové členy sú zvolené zo súboru zahrnujúceho dusík, uhlík, kyslík a síru, pričom prípadné substituenty sú zvolené zo súboru zahrnujúceho alkylskupinu, alkoxyyskupinu, halogén, halogénalkylskupinu, kyanoskupinu, karboxyskupinu, formylskupinu, oxoskupinu a alkoxykarbonylskupinu;

m predstavuje číslo 0 alebo 1;

n predstavuje číslo 0, 1 alebo 2;

z predstavuje číslo 1 alebo 2;

q predstavuje číslo 0 alebo 1;

M a Q nezávisle predstavuje vždy alkoxyyskupinu; alkylskupinu; (alkyl)_naminoskupinu; hydroxyskupinu; vodík; alkenyloxyyskupinu; (alkenyl)_naminoskupinu; alkinyloxyyskupinu; alebo (alkinyl)_naminoskupinu;

L predstavuje kyslík alebo síru;

P predstavuje fosfor;

R^4 predstavuje vodík; halogén; alkylskupinu alebo nitroskupinu;

R^5 predstavuje halogén; kyanoskupinu; alkyltioskupinu; alkylsulfonylskupinu; alkoxyyskupinu; acetylaminoskupinu; alebo aminoskupinu;

R^6 predstavuje halogén; halogénalkylskupinu; halogénalkoxyyskupinu; alebo skupinu SO_2R^{12} , kde R^{12} predstavuje alkylskupinu alebo halogénalkylskupinu a y je číslo 0, 1 alebo 2;

R^7 predstavuje vodík alebo halogén; a

X predstavuje dusík alebo zvyšok CR^{13} , kde R^{13} predstavuje vodík; halogén; halogénalkylskupinu; kyanoskupinu; nitroskupinu; alkyltioskupinu; alkylsulfonylskupinu; alkylsulfinylskupinu; alebo alkoxyyskupinu; pričom platí,

že keď X predstavuje skupinu CR^{13} a každý zo symbolov R^1, R^3, R^4, R^7 a R^{13} predstavuje atóm vodíka, potom aspoň jeden zo symbolov R^2, R^5 a R^6 je odlišný od chlóru; a keď X predstavuje skupinu CR^{13} , R^5 predstavuje acetylaminoskupinu, halogén alebo aminoskupinu a každý zo symbolov R^1, R^2, R^3, R^4, R^7 a R^{13} predstavuje atóm vodíka, potom R^6 nepredstavuje skupinu vzorca SO_2CH_2Cl ;

kde všetky uvedené alkylskupiny obsahujú 1 až 6 atómov uhlíka, alkoxy skupiny obsahujú 1 až 6 atómov uhlíka, alkenylskupiny obsahujú 2 až 6 atómov uhlíka, alkynylskupiny obsahujú 2 až 6 atómov uhlíka, arylskupiny obsahujú 6 až 10 atómov uhlíka a heterocyklické skupiny obsahujú 1 až 2 heteroatómy;

a ich poľnohospodársky vhodné soli.

Do rozsahu všeobecného vzorca (I) patria určité uskutočnenia, ktorým sa dáva prednosť. Tak sa dáva prednosť zlúčeninám so všeobecným vzorcom (I), kde R^1 predstavuje vodík, halogén, kyanoskupinu, alkylskupinu alebo halogénalkylskupinu, najmä potom vodík, halogén alebo kyanoskupinu,

R^2 predstavuje vodík; nitroskupinu; alkylskupinu; halogén skupinu; alkoxy skupinu; karbonylalkoxy skupinu; halogénalkylskupinu; halogénalkoxy skupinu; alkoxykarbonyl skupinu; sulfónovú skupinu alebo skupinu YR^8 , kde Y predstavuje kyslík, NR^9 alebo $S(O)_n$,

R^3 predstavuje vodík; alkylskupinu; halogén; hydroxyskupinu; halogénalkylskupinu; aminoskupinu; päť-, šesť- alebo sedemčlenný heterocyklický kruh, ktorý je pripojený k benzotriazolovému kruhu prostredníctvom atómu dusíka; alebo skupinu YR^8 , kde Y predstavuje kyslík, NR^9 alebo $S(O)_n$ a R^8 predstavuje skupinu $(-R^{10})_mCOR^{11}$, kyanoskupinu, alkenylskupinu, alkynylskupinu, halogénalkylskupinu, alkoxyalkylskupinu alebo alkylskupinu; kde R^9 predstavuje vodík, alkylskupinu alebo alkylkarbonylskupinu a R^{11} predstavuje alkoxy skupinu, alkylskupinu alebo alkinylskupinu;

R^4 predstavuje vodík alebo alkylskupinu,

R^5 predstavuje vodík alebo halogén,

R^6 predstavuje halogénalkylskupinu, halogén alebo skupinu $S(O)_2R^{12}$, prednostne halogénalkylskupinu,

R^7 predstavuje vodík,

R^{10} predstavuje skupinu $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ alebo $-CH(CH_3)-$, X predstavuje dusík alebo skupinu CR^{13} , kde R^{13} predstavuje vodík, halogén alebo halogénalkylskupinu, pričom X prednostne predstavuje dusík alebo skupinu CCl .

Prednosť sa dáva tiež zlúčeninám so všeobecným vzorcom (I), kde R^1 predstavuje vodík, alkylskupinu, kyanoskupinu, halogén, halogénalkylskupinu alebo alkoxy skupinu; R^2 predstavuje vodík, halogén, alkylskupinu, nitroskupinu, alkoxy skupinu, halogénalkylskupinu, alkoxykarbonylskupinu alebo skupinu OR^8 ; R^3 predstavuje vodík, alkylskupinu, halogén, hydroxyskupinu alebo skupinu YR^8 ; R^4 predstavuje vodík; R^5 predstavuje halogén alebo vodík; R^6 predstavuje halogénalkylskupinu alebo skupinu SO_2R^{12} ; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík alebo skupinu CCl .

Prednosť sa dáva tiež zlúčeninám so všeobecným vzorcom (I), kde R^1 predstavuje vodík, alkylskupinu, alebo halogén; R^2 predstavuje vodík alebo halogén; R^3 predstavuje päť-, šesť- alebo sedemčlenný nasýtený alebo nenasýtený, prípadne substituovaný heterocyklický kruh, ktorého kruhové členy sú zvolené zo súboru zahrnujúceho dusík, uhlík, kyslík a síru, pričom tento heterocyklický kruh je pripojený k benzotriazolu prostredníctvom atómu dusíka; R^4 predstavuje vodík; R^5 predstavuje halogén alebo vodík; R^6 predstavuje halogénalkylskupi-

nu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík alebo skupinu CCl .

Ďalšiu prednostnú skupinu tvoria zlúčeniny so všeobecným vzorcom (I), kde R^1 predstavuje vodík, alkylskupinu, halogén alebo halogénalkylskupinu; R^2 predstavuje vodík, alkylskupinu alebo halogén; R^3 predstavuje skupinu YR^8 ; R^4 predstavuje vodík; R^5 predstavuje halogén alebo vodík; R^6 predstavuje halogénalkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík, skupinu CCl alebo skupinu CH .

Ďalšiu prednostnú skupinu tvoria zlúčeniny so všeobecným vzorcom (I), kde R^1 predstavuje vodík; R^2 predstavuje chlór alebo fluór; R^3 predstavuje skupinu YR^8 , kde Y predstavuje kyslík, skupinu NR^9 alebo $S(O)_n$; R^4 predstavuje vodík; R^5 chlór; R^6 predstavuje halogénalkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík.

Uvedené uskutočnenia sú výlučne ilustratívne a neobmedzujú v žiadnom smere rozsah vynálezu.

Pod označením „alkyl“, či už sa tento výraz vyskytuje izolovane alebo v zloženinách, sa rozumie vždy skupina s priamym, rozvetveným alebo cyklickým reťazcom. Ako príklady takýchto skupín je možné uviesť metyl, etyl, n-propyl, izopropyl, cyklopropyl, n-butyl a terc-butyl. Každá alkylskupina môže obsahovať 1 až 6 atómov uhlíka. Tak napríklad do rozsahu uvedených definícií jednotlivých symbolov môžu patriť také skupiny, ako sú alkoxyalkoxy skupiny, v ktorých každý z alkoxylových zvyškov obsahuje vždy 1 až 6 atómov uhlíka; alebo aminoalkylkarbonyl skupiny s 1 až 6 atómami uhlíka v alkylovej časti. Podobné označenie „alkenyl“ a „alkinyl“ sa vzťahujú na nenasýtené priame alebo rozvetvené reťazce s 2 až 6 atómami uhlíka.

Pod označením „halogén“ sa v uvedených definíciách jednotlivých symbolov rozumie fluór, chlór, bróm alebo jód. Pod označením „halogénalkylskupina“ sa rozumie alkylskupina substituovaná jedným alebo viacerými atómami halogénu.

Pod označením „heterocyklický kruh“ sa rozumie nasýtený alebo nenasýtený kruh obsahujúci aspoň jeden atóm zvolený zo súboru zahrnujúceho dusík, kyslík a síru. Ako príklady takýchto kruhov je možné uviesť azol, furán, imidazol, izopyrrol, morfolín, oxazol, piperazín, piperidín, pyridín, pyrimidín, tiazol, tiofén a triazol.

Do rozsahu vynálezu patria tak stereoizoméry, ako aj optické izoméry zlúčenín podľa vynálezu a zmesi takýchto izomérov ľubovoľným pomere.

Pod označením „herbicíd“ sa rozumie látka majúca inhibičný potlačací alebo modifikačný účinok na nežiaduci rast rastlín. Inhibičný potlačací alebo modifikačný účinok zahŕňa všetky odchýlky od prirodzeného vývoja, ako je napríklad úplné usmrtenie, retardácia rastu, defolácia, desikácia, regulácia, zakrpatenie, odnožovanie, stimulácia, spálenie listov a vývoj trpasličích foriem a pod. Adjektívum „herbicídny“ sa používa v rovnakom zmysle. Pod označením „herbicídne účinné množstvo“ sa rozumie akékoľvek množstvo, pomocou ktorého sa dá dosiahnuť potlačenie alebo modifikácia pri aplikácii na nežiaduce rastliny samé alebo na plochu, kde také rastliny rastú. Pod označením „rastliny“ sa rozumejú aj naklíčené semená, vzídené semenáčky a stabilizovaná vegetácia a to vrátane koreňov a nadzemných častí rastlín.

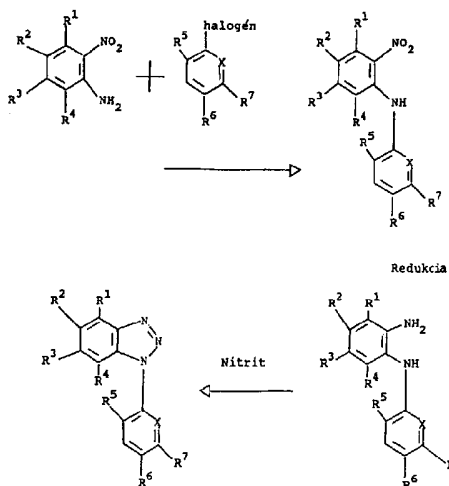
Pod označením „poľnohospodársky vhodná soľ“ sa rozumejú soli, ktoré sú ľahko ionizované vo vodnom prostredí, ako sú sodné, draselné, vápenaté, amonné a hořečnaté soli a soli s kyselinami, ako hydrochloridy, sulfáty a nitráty.

Zlúčeniny podľa vynálezu sú účinné herbicídy, ktoré sa dajú používať preemergentne a postemergentne a ktoré sú užitočné pre široký rozsah druhov rastlín vrátane širokolistých a trávnych rastlín. Niektoré z týchto zlúčenín podľa vynálezu majú selektívne pôsobenie na druhy rastlín, ktoré sa vyskytujú v kultúrach spolu s určitými plodínami, ako je ryža, kukurica a sója.

Predmetom vynálezu je tiež spôsob potláčania nežiaducej vegetácie, ktorého podstata spočíva v tom, že sa na miesto, na ktorom sa má dosiahnuť potlačenie takejto vegetácie, pred vzídením alebo po vzídení tejto vegetácie aplikuje herbicídne účinné množstvo zlúčeniny podľa vynálezu spolu s inertným riedidlom alebo nosičom, ktoré sa hodia na herbicídne aplikácie.

N-Benzotriazolové zlúčeniny podľa tohto vynálezu je možné vyrábať podľa nasledujúcej všeobecnej schémy, ktorá je tu uvedená ako príklad.

Všeobecná schéma



Pri uskutočňovaní tohto postupu sa o-nitroanilíny (prípravné nitrácie zodpovedajúcich anilidov) arylujú príslušným arylhalogenidom za prítomnosti bázy, ako je natriumhydrid alebo uhlíčitán draselný, v inertnom rozpúšťadle, ako je N,N-dimetylformamid (DMF) alebo dimetylsulfoxid, pri teplote od 0 do 100 °C. Halogenidová odstupujúca skupina môže byť fluór, chlór alebo bróm. Intermediárne o-nitrozlúčeniny sa potom ľahko redukujú železom v zmesi alkoholu a vody alebo chloridom cínatým alebo inými redukujúcimi soľami kovov podobným spôsobom. Získané 1,2-fenyléndiamíny sa ľahko cyklizujú na výsledné produkty použitím zdroja nitritu, a to buď anorganického dusitanu kovu za prítomnosti kyseliny alebo organického nitritu, ako je izoamyl-nitrit, prípadne za prítomnosti kyslého katalyzátora.

Vynález je bližšie objasnený v nasledujúcich príkladoch uskutočnenia. Tieto príklady majú výlučne ilustratívny charakter a rozsah vynálezu v žiadnom ohľade neobmedzujú.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Príprava 6-hydroxy-1-(2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl)-1-[H]benzotriazolu (ďalej zlúčenina 15)

a) Zmieša sa m-anizidín (242,6 g, 200 mmol), kyselina octová (200 ml) a acetánhydrid (22,5 g, 220 mmol) a

zmes sa 30 minút mieša pri teplote okolia. Zmes sa ochladí, pridá sa k nej 50 ml (0,8 mol) koncentrovanej kyseliny dusičnej a zmes sa zriedi vodou. Získa sa 35 g 2-nitro-5-metoxiacetanilidu.

b) Produkt zo stupňa a) sa zmieša s 50 ml vody a 100 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Zmes sa zahrieva do spätného toku a naleje sa do vody. Získa sa 5,5 g 2-nitro-5-metoxyanilínu.

c) Produkt zo stupňa b) (5,5 g, 33 mmol) sa pod atmosférou dusíka zmieša s 2,3-dichlór-5-trifluórmetylpyridínom (7,1 g, 33 mmol) a 75 ml N,N-dimetylformamidu (DMF). K zmesi sa pomaly pridá natriumhydrid (1,7 g, 71 mmol) a zmes sa mieša 2 hodiny pri teplote okolia. Zmes sa pomaly naleje do zmesi ľadu a zriedenej kyseliny chlorovodíkovej. Získa sa 10,0 g 2-nitro-5-metoxi-N-(2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl)anilínu vo forme pevnej látky.

d) Zmes 31,6 ml etanolu, železa (vylúčeného elektrolytickou redukciou, 4,4 g, 70 mmol), 26,3 ml vody a 0,34 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej sa zahrieva k spätnému toku. K tejto zmesi sa počas refluxovania pridá produkt zo stupňa c) (9,1 g, 26,3 mmol). Získaná zmes sa varí pod spätným chladičom ešte ďalších 30 minút, potom sa ochladí na 60 až 65 °C a neutralizuje 50 % hydroxidom sodným (0,34 g). Zmes sa prefiltruje cez infúziórovú hlinku a odparí sa pri zníženom tlaku. Zvyšok sa suspenduje vo vode a získaná suspenzia sa prefiltruje. Získa sa 7,7 g 4-metoxi-2-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1,2-fenyléndiamínu.

e) Produkt zo stupňa d) (3,18 g, 10 mmol) sa zmieša s 30 ml. Zmes sa ochladí na -70 °C, a potom sa k nej prikvapká roztok bromidu boritého (3,8 ml, 40 mmol) v 6 ml dichlórmetánu. Reakčná zmes sa nechá ohriať na teplotu okolia, a potom ešte ochladí na -30 °C za prídavku 60 ml metanolu. Zmes sa odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok sa zmieša s vodným roztokom hydrogenuhličitanu sodného. Zmes sa extrahuje dichlórmetánom, extrakt sa vysuší síranom horečnatým a odparí sa pri zníženom tlaku. Zvyšok zbavený látok rozpustných v dichlórmetáne sa extrahuje 200 ml metanolu a extrakt sa odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok sa suspenduje vo vode. K suspenzii sa pridáva hydrogenuhličitan sodný až do neutrálnej reakcie roztoku. Získa sa 3,0 g 4-hydroxy-2-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1,2-fenyléndiamínu.

f) Produkt zo stupňa e) (2,0 g, 6,59 mmol) sa zmieša s 20 ml dimetylformamidu, izoamylnitritom (0,97 ml, 7,26 mmol) a niekoľkými kvapkami metánsulfónovej kyseliny. Zmes sa mieša cez noc pri teplote okolia. Aby sa reakcia dokončila, pridá sa ešte 0,1 ml izoamylnitritu a kvapka metánsulfónovej kyseliny. Zmes sa odparí pri zníženom tlaku. Získa sa pevná látka, ktorá sa ďalej premyje vodou, zmes sa prefiltruje a filtračný koláč sa vysuší. Získa sa požadovaná zlúčenina 6-hydroxy-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1-[H]benzotriazol.

Príklad 2

Príprava 6-(kyano)metoxy-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1-[H]benzotriazolu (ďalej zlúčenina 16)

a) 4-Metoxi-2-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1,2-fenyléndiamín (8,7 g, 27,4 mmol) sa zmieša s 82 ml dichlórmetánu. Zmes sa v kúpeli zo suchého ľadu a izopropylalkoholu ochladí na -70 °C a po kvapkách sa k nej pridá 10,4 ml (110 mmol) bromidu boritého v 20 ml dichlórmetánu. Zmes sa ohreje na teplotu okolia, ďalej sa ochladí na -30 °C a po kvapkách sa k nej pridá metanol (160 ml). Zmes sa skoncentruje pri zníženom tlaku a neutralizuje hydrogenuhličitanom sodným. Zmes sa ex-

trahuje dichlórmetánom a prefiltruje sa. Pevná látka sa extrahuje metanolom a po odparení metanolu sa získajú 4,0 g 4-hydroxy-2-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1,2-fenyldiamínu.

b) Produkt zo stupňa a) (4,0 g, 13,2 mmol) sa zmieša so 40 ml dimetylformamidu, 1,95 g (14,5 mmol) izoamyl-nitritu a 3 kvapkami metánsulfónovej kyseliny (ako katalyzátor). Zmes sa mieša cez noc pri teplote okolia, odparí sa pri zníženom tlaku, extrahuje sa dichlórmetánom a extrakt sa premyje. Organická fáza sa vysuší síranom horečnatým a odparí sa pri zníženom tlaku. Získa sa 3,1 g 6-hydroxy-2-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1-[H]benzotriazolu.

c) Produkt zo stupňa b) (1,9 g, 6 mmol) sa mieša s 20 ml acetonitrilu, 0,83 g (6 mmol) práškovitého uhlíkatu draselného a brómacetonitrilom (0,46 ml, 6,6 mmol), a potom 1 hodinu varí pod spätným chladičom. Vzniknutá zmes sa odparí pri zníženom tlaku a pevný zvyšok sa extrahuje dichlórmetánom. Extrakt sa premyje vodou, vysuší síranom horečnatým a prefiltruje sa. Vzniknutý dichlórmetánový roztok sa odparí pri zníženom tlaku.

Pevná látka sa prečistí extrakciou horúcou zmesou hexánov s 25 % obsahom benzénu, a potom sa pevný produkt odfiltruje. Získa sa 0,9 g zlúčeniny podľa vynálezu, 6-(kyano)metoxy-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1-[H]benzotriazolu. Roztok v zmesi hexánu a benzénu sa odparí pri zníženom tlaku, zvyšok sa extrahuje éterom a éter sa odparí pri zníženom tlaku. Po tritracii sa získa ďalších 0,4 g produktu.

Príklad 3

Príprava 5-metyl-6-metoxi-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1-[H]benzotriazolu (ďalej zlúčenina 21)

a) 4-Metyl-3-metoxyanilín (7,6 g, 50 mmol) sa zmieša so 6 ml kyseliny octovej a 6 ml acetylhydridu, pričom dôjde k exotermickej reakcii. Zmes sa ochladí na teplotu okolia a pridá sa k nej koncentrovaná kyselina dusičná (15 ml), ktorá bola dopredu ochladená v ľadovom kúpeli. Zmes vykryštalizuje a po bohatom premytí vodou sa získa 7,8 g 2-nitro-4-metyl-5-metoxiacetanilidu vo forme pevnej látky.

b) Produkt zo stupňa a) (7,8 g, 34,7 mmol) sa zmieša so 100 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a vzniknutá zmes sa 51 minút varí pod spätným chladičom. Potom sa zmes ochladí, naleje do 500 ml vody a odfiltruje sa z nej 5,2 g 2-nitro-4-metyl-5-metoxyanilínu.

c) Produkt zo stupňa b) (5,2 g, 28 mmol) sa pod atmosférou dusíka zmieša so 75 ml, dimetylformamidu a 6,5 g (0,30 mmol) 2,3-dichlór-5-trifluórmetylpyridínu. K zmesi sa po častiach pomaly pridáva nátriumhydrid (1,5 g, 62,5 mmol). Zmes sa 2,5 hodiny mieša pri teplote okolia, a potom sa pomaly naleje do zmesi zriedenej kyseliny chlorovodíkovej a ľadu. Oddelí sa 9,5 g 2-nitro-4-metyl-5-metoxi-N-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-anilínu.

d) Zmieša sa elektrolyticky vyredukované železo (4,3 g, 77,1 mmol), 80 ml etanolu, 67,2 ml vody a 0,333 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a vzniknutá zmes sa zahreje do spätného toku. Potom sa k tejto zmesi pridáva po častiach produkt zo stupňa c) (9,3 g, 25,7 mmol) takou rýchlosťou, aby sa zachoval spätný tok. Zmes sa 45 minút refluxuje, ochladí na 60 až 65 °C, neutralizuje 0,333 g 50 % hydroxidu sodného, prefiltruje cez kremelinu a odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok sa suspenduje vo vode a suspenzia sa prefiltruje. Získa sa 7,1 g 4-metoxi-5-metyl-2-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1,2-fenyldiamínu vo forme pevnej látky.

e) Produkt zo stupňa d) (2,0 g, 6,0 mmol) sa zmieša s 20 ml dimetylformamidu, 0,89 ml (6,6 mmol) izoamyl-nitritu a 3 kvapkami kyseliny metánsulfónovej (katalyzátor). Zmes sa mieša cez noc pri teplote okolia, potom sa odparí pri zníženom tlaku a pevný zvyšok sa suspenduje vo vode. Produkt sa odfiltruje a vysuší, a tak sa získa 1,7 g 5-metyl-6-metoxi-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1-[H]benzotriazolu vo forme pevnej látky.

Príklad 4

Príprava 5-fluór-5-(2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl)-1-[H]-benzotriazolu (zlúčenina 25)

a) Pod atmosférou dusíka sa spolu zmieša 2-nitro-4-fluór-anilín (6 g, 38,5 mmol), 75 ml dimetylformamidu a 8,3 g (38,5 mmol) 2,3-dichlór-5-trifluórmetylpyridínu. K vzniknutej zmesi sa pomaly po častiach pridá celkovo 1,9 g (80,0 mmol) nátriumhydridu. Vzniknutá zmes sa mieša cez noc pri teplote okolia, a potom sa pomaly naleje do zmesi zriedenej kyseliny chlorovodíkovej a ľadu. Získa sa 11,1 g 2-nitro-4-fluór-N-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]anilínu vo forme pevnej látky.

b) Zmieša sa elektrolyticky vyredukované železo (5,5 g, 98,4 mmol), 100 ml etanolu, 85 ml vody a 0,42 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej (katalyzátor) a vzniknutá zmes sa zahreje do spätného toku. Potom sa k tejto zmesi pridáva po častiach produkt zo stupňa a) (11 g, 32,8 mmol) takou rýchlosťou, aby sa zachoval spätný tok. Zmes sa 40 minút refluxuje, ochladí na 60 až 65 °C, neutralizuje sa 0,42 g 50 % hydroxidu sodného, prefiltruje cez kremelinu a odparí sa pri zníženom tlaku. Zvyšok sa suspenduje vo vode a suspenzia sa prefiltruje. Získa sa 9,2 g 5-fluór-2-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1,2-fenyldiamínu vo forme pevnej látky.

c) Produkt zo stupňa b) (2 g, 6,55 mmol) sa zmieša s 20 ml dimetylformamidu, 0,97 ml (7,2 mmol) izoamyl-nitritu a 3 kvapkami metánsulfónovej kyseliny (katalyzátor) a vzniknutá zmes sa mieša cez noc pri teplote okolia.

Zmes sa odparí pri zníženom tlaku, zvyšok sa suspenduje vo vode, suspenzia sa prefiltruje a odfiltrovaný produkt sa vysuší. Získa sa 2,0 g 5-fluór-5-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1-[H]-benzotriazolu vo forme pevnej látky.

Príklad 5

Príprava 6-metyltio-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1-[H]-benzotriazolu (zlúčenina 29)

a) Pod atmosférou dusíka sa spolu zmieša 2-nitro-5-chlór-anilín (12,9 g, 75 mmol), 125 ml dimetylformamidu a 16,2 g (75,0 mmol) 2,3-dichlór-5-trifluórmetylpyridínu. K vzniknutej zmesi sa pomaly po častiach pridá celkovo 3,0 g (130 mmol) nátriumhydridu. Vzniknutá zmes sa mieša cez noc pri teplote okolia. Ráno sa k nej pridá ďalší nátriumhydrid (0,8 g, 35 mmol) a zmes sa 1,5 hodiny mieša pri teplote okolia, a potom sa pomaly naleje do zmesi zriedenej kyseliny chlorovodíkovej a ľadu. Získa sa 23,9 g 2-nitro-5-chlór-N-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]anilínu vo forme pevnej látky.

b) Produkt zo stupňa a) (3,5 g, 10 mmol) sa zmieša s 30 ml dimetylformamidu a 0,8 g (11 mmol) metántioátu sodného a vzniknutá zmes sa 1 minútu zahrieva na 70 °C, a potom 1 hodinu mieša pri teplote okolia. Potom sa zmes naleje do vody a oddelí sa 3,5 g 2-nitro-5-tiometyl-N-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]anilínu vo forme pevnej látky.

c) Zmieša sa elektrolyticky vyredukované železo (1,62 g, 29 mmol), 50 ml etanolu, 42,5 ml vody a 0,12 ml

koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej (katalyzátor) a vzniknutá zmes sa zahreje do spätného toku. Potom sa k tejto zmesi pridá po častiach celkovo 3,5 g (9,63 mmol) 4-metyltio-2-nitro-N-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-anilínu. Pridávanie sa uskutočňuje takou rýchlosťou, aby sa zachoval spätný tok. Zmes sa 60 minút refluxuje, ochladí na 60 °C, neutralizuje 0,12 g 50 % hydroxidu sodného, prefiltruje cez kremelinu a odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok sa suspenduje vo vode a suspenzia sa prefiltruje. Získajú sa 3,0 g 4-metyltio-2-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1,2-fenyléndiamínu vo forme pevnej látky.

d) Produkt zo stupňa c) (3,0 g, 9 mmol) sa zmieša s 30 ml dimetylformamidu, 1,33 ml (9,9 mmol) izoamyl-nitritu a 4 kvapkami metánsulfónovej kyseliny a hodinu sa mieša pri teplote okolia. Potom sa vzniknutá zmes odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok sa extrahuje dietyléterom a extrakt sa premyje vodou. Organická fáza sa vysuší síranom horečnatým a odparí pri zníženom tlaku. Získa sa 2,5 g 6-metyltio-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1[H]-benzotriazolu vo forme pevnej látky.

Príklad 6

Príprava 6-dimetylamino-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1[H]-benzotriazolu (zlúčenina 32)

a) 5-Chlór-2-nitro-N-(2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl)anilínu (3,5 g, 10 mmol) sa zmieša s 30 ml dimetylformamidu, 5 g (44 mmol) dimetylamínu (40 % roztok vo vode). Zmes sa 4 hodiny varí pod spätným chladičom, ochladí na teplotu okolia a naleje do vody. Oddelí sa 3,3 g 5-dimetylamino-2-nitro-N-(2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl)anilínu vo forme pevnej látky.

b) Zmieša sa elektrolyticky vyredukované železo (1,62 g, 29 mmol), 50 ml etanolu, 42,5 ml vody a 0,12 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej (katalyzátor) a vzniknutá zmes sa zahreje do spätného toku. Potom sa k tejto zmesi pridá po častiach celkovo 3,3 g (9,2 mmol) produktu zo stupňa a). Pridávanie sa uskutočňuje takou rýchlosťou, aby sa zachoval spätný tok. Zmes sa 30 minút refluxuje, ochladí na 60 až 65 °C, neutralizuje 0,12 g 50 % hydroxidu sodného, prefiltruje cez kremelinu a odparí sa pri zníženom tlaku. Zvyšok sa suspenduje vo vode a suspenzia sa prefiltruje. Získa sa 2,7 g 5-dimetylamino-2-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1,2-fenyléndiamínu vo forme pevnej látky.

c) Produkt zo stupňa b) (2,7 g, 8,2 mmol) sa zmieša s 20 ml dimetylformamidu, 1,33 ml (9,9 mmol) izoamyl-nitritu a 3 kvapkami metánsulfónovej kyseliny a hodinu sa mieša pri teplote okolia. Potom sa vzniknutá zmes odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok sa extrahuje dietyléterom a extrakt sa premyje vodou. Organická fáza sa vysuší síranom horečnatým a odparí sa pri zníženom tlaku. Získa sa 2,5 g 6-dimetylamino-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1[H]-benzotriazolu vo forme pevnej látky.

Príklad 7

Príprava 5-metoxycarbonyl-6-metox-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1[H]benzotriazolu

a) Zmieša sa 4-aminosalicylová kyselina (30,6 g, 200 mmol), 300 ml acetónu a 24 g hydroxidu draselného a zmes sa mieša cez noc pri teplote okolia. Potom sa k zmesi rýchlo prikvapá dimetylsulfát (57 g, 450 mmol) a vzniknutá zmes sa 1 hodinu mieša pri teplote okolia. Keďže plynová chromatografia ukazuje, že reakcia nie je ešte skončená, pridá sa ďalších 5 g hydroxidu draselného, zmes sa mieša ďalšiu hodinu a odparí sa pri zníženom tlaku. Zvyšok sa zmieša so 150 ml vody a vzniknutá

zmes sa bohato extrahuje dichlórmetánom. Vzniknutý roztok sa vysuší síranom horečnatým a odparí sa pri zníženom tlaku. Získa sa 50 g surovej látky, ktorá sa trituruje. Tak sa získa 15,8 g pevného 4-metoxycarbonyl-5-metoxyanilínu.

b) Produkt zo stupňa a) (15,8 g, 87 mmol) sa zmieša s 15 ml kyseliny octovej a 15 ml (100 mmol) acetánhydridu, pričom dôjde k exotermickej reakcii. Zmes sa jednu hodinu mieša pri teplote okolia, a potom sa odparí pri zníženom tlaku. K zvyšku sa pridá roztok 20 ml (3220 mol) koncentrovanej kyseliny dusičnej a 15 ml koncentrovanej kyseliny sírovej, zmes sa ochladí v ľadovom kúpeli, niekoľko hodín sa mieša a naleje do vody. Výsledná pevná látka sa bohato premyje vodou, a potom prevedie do banky obsahujúcej 100 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Zmes sa zahreje práve do spätného toku, ochladí a odparí. K zvyšku sa pridá metanol (100 ml) a vzniknutá zmes sa 2 hodiny varí pod spätným chladičom, a potom sa odparí pri zníženom tlaku. Potom sa k zvyšku v banke pridá hydroxid sodný (50 ml 1M roztoku) a vzniknutá zmes sa bohato extrahuje dichlórmetánom. Organická fáza sa vysuší síranom horečnatým, odparí pri zníženom tlaku, a tak sa získa 2,2 g nečistého produktu.

c) Produkt zo stupňa b) sa pod atmosférou dusíka zmieša s 2,5 ml dimetylformamidu a 2,1 g (10,0 mmol) 2,3-dichlór-5-trifluórmetylpyridínu. K zmesi sa po častiach pomaly pridá celkovo 5 g (21,0 mmol) nátriumhydridu a vzniknutá zmes sa mieša cez noc pri teplote okolia. Potom sa zmes pomaly naleje do ľadovej vody a izoluje sa 3,5 g 4-metoxycarbonyl-5-karboxy-2-nitro-N-(2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl)anilínu vo forme pevnej látky.

d) Zmieša sa elektrolyticky vyredukované železo (4 g, 70 mmol), 80 ml etanolu, 50 ml vody a 0,2 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej (katalyzátor) a vzniknutá zmes sa zahreje do spätného toku. Potom sa k tejto zmesi pridá po častiach celkovo 3,0 g (7,5 mmol) 4-metoxycarbonyl-5-karboxy-2-nitro-N-(2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl)anilínu. Pridávanie sa uskutočňuje takou rýchlosťou, aby sa zachoval spätný tok. Zmes sa 6 hodín refluxuje, ochladí na 60 až 65 °C, neutralizuje sa 0,2 g 50 % hydroxidu sodného a odparí sa. Zvyšok sa extrahuje dichlórmetánom a extrakt sa premyje vodou. Organická fáza sa vysuší síranom horečnatým a odparí sa. Získa sa 0,8 g 4-karboxymetyl-5-karboxy-2-(2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl)-1,2-fenyléndiamínu ako zvyšok.

e) Produkt zo stupňa d) (celé množstvo získané v predchádzajúcom stupni) sa zmieša s 10 ml dimetylformamidu a malým množstvom izoamylu niekoľkými kvapkami kyseliny metánsulfónovej (katalyzátor). Zmes sa mieša cez noc pri teplote okolia, a potom sa odparí. Zvyšok sa extrahuje dietyléterom a extrakt sa premyje vodou a 5 % uhličitanom draselným. Získaná pevná látka sa trituruje so zmesou dietyléteru a pentánov, a tak sa získa 0,15 g 5-metoxycarbonyl-6-metox-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1[H]benzotriazolu vo forme pevnej látky.

Príklad 8

Príprava 5-chlór-6-(pentametylén)amino-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1[H]benzotriazolu (zlúčenina 48)

a) Pod atmosférou dusíka sa spolu zmieša 4,5-dichlór-2-nitroanilín (15 g, 72,5 mmol), 315 ml dimetylformamidu a 15,6 g (72,5 mmol) 2,3-dichlór-5-trifluórmetylpyridínu. K vzniknutej zmesi sa pomaly po častiach pridá celkovo 3,8 g (159 mmol) nátriumhydridu. Vzniknutá zmes sa mieša cez noc pri teplote okolia, a potom pomaly naleje do zmesi zriedenej kyseliny chlorovodíkovej a ľadu.

Získa sa 26,1 g 2-nitro-4,5-dichlór-N-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]anilínu vo forme pevnej látky.

b) Produkt zo stupňa a) (3 g, 7,76 mmol) sa bez rozpúšťadla zmieša so 7 ml (nadbytkom) piperidínu a vzniknutá zmes sa zahreje práve do spätného toku. Potom sa k zmesi pridá zriedená kyselina chlorovodíková a produkt sa odfiltruje. Získa sa 3,2 g 2-nitro-4-chlór-5-(pentametylén)amino-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]anilínu vo forme pevnej látky.

c) Zmieša sa elektrolyticky vyredukované železo (1,3 g, 22,8 mmol), 40 ml etanolu, 35 ml vody a 0,1 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej (katalyzátor) a vzniknutá zmes sa zahreje do spätného toku. Potom sa k tejto zmesi po častiach pridá celkovo 3,2 g (7,4 mmol) produktu zo stupňa b). Pridávanie sa uskutočňuje takou rýchlosťou, aby sa zachoval spätný tok. Zmes sa 1,5 hodiny refluxuje, ochladí na 60 až 65 °C, neutralizuje sa 0,1 g 50 % hydroxidu sodného, prefiltruje cez kremelinu a odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok sa suspenduje vo vode a suspenzia sa prefiltruje. Získa sa 2,5 g 4-chlór-5-(pentametylén)amino-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1,2-fenyléndiamínu vo forme pevnej látky.

d) Produkt zo stupňa c) (2,5 g, 6,2 mmol) sa zmieša s 25 ml dimetylformamidu, 0,92 ml (6,8 mmol) isoamylnitritu a niekoľkými kvapkami metánsulfónovej kyseliny (katalyzátor) a cez noc sa mieša pri teplote okolia. Potom sa vzniknutá zmes odparí pri zníženom tlaku do sucha. Zvyšok sa extrahuje dietyléterom a extrakt sa premyje vodou. Organická fáza sa vysuší síranom horečnatým a odparí sa. Získajú sa 2,0 g 5-chlór-6-(pentametylén)amino-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1[H]benzotriazolu vo forme pevnej látky.

Priklad 9

Priprava 5-chlór-6-(N-metyl-N-karboxymetyl)amino-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1[H]benzotriazolu (zlúčenina 49)

a) 2-Nitro-4,5-dichlór-N-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]anilín (3,0 g, 7,76 mmol) sa zmieša s 20 ml 1-metyl-2-pyrolidinónu, 0,8 g (9,0 mmol) sarkozínu a 2 g (0,019 mmol) trietylaminu a vzniknutá zmes sa 2,5 dňa zahrieva na 80 až 100 °C. Potom sa zmes ochladí na teplotu okolia, pridá sa k nej zriedený hydroxid sodný, zmes sa zmieša s dietyléterom a oddelia sa fázy. Alkalic- ký roztok sa okyslí, a tak sa získa 1,4 g 2-nitro-4-chlór-(N'-metyl-N'-karboxymetyl)amino-N-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]anilínu vo forme pevnej látky.

b) Zmieša sa elektrolyticky vyredukované železo (2,3 g, 40 mmol), 40 ml etanolu, 10 ml vody a 0,2 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej (katalyzátor) a vzniknutá zmes sa zahreje do spätného toku. Potom sa k tejto zmesi pridá po častiach celkovo 2,7 g (6 mmol) produktu zo stupňa a). Pridávanie sa uskutočňuje takou rýchlosťou, aby sa zachoval spätný tok. Zmes sa 3 hodiny refluxuje, ochladí na 60 až 65 °C, neutralizuje sa 0,2 ml 50 % hydroxidu sodného, prefiltruje cez kremelinu a odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok sa bohato extrahuje dichlórmetánom a organická fáza sa premyje zriedenou kyselinou chlorovodíkovou, vysuší síranom horečnatým a odparí. Získa sa 1,2 g 5-chlór-4-(N'-metyl-N'-karboxymetyl)amino-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1,2-fenyléndiamínu.

c) Produkt zo stupňa b) (1,2 g, 3,0 mmol) sa zmieša s 10 ml dimetylformamidu, 0,4 g (3,4 mmol) isoamylnitritu a jednou kvapkou metánsulfónovej kyseliny (katalyzátor) a cez noc sa mieša pri teplote okolia. Potom sa vzniknutá zmes odparí. Zvyšok sa extrahuje dietyléterom a extrakt sa

premyje vodou. Organická fáza sa vysuší síranom horečnatým a odparí sa. Získa sa 1,2 g nečistého produktu.

Tento nečistý produkt sa rozpustí v dietyléri a roztok sa extrahuje zriedeným hydroxidom sodným. Vrstva hydroxidu sodného sa okyslí a extrahuje dichlórmetánom. Extrakt sa vysuší síranom horečnatým a odparí pri zníženom tlaku. Získa sa 0,5 g 5-chlór-6-(N-metyl-N-karboxymetyl)amino-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1[H]benzotriazolu.

Priklad 10

Priprava 5-fluór-6-(1'-karboxymetoxymetoxymetyl)-1-(2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl)-1[H]benzotriazolu (zlúčenina 51)

a) 2,5-Difluór-fenol (20 g, 15,4 mmol) sa rozpustí pri miešaní v 50 ml metylénchloridu. K vzniknutému roztoku sa prikvapká 11 ml (176,0 mmol) koncentrovanej kyseliny dusičnej a zmes sa ochladí v ľadovom kúpeli. Oddelia sa fázy a organická fáza sa vysuší síranom horečnatým a odparí sa. Získa sa 27 g produktu, ktorý sa trituruje so zmesou 10 % benzénu a 90 % hexánov. Získa sa 14,4 g 2,5-difluór-4-nitrofenolu vo forme pevnej látky.

b) Zmieša sa produkt zo stupňa a) (3,4 g, 20 mmol), 50 ml acetonitrilu, 3,3 g uhličitanu draselného a 3 g alylbromidu, zmes sa 1 hodinu varí pod spätným chladičom, a potom sa odparí. Zvyšok sa extrahuje dichlórmetánom a extrakt sa premyje vodou, vysuší síranom horečnatým a odparí. Získa sa 1,9 g 4-alyloxy-2,5-difluórnitrobenzénu.

c) Pod atmosférou dusíka sa zmieša produkt zo stupňa b) (1,9 g, 9,0 mmol) s 20 ml dimetylformamidu a 1,8 g (9,0 mmol) 2-amino-3-chlór-5-trifluórmetylpyridínu. K zmesi sa pomaly a po častiach pridá celkovo 0,5 g (21,0 mmol) natriumhydridu, a potom sa zmes mieša cez noc pri teplote okolia. Ďalej sa k zmesi pridá voda, a tým sa vylúči 2,5 g pevnej látky, ktorá sa trituruje s roztokom dietyléteru v pentánoch (50 : 50). Získa sa 4-fluór-5-alyloxy-2-nitro-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]anilín vo forme pevnej látky.

d) Zmieša sa elektrolyticky vyredukované práškovité železo (2 g, 33,0 mmol), 25 ml etanolu, 7 ml vody a 0,2 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej (katalyzátor) a vzniknutá zmes sa zahreje do spätného toku. Potom sa k tejto zmesi pridá po častiach celkovo 1,4 g (3,6 mmol) produktu zo stupňa c). Pridávanie sa uskutočňuje takou rýchlosťou, aby sa zachoval spätný tok. Zmes sa 3 hodiny refluxuje, ochladí na 60 až 65 °C, neutralizuje 0,2 g 50 % hydroxidu sodného, prefiltruje cez kremelinu a odparí pri zníženom tlaku. Zvyšok sa extrahuje dichlórmetánom a organická fáza sa premyje vodou, vysuší síranom horečnatým a odparí pri zníženom tlaku. Získa sa 1,3 g 4-fluór-5-alyloxy-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1,2-fenyléndiamínu.

e) Produkt zo stupňa d) (1,3 g, 3,6 mmol) sa zmieša s 10 ml dimetylformamidu, 0,5 g (4,0 mmol) isoamylnitritu a dvoma kvapkami metánsulfónovej kyseliny (katalyzátor) a cez noc sa mieša pri teplote okolia. Potom sa vzniknutá zmes odparí. Zvyšok sa extrahuje dietyléterom a extrakt sa premyje vodou. Organická fáza sa vysuší síranom horečnatým a odparí sa. Získa sa 1 g 5-fluór-6-(1'-alyloxy-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1[H]benzotriazolu.

f) Produkt zo stupňa e) (1 g, 2,7 mmol) sa zmieša s 10 ml tetrahydrofuránu, 0,3 g (3,0 mmol) trietylaminu a katalytickým množstvom octanu paládneho. Vzniknutá zmes sa zahreje k spätnému toku, pridá sa k nej kyselina mravčia (0,2 g, 4,0 mmol) a zmes sa 1,5 hodiny varí pod spätným chladičom. Potom sa zmes odparí, zvyšok sa

extrahuje dietyléterom, extrakt sa premyje vodou, voda sa oddelí a organická fáza sa vysuší síranom horečnatým a odparí sa. Získa sa 0,7 g 5-fluór-6-hydroxy-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1[H]benzotriazolu.

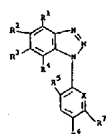
g) Produkt zo stupňa f) (0,7 g, 2,1 mmol) sa zmieša s 10 ml acetonitrilu, 0,4 g (2,4 mmol) metyl-2-brompropionátu a 0,4 g (2,8 mmol) práškoveho uhlíkatu draselného a vzniknutá zmes sa 1 hodinu zahrieva do spätného toku. Potom sa zmes odparí, zvyšok sa extrahuje dichlórmetánom, extrakt sa premyje vodou, voda sa oddelí a organická fáza sa vysuší síranom horečnatým a odparí sa. Získa sa 0,8 g 5-fluór-6-(1'-karboxymetoxi)etoxy-1-[2'-(3'-chlór-5'-trifluórmetyl)pyridyl]-1[H]benzotriazolu vo forme polotuhej látky.

Štruktúra konečných produktov zo všetkých stupňov vo všetkých príkladoch sa potvrdí infračervenou spektroskopiou, hmotnostnou spektroskopiou a nukleárnou magnetickou rezonančnou spektroskopiou.

Reprezentatívne zlúčeniny podľa tohto vynálezu vyrobené pomocou opísaného spôsobu sú súhrnne uvedené v tabuľke I.

Tabuľka I

Tab.č.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	Pys.konst. temp. (°C)
1	H	OC ₂ H ₅	H	H	Cl	CF ₃	H	C-Cl	...
2	H	CH ₃	H	H	Cl	CF ₃	H	(H)	148,0 - 150,0
3	H	H	H	H	Cl	CF ₃	H	(H)	78,0 - 79,0
4	H	H	H	H	Cl	CF ₃	H	C-Cl	118,0 - 117,0
5	H	Cl	H	H	Cl	CF ₃	H	(H)	140,0 - 140,0
6	H	H	Cl	H	Cl	CF ₃	H	(H)	95,0 - 100,0
7	H	Cl	H	H	Cl	CF ₃	H	C-Cl	122,0 - 122,0
8	H	H	Cl	H	Cl	CF ₃	H	C-Cl	121,0 - 120,0
9	H	H	CH ₃	H	Cl	CF ₃	H	(H)	74,0 - 77,0
10	H	CH ₃	H	H	Cl	CF ₃	H	C-Cl	78,0 - 82,0
11	H	OC ₂ H ₅	H	H	Cl	CF ₃	H	C-Cl	...
12	H	OC ₂ H ₅	H	H	Cl	CF ₃	H	C-Cl	...
13	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	101,4 - 103,0
14	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	96,3 - 96,4
15	H	H	CH ₃	H	Cl	CF ₃	H	(H)	137,3 - 136,7
16	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	102,4 - 109,5
17	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	105,4 - 107,0
18	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	89,4 - 90,3
19	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	41,0 - 50,4
20	H	CF ₃	H	H	Cl	CF ₃	H	(H)	93,0 - 94,0
21	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	154,0 - 146,0
22	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	193,0 - 194,2
23	H	F	CH ₃	H	Cl	CF ₃	H	(H)	110,0 - 112,3
24	H	F	CH ₃	H	Cl	CF ₃	H	(H)	127,0 - 125,2
25	H	F	H	H	Cl	CF ₃	H	(H)	78,0 - 80,3
26	CF ₃	H	H	H	Cl	CF ₃	H	(H)	120,0 - 112,4
27	H	Cl	Cl	H	Cl	CF ₃	H	(H)	133,5 - 132,0
28	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	...
29	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	107,4 - 111,0
30	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	...
31	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	...
32	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	100,4 - 105,0
33	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	91,4 - 95,7
34	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	81,4 - 86,7
35	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	...
36	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	98,9 - 91,5
37	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	91,9 - 94,4
38	H	H	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	...
39	CH ₃	H	H	H	Cl	CF ₃	H	(H)	...
40	H	H	H	H	Cl	CF ₃	H	(H)	...
41	H	F	CH ₃	H	Cl	CF ₃	H	(H)	93,4 - 94,0
42	H	Cl	CH ₃	H	Cl	CF ₃	H	(H)	...
43	H	Cl	CH ₃	H	Cl	CF ₃	H	(H)	109,0 - 112,0
44	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	122,3 - 116,0
45	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	104,0 - 117,4
46	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	124,1 - 121,5
47	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	...
48	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	101,0 - 104,3
49	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	67,3 - 73,3
50	H	OC ₂ H ₅	H	H	Cl	CF ₃	H	(H)	1220,0



Tab.č.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	Pys.konst. temp. (°C)
51	H	F	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	polopevná látka
52	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	polopevná látka
53	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	sklovitá látka
54	H	F	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	huštý olej
55	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	huštý olej
56	H	F	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	huštý olej
57	H	F	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	huštý olej
58	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	118,7 - 118,4
59	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	141,7 - 147,2
60	H	F	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	92,4 - 93,7
61	H	F	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	117,8 - 121,1
62	H	F	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	150,1 - 158,3
63	H	F	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	100,4 - 101,3
64	H	F	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	124,0 - 137,0
65	H	F	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	81,0 - 89,0
66	H	F	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	120,0 - 125,0
67	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	124,0 - 131,1
68	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	191,7 - 195,4
69	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	...
70	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	144,0 - 147,5
71	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	...
72	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	...
73	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	120,0 - 125,1
74	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	140,5 - 141,4
75	H	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	101,9 - 104,2
76	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	124,0 - 136,0
77	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	137,0 - 147,4
78	H	Cl	OC ₂ H ₅	H	Cl	CF ₃	H	(H)	112,0 - 118,0

Skúšky herbicídnej účinnosti

Zlúčeniny charakterizované v uvedenej tabuľke boli skúšané na herbicídnu účinnosť rôznymi metódami a pri rôznom stupni aplikácie. Výsledky niektorých z týchto testov sú uvedené ďalej. Ako je odborníkom v tomto odbore zrejmé, výsledky získané pri skúškach herbicídnej účinnosti sú ovplyvnené mnohými faktormi, ktoré nie sú ľahko kontrolovateľné. Ako príklady takýchto faktorov je možné uviesť podmienky prostredia, ako je dĺžka slnečného svitu, prívod vody, typ pôdy, pH pôdy, teplota a vlhkosť. Z iných faktorov, ktoré ovplyvňujú výsledky skúšania, je možné uviesť hĺbku zasiatia, stupeň aplikácie herbicídu a druh plodiny, s ktorou je skúšanie uskutocnené. Výsledky sa menia od plodiny k plodine a tiež v rámci rôznych odrôd tej istej plodiny.

Skúška preemergentnej herbicídnej účinnosti

Deň pred ošetrením sa do hlinitopiesočnatej pôdy do hĺbky 1,3 cm zasejú semená niekoľkých rôznych burinatých druhov rastlín. Semená sa vysievajú priečne na šírku skúšobnej plochy do jednotlivých riadkov tak, že každý riadok obsahuje semená len jedného druhu. Pôda sa prehnojí hnojivom 17-17-17 (dusík, oxid fosforečný, oxid draselný) na hmotnostnej báze a pasterizuje sa. Ako burinaté rastliny sa použije bar zelený (*Setaria viridis*), ovos hluchý (*Avena fatua*), ježatka (*Echinochloa crusgalli*), horčica roľná (*Sinapis arvensis*), abutilon (*Abutilon theophrasti*) povojník (*Ipomoea hederacea*) a šachor jedlý (*Cyperus asculentus*). Hustota výsevu je v rozmedzí od 3 do 25 rastlín na riadok, v závislosti od veľkosti rastlín.

Roztok skúšanej zlúčeniny sa pripraví vždy tak, že sa naváži 74,7 alebo 18,8 mg skúšanej zlúčeniny do 60 ml banky so širokým hrdlom, a potom sa zlúčenina rozpustí v 7,0 ml acetónu obsahujúceho 1 % emulgátora Tween 20^(R) (polyoxyetyl-sorbitanmonolaurát). K roztoku sa pridá 7 ml deionizovanej vody a tým sa konečný objem upraví vždy na 14 ml.

Obsah emulgátora Tween 20 vo výslednom postreku je 0,5 % objemového. Na rozpustenie zlúčenín sa, ak to

je potrebné, používajú tiež prídavné rozpúšťadlá, ktorých objem nepresahuje 2 ml.

Povrch pôdy sa postrieka vnútri uzatvorenej lineárnej postrekovacej stolice. Objem postreku aplikovaného na skúšobné plochy je nastavený na hodnotu 748 litrov/ha. Intenzita ošetrovania je 4,0 alebo 1,0 kg/ha.

Skúšobné plochy sa umiestia do skleníka, kde sa udržiava teplota 21 až 29 °C. Voda sa privádza kropením. Stupeň potlačenia burinatých rastlín sa zisťuje vizuálne a zaznamenáva sa 17 až 21 dní po ošetrovaní, pričom sa vyjadruje ako percentné potlačenie v porovnaní s rastom rovnakého druhu rastliny s rovnakým vekom na neošetrenej kontrolnej ploche.

Skúška postemergentnej herbicídnej účinnosti

Pôda sa pripraví a oseje rovnakými druhmi rastlín pri použití rovnakého postupu, aký bol opísaný pri skúške preemergentnej účinnosti. Skúšobné plochy sa umiestnia do skleníka, kde sa udržiava teplota 21 až 29 °C, pričom voda sa rastlinám privádza kropením. Semená burinatých rastlín sa zasejú 10 až 12 dní pred ošetrovaním. Obvykle sa postrek uskutočňuje na trávne burinaté rastliny, keď sú už v štádiu troch až štyroch listov a na širokolisté burinaté rastliny v štádiu jedného až dvoch listov. Šachor jedlý je v čase ošetrovania vysoký 5 až 7 cm. Zavodňovanie ošetrovaných skúšobných plôch sa obmedzí na povrch pôdy tak, aby nedochádzalo ku kropeniu listov vzídených rastlín. Stupeň potlačenia buriny sa zisťuje vizuálne a zaznamenáva 17 až 21 dní po ošetrovaní, pričom sa vyjadruje ako percentné potlačenie v porovnaní s rastom rovnakého druhu rastliny s rovnakým vekom na neošetrenej kontrolnej ploche.

Percentné potlačenie zahŕňa celkové poškodenie rastlín, ku ktorému dochádza pôsobením všetkých faktorov a zahŕňa inhibíciu klíčenia, usmrtenie tkaniva rastliny po vzídení, zakrpatenie, malformáciu, chlorózu a iné typy poškodenia. Stupeň potlačenia sa mení v rozmedzí od 0 do 100 %, kde 0 znamená, že skúšaná zlúčenina nemá žiadny účinok, keďže rast na ošetrovanej ploche je rovnaký ako na neošetrenej kontrolnej ploche a 100 znamená úplné usmrtenie rastliny. Ak je v tabuľkách uvedená pomlčka, znamená to, že táto skúška nebola uskutočnená pri tejto úrovni aplikácie.

V tabuľke II uvedenej ďalej sú uvedené priemerné hodnoty potlačenia troch trávových rastlín (TR) (ovos hluchý, ježatka, bar zelený), troch širokolistých burinatých rastlín (ŠR) (povojník, horčica roľná a abutylon) a šachora jedlého (ŠJ) pri aplikácii skúšaných zlúčenín v množstve 4,0 kg/ha. V tabuľke III sú uvedené priemerné hodnoty potlačenia rovnakého druhu burinatých rastlín pri aplikácii skúšaných zlúčenín v množstve 1,0 kg/ha.

Tabuľka II

Potlačenie burinatých druhov rastlín (v %) pri aplikácii skúšaných zlúčenín v množstve 4,00 kg/ha

Zlúčenina číslo	Preemergent.			Postemergent.		
	TR priemer	ŠR priemer	ŠJ priemer	TR priemer	ŠR priemer	ŠJ priemer
1	100	100	10	98	100	60
2	31	33	0	16	63	0
3	13	30	0	26	80	0
4	12*	26	0	6	36	0
5	100*	36	0	63	70	0
6	92*	11	0	13	50	0
7	100*	86	0	63	93	0
8	5*	3	0	23	41	5
9	83	78	5	58	73	5
10	58	40	0	15	76	0
11	43	66	5	66	100	5
12	36	20	0	5	75	0

Zlúčenina číslo	Preemergent.			Postemergent.		
	TR priemer	ŠR priemer	ŠJ priemer	TR priemer	ŠR priemer	ŠJ priemer
13	56	25	0	51	66	5
14	86	100	0	100	100	60
15	0	8	0	3	45	0
16	73	40	0	83	100	10
17	75	11	0	33	75	15
18	48	36	0	43	70	10
19	35	3	0	26	86	5
20	100	100	15	96	99	5
21	45	53	0	28	58	0
22	83	45	50	86	100	30
23	99	96	20	100	100	10
24	36	13	0	36	46	0
25	100	90	10	72	68	5
26	3	0	0	16	10	0
27	38	13	0	42	58	0
28	45	16	0	75	100	5
29	36	30	0	15	60	5
30	40	93	0	48	100	15
31	36	8	0	36	80	10
32	3	10	0	20	61	5
33	73	36	0	61	68	5
34	10	18	0	1	43	0
35	95	100	10	96	100	10
36	78	93	10	99	100	10
37	45	63	0	91	100	30
38	0	0	0	8	60	0
39	26	60	5	41	98	0
40	0	0	0	11	38	0
41	83	86	5	86	100	30
42	70	60	20	100	100	30
43	60	16	5	66	100	10
44	0	0	0	5	60	0
45	80	76	0	48	100	5
46	36	73	0	51	100	10
47	63	75	0	43	100	5
48	36	73	0	38	100	15
49	93	95	0	95	100	30
50	0	0	0	0	6	0
51	100	100	95	100	100	100
52	3	13	0	23	100	5
53	8	45	0	16	98	10
61	63	45	0	70	83	15
62	40	43	0	66	73	5

* v tejto sérii nebol skúšaný bar zelený

Tabuľka III

Potlačenie burinatých druhov rastlín (v %) pri aplikácii skúšaných zlúčenín v množstve 1,00 kg/ha

Zlúčenina číslo	Preemergent.			Postemergent.		
	TR priemer	ŠR priemer	ŠJ priemer	TR priemer	ŠR priemer	ŠJ priemer
54	81	96	10	100	100	50
55	56	36	0	43	71	15
56	50	11	0	71	100	10
57	38	16	0	18	68	10
58	71	15	0	71	68	10
59	42	38	0	38	68	10
63	38	31	0	98	100	20
64	53	36	0	95	100	10
65	50	20	0	86	100	10
66	33	6	0	70	100	5
67	66	15	0	80	86	20
68	15	8	0	63	100	10
69	13	36	0	38	100	10
70	20	36	0	21	100	10
71	30	3	0	76	73	10
72	96	76	60	86	100	40

V praxi sa ako herbicídy môžu používať čisté zlúčeniny. Obvykle sa však zlúčeniny pred aplikáciou spracúvajú na herbicídny prostriedok použitím jedného alebo viacerých inertných nosičov alebo riedidiel, ktoré sú vhodné na herbicídne použitie.

Prostriedky obsahujúce zlúčeniny podľa vynálezu môžu mať ľubovoľnú pevnú alebo kvapalnú formu. Ako

príklady kvapalných foriem je možné uviesť emulgova-
ateľné koncentráty, tekuté koncentrované suspenzie a
pasty. Okrem účinnej zloženia alebo zlučenín môžu ta-
kéto prostriedky obsahovať rôzne nosiče alebo riedidlá,
povrchovo aktívne činidlá (namáčačlá, dispergátory
a/alebo emulgátory), rozpúšťadlá (vodu alebo organické
rozpúšťadlá, ako sú aromatické rozpúšťadlá alebo chlór-
ované alifatické rozpúšťadlá), adhezíva, zahusťovadlá,
spojivá, protipenové činidlá a iné tu uvedené prísady. A-
ko pevné nosiče alebo riedidlá, ktoré sa môžu pridávať
do takýchto prostriedkov, je možné uviesť mleté prírodné
materiály, ako sú kaolíny, oxid hlinitý, uhlíkatý vápe-
natý, oxid kremičitý, kremelina, íly atď., mleté syntetické
minerály, ako sú rôzne silikáty a aluminosilikáty a mleté
rastlinné produkty, ako je kôra, múčka z kukuričných
klasov, piliny, práškovitá celulóza a pod.

Pri výrobe pevných prostriedkov sa účinné látky
miešajú s pevnými nosičmi alebo riedidlami, ako sú látky
uvedené a vzniknutá zmes sa melie na vhodnú veľkosť.
Granulky je možné vyrábať tak, že sa účinná zložka
rozpustí v organickom rozpúšťadle a vzniknutý roztok sa
nanáša, napríklad rozprašovaním, na absorpčný granulo-
vaný inertný materiál, ako je oxid kremičitý. Zavádzaniu
účinných zlučenín do takýchto tuhých častíc sa môže
pomáhať prísadou adhezív. Pelety alebo granulky je
možné vyrábať vytlačovaním vhodných nosičov a spojív.

Namáčateľné prášky, tekuté koncentrované suspenzie
(flowables) a pasty sa vyrábajú miesením a mletím účin-
nej zložky s jedným alebo viacerými disperznými či-
nidlami a/alebo pevnými nosičmi alebo riedidlami. Tiež
môžu byť prítomné namáčačlá a/alebo disperzné činidlá,
ako sú napríklad ligníny, metylcelulóza, deriváty nafta-
lénsulfónovej kyseliny, sulfáty mastných alkoholov a
rôzne typy solí alkalických kovov a kovov alkalických
zemín s mastnými kyselinami.

Emulgovaateľné koncentráty sa obvykle vyrábajú tak,
že sa účinná zložka rozpustí v organickom rozpúš-
ťadle, ako je napríklad butanol, cyklohexanón, xylény a
lebo vyššie vrúce aromatické uhľovodíky. Kvôli získaniu
suspenzií alebo emulzií vo vode sa obvykle pridávajú
namáčačlá.

Prostriedky je tiež možné používať v podobe mikro-
kapsuliek. Mikrokapsulky sú tvorené úplne uzatvorenými
(zapuzdrenými) kvapôčkami alebo granulami s obsa-
hom účinnej zložky. Obal takejto mikrokapsulky tvorí
inertná pórovitá membrána, ktorá umožňuje zapuzdrenej
látke regulovanou rýchlosťou prenikať do obklopujúceho
prostredia.

Ako rôzne zapuzdrovacie materiály je možné uviesť
prírodné a syntetické kaučuky a latexy, materiály na báze
celulózy, styrenbutadiénové kopolyméry, polyakrylonit-
rily, polyakryláty, polyester, polyuretány a xantogenány
škrobu.

Ak sa zlučeniny aplikujú vo forme jemne rozptýlenej
kvapaliny použitím rôznych rozprašovacích zariadení,
napríklad vo forme postreku plodín z lietadiel, prichá-
dzajú do úvahy vysoko koncentrované kvapalné pros-
riedky, ktoré obsahujú až asi 95 % hmotnostných účin-
nej zložky, alebo sa môžu použiť aj samotné účinné
zlučeniny, ak ide o kvapalné látky. Na iné účely budú
však rôzne typy prostriedkov, ktoré sú vhodné pre zluče-
niny podľa vynálezu, obsahovať tieto zlučeniny v rôz-
nych množstvách, v závislosti od typu prostriedku a jeho
zamýšľaného použitia.

Prostriedky obvykle obsahujú 0,1 až 95, prednostne
0,5 až 90 % účinnej zložky. Obsah účinných zlučenín
v niektorých typických prostriedkoch je uvedený ďalej:

Namáčateľné prášky, koncentrované tekuté suspenzie a
pasty - 20 až 90 % účinnej zložky, olejové suspenzie,
emulzie, roztoky a emulgovaateľné koncentráty - 5 až
90 % účinnej zložky, vodné suspenzie - 10 až 50 % ú-
činnej zložky, poprašky a prášky - 1 až 25 % účinnej
zložky, granulky a pelety - 1 až 20 % účinnej zložky.

Intenzita aplikácie účinnej zložky na miesto, kde
má byť dosiahnuté potlačenie, bude závisieť od účinnosti
konkrétne použitej zložky a/alebo prostriedku a od
druhu semien a rastlín, ktoré majú byť potlačené a bude
ležať v rozmedzí od asi 0,06 do asi 56 kg/ha.

Prostriedky obsahujúce jednu alebo viac účinných
zlučenín opísaných v herbicídne účinnom množstve je
možné aplikovať na rastliny alebo miesto, kde má byť
potlačenie dosiahnuté, akýmkoľvek bežným spôsobom.
Práškovité prostriedky a rôzne kvapalné prostriedky s
obsahom účinných zlučenín je možné aplikovať použitím
motorových rozprašovačov, ramenových a ručných roz-
strekovačov. Tiež je možné ich aplikovať vo forme hmly
alebo postreku z lietadla. Ak sú aplikované posledným
uvedeným spôsobom, môžu byť účinné pri veľmi nízkom
dávkovaní. Kvôli modifikácii alebo potlačaniu rastu klí-
čiacich semien alebo vzhádzajúcich semenáčikov sa
môžu na pôdu konvenčnými metódami aplikovať kva-
palné prostriedky, ktoré sa potom rozdeľujú v pôde do
hlbky asi 1,3 cm pod povrchom. Prostriedky nie je nutné
miešať s časticami, ale je možné ich aplikovať na povrch
pôdy jednoduchým kropením.

Prostriedky obsahujúce účinné zlučeniny je tiež
možné aplikovať vo forme prídavku k zavlažovacej pôde
dodávanej na ošetrované pole. Tento spôsob aplikácie
umožňuje zlučeninám preniknúť do pôdy spolu s vodou,
ktorá je v pôde absorbovaná.

Príklady typických prostriedkov

Zložka	Olej	Obsah (% hmotnostné)
Účinná zložka		1
olejové rozpúšťadlo - ľahký aromatický benzín		99
	celkovo	100

Zložka	Emulgovaateľný koncentrát	Obsah (% hmotnostné)
Účinná zložka		50
petrolej		45
emulgátor (zmes etoxylovaných polyéterov s dlhým reťazcom so sulfonátom s dlhým reťazcom)		5
	celkovo	100

Zložka	Emulgovaateľný koncentrát	Obsah (% hmotnostné)
Účinná zložka		90
petrolej		5
emulgátor (zmes etoxylovaných polyéterov s dlhým reťazcom so sulfonátom s dlhým reťazcom)		5
	celkovo	100

Zložka	Poprašky a/alebo prášky		
	Obsah (% hmotnostné)		
	A	B	C
účinná zložka	0,5	50,0	90,0
práškovitý atapulgitový íl	93,5	44,0	4,0
vodná soľ lignínsulfonátu	5,0	5,0	5,0
natriumdioktysulfosukcinát	1,0	1,0	1,0
	celkovo	100,0	100,0

Prostriedky podľa vynálezu môžu okrem jednej alebo
viacerých zlučenín podľa vynálezu obsahovať tiež jednu
alebo viacero zlučenín, ktoré podľa vynálezu nie sú, ale
ktoré majú biologickú účinnosť. Ako zlučeniny, ktoré nie
sú podľa vynálezu, sa môžu použiť iné pesticídne činidlá,
ako sú herbicídy, fungicídy, insekticídy, akaricídy, ne-

matocídy, baktericídy a regulátory rastu rastlín. Takéto prostriedky môžu tiež obsahovať látky na dezinfekciu pôdy alebo vydymovadlá, ďalej tiež hnojivá. Tak sa dajú vytvoriť mnohoúčelové prostriedky obsahujúce jednu alebo viac zlúčenín podľa vynálezu a prípadne tiež iné pesticídy, a tiež hnojivá, ktoré všetky majú byť aplikované na rovnakom mieste. Premetom vynálezu je teda podľa ďalšieho uskutočnenia herbicídny prostriedok obsahujúci zmes aspoň jednej herbicídnej zlúčeniny so všeobecným vzorcom (I) definovaným s aspoň jedným iným herbicídom.

Ako iné herbicídy je možné uviesť akékoľvek herbicídy, ktorých štruktúra nezodpovedá všeobecnému vzorcu I. Obvykle pôjde o herbicíd s komplementárnym účinkom pri konkrétnej aplikácii.

Ako príklady užitočných komplementárných herbicídov je možné uviesť:

- A) benzo-2,1,3-tiadiazín-4-ón-2,2-dioxidy, ako je bentazon,
 B) hormonálne herbicídy, najmä fenoxalkánové kyseliny, ako MCPA, MCPA-tioetyl, dichlorprop, 2,4,5-T, MCPB, 2,4-D, 2,4-DB, mecoprop, trichlopyr, fluroxypyr, clopyralid a ich deriváty (napríklad soli, estery a amidy),
 C) deriváty 1,3-dimetylpyrazolu, ako je pyrazoxyfen, pyrazolate a benzofenap,
 D) dinitrofenoly a ich deriváty (napríklad acetáty), ako je DNOC, dinoterb, dinoseb a jeho ester, dinoseb acetate,
 E) dinitroanilínové herbicídy, ako dinitramine, trifluralin, etalfluralin, pendimethalin a oryzalin,
 F) arylmočovínové herbicídy, ako je diuron, flumeturon, metoxuron, neburon, izoproturon, chlorotoluron, chloroxuron, linuron, monolinuron, chlorobromuron, daimuron, a metabenzthiazuron,
 G) fenylylkarbamoyloxyfenylkarbamáty, ako phenmedipham a desmedipham,
 H) 2-fenylpyridazín-3-óny ako choridazon a norflurazon,
 I) uracilové herbicídy, ako lenacil, bromacil a terbacil,
 J) triazínové herbicídy, ako atrazín, simazín, aziprotryn, cyanazín, prometryn, dimetámetryn, simetryn a terbutryn,
 K) fosforotioátové herbicídy, ako piperofos, bensulide a butamifos,
 L) tiolkarbamátové herbicídy, ako cycloate, vernolate, molinate, thiobencarb, butylate*, EPTC*, triallate, diallate, etyl esprocarb, tiocarbazil, pyridát a dimepiperát,
 M) herbicídy na báze 1,2,4-triazín-5-ónu, ako metamitron a metribuzin,
 N) herbicídy na báze kyseliny benzoovej, ako 2,3,6-TBA, dicamba a chloramben,
 O) anilidové herbicídy, ako pretilachlór, butachlór, zodpovedajúci alachlór, zodpovedajúca zlúčenina propachlór, propanil, matezachlór, metolachlór, acetochlór a dimetachlór,
 P) dihalogénbenzonitrilované herbicídy, ako je dichlobenil, bromoxynil a ioxynil,
 Q) herbicídy na báze halogénalkánových kyselín, ako je delapon, TCA a ich soli,
 R) difenyléterové herbicídy, ako je lactofen, fluroglycofen alebo ich soli alebo estery, nitrofen, bifenox, acifluorfen a ich soli a estery, oxyfluorfen a fomesafen, chlórmitrofen a chlormethoxyfen,
 S) fenoxifenoxypionátové herbicídy, ako je diclofop a jeho estery, ako metylester, fluazifop a jeho estery, haloxyfop a jeho estery, quizalofop a jeho estery a fenoxaprop a jeho estery, ako etylester,
 T) cyklohexadíónové herbicídy, ako je alloxydim a jeho soli, sethoxydim, cycloxydim, tralkoxydim a clethodim,

U) sulfonylmočovínové herbicídy, ako je chlorosulfuron, sulfometuron, metsulfuron a ich estery, benzsulfuron a jeho estery, ako je jeho metylester, DPX-M6313, chlormuron a jeho estery, ako je jeho etylester, pirimisulfuron a jeho estery, ako je jeho metylester, DPX-LS300 a pyrazosulfuron,

V) imidazolidinónové herbicídy, ako je imazaquin, imazametabenz, imazapyr a jeho izopropylamóniová soľ a imazetapyr,

W) arylanilidové herbicídy, ako je flumeturon a jeho estery, benzoilprop-etyl a diflufenican,

X) herbicídy na báze aminokyselín, ako glykophosate a glufosinate a ich soli a estery, sulphosate a bilanafos,

Y) herbicídy na báze organických zlúčenín arzenu, ako je MSMA,

Z) herbicídne účinné amidové deriváty, ako je napropamide, propyzamide, carbetamide, tebutam, bromobutide, isoxaben, naproanilide, diphenamid a naptalam,

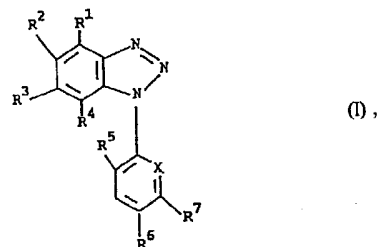
AA) rôzne iné herbicídy, ako je ethofumesate, cinmethylin, difenzoquat a jeho soli, ako metylsulfátová soľ, clo-mazone, oxadiazon, bromofenoxim, barban, tridiphane (v pomere 3 : 1) flurochloridone, quinchlorac a mefanacet,

BB) kontaktné herbicídy, ktorých užitočné príklady sú bipyridyliové herbicídy, ako sú herbicídy, v ktorých tvorí účinnú zložku paraquat a herbicídy, v ktorých tvorí účinnú zložku diquat.

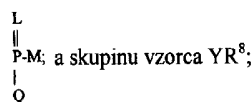
* Tieto zlúčeniny sa prednostne používajú v kombinácii s látkami zvyšujúcimi bezpečnosť, ako je 2,2-dichlór-N,N-di-2-propenylacetamid (dichlormid).

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Substituované N-benzotriazoly všeobecného vzorca (I)

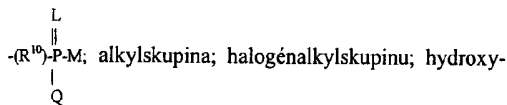


kde R¹, R² a R³ nezávisle predstavuje vždy vodík; halogén; nitroskupinu; hydroxyskupinu; kyanoskupinu; alkylskupinu; aminoskupinu; alkoxyiminoalkylskupinu; kyanoalkylskupinu; karboxyalkylskupinu; alkoxykarbonylalkylskupinu; kyano(alkoxykarbonyl)alkylskupinu; hydroxyalkylskupinu; alkoxyalkylskupinu; alkylsulfonylaminoalkylskupinu; halogénalkylsulfonylaminoalkylskupinu; (alkyl)aminoalkylskupinu; (alkylkarbonyloxy)alkylskupinu; halogénalkylskupinu; formylskupinu; alkylkarbonylskupinu; karboxyskupinu alebo jej soľné formy; alkoxykarbonylskupinu; karboxamidoskupinu; mono- alebo disubstituovanú karboxamidoskupinu; v ktorej sú substituenty dusíka zvolené zo súboru zahrňujúceho alkylskupinu, halogénalkylsulfonylskupinu a alkylsulfonylskupinu; sulfónamidoskupinu, ktorej atóm dusíka je prípadne substituovaný alkylskupinou; (alkylsulfonyl)aminoalkylskupinu; (acetyl)aminoalkylskupinu; skupinu vzorca



Y predstavuje kyslík, NR⁹ alebo S(O)_n;

R^8 predstavuje skupinu vzorca $-(R^{10})_m-COR^{11}$; $-(R^{10})_m-SO_2R^{11}$;



alkylskupinu; aralkylskupinu; kyanoalkylskupinu; acetoxyalkylskupinu; alkoxyalkylskupinu; hydroxyskupinu; alkenylskupinu alebo alkynylskupinu;

R^9 predstavuje vodík; alkylskupinu; alkynylskupinu; alkenylskupinu alebo alkylkarbonylskupinu;

R^{10} predstavuje alkylenskupinu;

R^{11} predstavuje alkylskupinu; halogénalkylskupinu; vodík; hydroxyskupinu; alkoxyskupinu; halogénalkoxykupinu; alkoxyalkylskupinu; alkoxyalkoxykupinu; alkoxyalkylaminoskupinu; dialkoxyalkylaminoskupinu; aryloxykupinu; aralkylskupinu; alkoxykarbonylskupinu; hydroxykarbonylskupinu; alkoxykarbonylalkylskupinu; hydroxykarbonylalkylskupinu; $(alkyl)_n$ aminoskupinu; $(alkyl)_n$ hydrazinoskupinu; alkoxykarbonylalkylaminoskupinu; hydroxyalkylaminoskupinu; $(alkyl)_n$ aminoalkylaminoskupinu; hydroxykarbonylalkylaminoskupinu; alkylsulfonylaminoskupinu; arylsulfonylaminoskupinu; acetylaminoskupinu; N-alkoxy-N- $(alkyl)_m$ aminoskupinu; N-hydroxy-N- $(alkyl)_m$ aminoskupinu; kyanoalkylaminoskupinu; $(alkenyl)_n$ aminoskupinu; alkoxyalkylaminoskupinu; $(alkinyl)_n$ aminoskupinu; alkenyloxyskupinu; alkinyloxyskupinu alebo semikarbazidoskupinu; alebo

R^2 a R^3 spolu s atómami uhlíku, ku ktorým sú pripojené, predstavujú prípadne substituovaný nasýtený alebo nenasýtený heterocyklický kruh obsahujúci až 6 kruhových členov zvolených zo súboru zahŕňajúceho uhlík, dusík, kyslík a síru, pričom prípadné substituenty sú zvolené zo súboru zahŕňajúceho alkylskupinu, alkoxyskupinu, halogén, halogénalkylskupinu, kyanoskupinu, karboxyskupinu, formylskupinu, oxoskupinu a alkoxykarbonylskupinu; alebo

R^3 predstavuje skupinu vzorca $-(CH_2)_qR^{14}$; kde R^{14} predstavuje päť-, šesť- alebo sedemčlenný nasýtený alebo nenasýtený, prípadne substituovaný heterocyklický kruh, ktorého kruhové členy sú zvolené zo súboru zahŕňajúceho dusík, uhlík, kyslík a síru, pričom prípadné substituenty sú zvolené zo súboru zahŕňajúceho alkylskupinu, alkoxyskupinu, halogén, halogénalkylskupinu, kyanoskupinu, karboxyskupinu, formylskupinu, oxoskupinu a alkoxykarbonylskupinu; alebo

R^3 predstavuje skupinu vzorca YR^8 , kde R^8 alebo R^{11} predstavuje päť-, šesť- alebo sedemčlenný nasýtený alebo nenasýtený, prípadne substituovaný heterocyklický kruh, ktorého kruhové členy sú zvolené zo súboru zahŕňajúceho dusík, uhlík, kyslík a síru, pričom prípadné substituenty sú zvolené zo súboru zahŕňajúceho alkylskupinu, alkoxyskupinu, halogén, halogénalkylskupinu, kyanoskupinu, karboxyskupinu, formylskupinu, oxoskupinu a alkoxykarbonylskupinu;

m predstavuje číslo 0 alebo 1;

n predstavuje číslo 0, 1 alebo 2;

z predstavuje číslo 1 alebo 2;

q predstavuje číslo 0 alebo 1;

M a Q nezávisle predstavuje vždy alkoxyskupinu; alkylskupinu;

$(alkyl)_n$ aminoskupinu; hydroxyskupinu; vodík; alkenyloxyskupinu; $(alkenyl)_n$ aminoskupinu; alkinyloxyskupinu; alebo $(alkinyl)_n$ aminoskupinu;

L predstavuje kyslík alebo síru;

P predstavuje fosfor;

R^4 predstavuje vodík; halogén; alkylskupinu alebo nitroskupinu;

R^5 predstavuje halogén; kyanoskupinu; alkyltioskupinu; alkylsulfonylskupinu; alkoxyskupinu; acetylaminoskupinu; alebo aminoskupinu;

R^6 predstavuje halogén; halogénalkylskupinu; halogénalkoxykupinu; alebo skupinu $SOyR^{12}$, kde R predstavuje alkylskupinu alebo halogénalkylskupinu a y je číslo 0, 1 alebo 2;

R^7 predstavuje vodík alebo halogén; a

X predstavuje dusík alebo zvyšok CR^{13} , kde R^{13} predstavuje vodík; -halogén; halogénalkylskupinu; kyanoskupinu; nitroskupinu; alkyltioskupinu; alkylsulfonylskupinu; alkylsulfonylskupinu; alebo alkoxyskupinu;

pričom platí, že keď X predstavuje skupinu CR^{13} a každý zo symbolov R^1 , R^3 , R^4 , R^7 a R^{13} predstavuje atóm vodíku, potom aspoň jeden zo symbolov R^2 , R^5 a R^6 je odlišný od chlór; a keď X predstavuje skupinu CR^{13} , R^5 predstavuje acetylaminoskupinu, halogén alebo aminoskupinu a každý zo symbolov R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 a R^{13} predstavuje atóm vodíka, potom R^6 nepredstavuje skupinu vzorca SO_2CH_2Cl ;

kde všetky uvedené alkylskupiny obsahujú 1 až 6 atómov uhlíka, alkoxyskupiny obsahujú 1 až 6 atómov uhlíka, alkenylskupiny obsahujú 2 až 6 atómov uhlíka, alkynylskupiny obsahujú 2 až 6 atómov uhlíka, arylskupiny obsahujú b až 10 atómov uhlíka a heterocyklické skupiny obsahujú 1 až 2 heteroatómy;

a ich poľnohospodársky vhodné soli.

2. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 1 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík, halogén, kyanoskupinu, alkylskupinu alebo halogénalkylskupinu; R^2 predstavuje vodík, nitroskupinu, halogénalkylskupinu; halogén alebo alkylskupinu; R^3 predstavuje vodík, halogén alebo skupinu YR^8 ; R^4 predstavuje vodík; R^5 predstavuje halogén; R^6 predstavuje halogénalkylskupinu alebo skupinu $SOyR^{12}$, R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík, C-halogén, CH, alebo C-halogénalkyl, pričom všetky uvedené alkylskupiny obsahujú 1 až 6 atómov uhlíka.

3. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 2 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík, halogén alebo kyanoskupinu, R^1 predstavuje vodík, halogénalkylskupinu alebo halogén; R^6 predstavuje halogénalkylskupinu a X predstavuje dusík alebo C-halogén, pričom všetky uvedené alkylskupiny obsahujú 1 až 6 atómov uhlíka.

4. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 2 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík; R^2 predstavuje fluór alebo chlór; R^3 predstavuje skupinu YR^8 ; R^4 predstavuje vodík; R^5 predstavuje chlór; R^6 predstavuje halogénalkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík, pričom všetky uvedené alkylskupiny obsahujú 1 až 6 atómov uhlíka.

5. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 2 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík; R^2 predstavuje vodík, halogén alebo alkylskupinu; R^3 predstavuje skupinu OR^8 , kde R^8 predstavuje alkylskupinu, alkenylskupinu, alkynylskupinu, kyanoalkylskupinu alebo halogénalkylskupinu; R^4 predstavuje vodík, R^5 predstavuje halogén; R^6 predstavuje halogénalkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje skupinu C-halogén alebo CH-I, pričom všetky uvedené alkylskupiny obsahujú 1 až 6 atómov uhlíka. alkenylskupiny obsahujú 2 až 6 atómov uhlíka a alkynylskupiny obsahujú 2 až b atómov uhlíka,

6. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 1 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík, halogén, kyanoskupinu, alebo alkylskupinu; R^2 predstavuje vodík, halogénalkylskupinu, halogén alebo alkylskupinu; R^3 predstavuje skupinu YR^8 , pričom všetky uvedené alkylskupiny obsahujú 1 až 6 atómov uhlíka.

7. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 6 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje skupinu YR^8 ; R^4 predstavuje vodík; R^5 predstavuje halogén; R^6 predstavuje halogénalkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík alebo skupinu C-halogén, pričom všetky uvedené alkylskupiny obsahujú 1 až 6 atómov uhlíka.

8. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 1 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík, halogén, kyanoskupinu, alkylskupinu alebo halogénalkylskupinu; R^2 predstavuje vodík, nitroskupinu, halogénalkylskupinu, halogén alebo alkylskupinu; R^3 predstavuje skupinu $-(CH_2)_qR^{14}$, kde R^{14} predstavuje päť-, šesť- alebo sedemčlenný nasýtený alebo nenasýtený, prípadne substituovaný heterocyklický kruh, ktorého kruhové členy sú zvolené zo súboru zahrnujúceho dusík, uhlík, kyslík a síru; q predstavuje číslo 0 alebo 1, R^4 predstavuje vodík; R^5 predstavuje halogén; R^6 predstavuje halogénalkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík alebo skupinu C-halogén, CH alebo C-halogénalkyl, pričom všetky uvedené alkylskupiny obsahujú 1 až 6 atómov uhlíka a heterocyklické skupiny obsahujú 1 až 2 heteroatómy.

9. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 8 všeobecného vzorca (I), v ktorých je heterocyklický kruh pripojený k benzotriazolu prostredníctvom kruhového atómu dusíka.

10. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 9 všeobecného vzorca (I), v ktorých heterocyklický kruh obsahuje jeden atóm dusíka a jeden iný heteroatóm zvolený zo súboru zahrnujúceho dusík, síru a kyslík.

11. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 8 všeobecného vzorca (I), v ktorých je aspoň jeden neuhlíkový kruhový člen substituovaný alkylskupinou s 1 až 6 atómami uhlíka.

12. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 1 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík; R^2 predstavuje chlór, fluór alebo trifluóralkylskupinu; R^3 predstavuje vodík; R^4 predstavuje vodík; R^5 predstavuje halogén; R^6 predstavuje halogénalkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík alebo skupinu C-halogén, pričom všetky uvedené alkylskupiny obsahujú 1 až 6 atómov uhlíka.

13. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 1 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík; R^2 predstavuje nitroskupinu; R^3 predstavuje vodík; R^4 predstavuje vodík; R^5 predstavuje chlór; R^6 predstavuje trifluóralkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje skupinu CCl.

14. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 1 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík; R^2 predstavuje vodík alebo fluór; R^3 predstavuje skupinu vzorca $OCH(CH_3)C-OCH_3$; R^4 predstavuje vodík; R^5 pred-

stavuje chlór; R^6 predstavuje trifluóralkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík.

15. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 1 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík; R^2 predstavuje fluór; R^3 predstavuje etoxyskupinu; R^4 predstavuje vodík; R^5 predstavuje chlór; R^6 predstavuje trif-

luóralkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík.

16. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 1 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík; R^2 predstavuje chlór; R^3 predstavuje dimetylaminoskupinu; R^4 predstavuje vodík; R^5 predstavuje chlór; R^6 predstavuje trifluóralkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík.

17. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 1 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík; R^2 predstavuje fluór alebo chlór; R^3 predstavuje skupinu vzorca $SCH(CH_3)C(=O)OC_2H_5$ alebo $SCH(CH_3)C(=O)CH_3$; R^4 pred-

stavuje vodík; R^5 predstavuje chlór; R^6 predstavuje trifluóralkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík.

18. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 1 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík; R^2 predstavuje chlór; R^3 predstavuje skupinu vzorca NCH_2CO_2H ; R^4 predstavuje vodík; R^5 predstavuje chlór;

CH_3
 R^6 predstavuje trifluóralkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík.

19. Substituované N-benzotriazoly podľa nároku 1 všeobecného vzorca (I), kde R^1 predstavuje vodík; R^2 predstavuje chlór; R^3 predstavuje skupinu vzorca $CH-C(=O)OCH_3$; R^4 predstavuje vodík; R^5 predstavuje chlór;

CN
 R^6 predstavuje trifluóralkylskupinu; R^7 predstavuje vodík a X predstavuje dusík.

20. Herbicídny prostriedok, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že obsahuje herbicídne účinné množstvo substituovaného N-benzotriazolu podľa niektorého z nárokov 1 až 19 alebo jeho poľnohospodársky vhodnej soli a poľnohospodársky vhodné riedidlo alebo nosič.

21. Spôsob potlačania nežiaducej vegetácie za prítomnosti plodiny, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa na túto vegetáciu alebo na miesto jej rastu aplikuje herbicídne účinné množstvo substituovaného N-benzotriazolu podľa niektorého z nárokov 1 až 19 alebo jeho poľnohospodársky vhodnej soli.

Koniec dokumentu