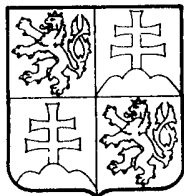


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00384-91.T

(13) A3

(22) 14.02.91

(32) 20.02.90

(31) 90/489118

(33) US

(40) 17.12.91

5(51) C 07 C 63/06,  
63/08,  
C 07 D 239/28,  
253/065,  
A 01 N 37/10,  
43/54,  
43/66

(71) FMC CORPORATION, Philadelphia, Pennsylvania, US

(72) Murugesan Natesan, Lawrenceville, New Jersey, US  
Dixon John Albert, Newton, Pennsylvania, US  
Barnes Keith Douglas, Newton, Pennsylvania, US

(54) 6-aryl-2-substituované deriváty kyseliny  
benzoové, způsob jejich výroby, herbicidní  
prostředek a způsob hubení nežádoucích rostlin

(57) Řešení se týká 6-aryl-2-substituovaných derivátů kyseliny benzoové obecného vzorce I, kde A znamená atom kyslíku, síry nebo skupinu  $-N-R^2$ , v níž  $R^2$  znamená atom vodíku, alkyl,  $-C(O)-NH_2$  nebo  $-C(O)alkyl$ , B znamená  $-CH-$ ,  $-CR^4-$  nebo  $-N-$ , R a  $R^1$  znamenají nezávisle na sobě alkyl, alkoxy, halogenalkoxy, atom halogenu nebo alkylaminoskupinu a  $R^4$  znamená atom vodíku, alkyl, fenyl, nitroskupinu, kyanoskupinu, aminoskupinu, alkoxykarbonyl nebo atom halogenu, přičemž další substituenty sloučeniny obecného vzorce I jsou vysvětleny v popisu. Způsob výroby sloučeniny obecného vzorce I spočívá v tom, že se sloučenina obecného vzorce IV

a) v případě, že T znamená formyl, oxiduje nebo

b) v případě, že T znamená kyanoskupinu, alkoxykarbonyl nebo aryloxykarbonyl, se tato sloučenina hydrolyzuje nebo

c) v případě, že T znamená di(alkoxy)methyl, tato sloučenina se hydrolyzuje s následnou oxidací, nebo

d) v případě, že T znamená methylkarbonyl, sloučenina se oxiduje při použití hypohalitu, nebo

e) v případě, že T je halogen, uvede se tato sloučenina do reakce s alkylolithiovým derivátem s následným zpracováním působením oxidu uhličitého a kyseliny.

Herbicidní prostředek spočívá v tom, že jako svou účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I ve směsi s vhodným nosičem. Způsob hubení nežádoucích rostlin, při kterém se na místo jejich růstu aplikuje účinné množství sloučeniny podle nároku 1.

0303  
25 VI  
ÚŘAD  
PRO VÝNÁLEHY  
A OBJEVY  
PŘIL.

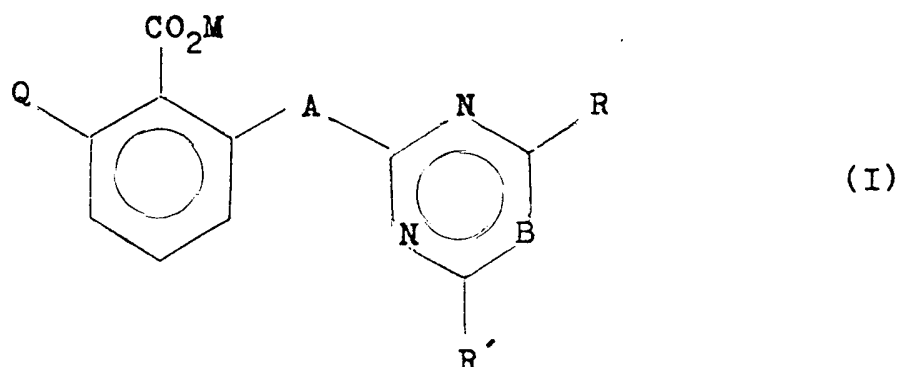
6-aryl-2-substituované deriváty kyseliny benzoové

# Oblast techniky

Vynález se týká 6-aryl-2-substituovaných derivátů kyseliny benzoové, způsobu jejich výroby a herbicidních prostředků, které tyto účinné látky obsahují.

## Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu jsou 6-aryl-2-substituované deriváty kyseliny benzoové obecného vzorce I



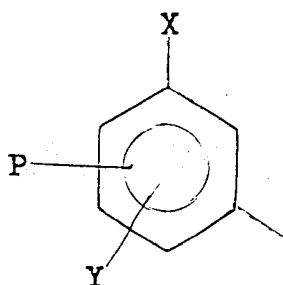
kde

A znamená atom kyslíku, síry, skupinu  $-N-R^2$ , kde  $R^2$  znamená atom vodíku, alkyl, například methyl nebo ethyl,  $-C(O)NH_2$  nebo  $-C(O)$ -alkyl, například  $-C(O)-CH_3$ ,

B znamená  $-CH-$ ,  $-CR^4-$  nebo  $-N-$ ,

R a  $R^1$  znamenají nezávisle na sobě alkyl, například methyl, alkoxy skupinu, například methoxy skupinu, halogen-alkoxy skupinu, například skupiny  $-OCHF_2$  nebo  $-OCH_2CH_2Cl$ , nebo alkylaminoskupinu, například  $-NHCH_3$  nebo  $-N(CH_3)_2$  nebo atom halogenu,

- $R^4$  znamená atom vodíku, alkyl, fenyl, nitroskupinu, kyanoskupinu, aminoskupinu, alkoxykarbonyl nebo atom halogenu,
- M znamená atom vodíku, alkyl, alkenyl, alkinyl, fenylalkyl, halogenalkyl, kyanoalkyl, alkylthioalkyl, dialkylaminoalkyl, alkylsulfonylalkyl, alkoxykarbonylalkyl, karboxyalkyl, di(alkoxykarbonyl)alkyl, dialkylaminokarbonylalkyl, dialkylidenaminoalkyl, alkylthioalkylidenamínoskupinu, amonnou skupinu, popřípadě substituovanou alkylovým nebo hydroxyalkylovým zbytkem, kation alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin nebo fenyl, popřípadě substituovaný nitroskupinou, atomem halogenu, alkylovým zbytkem, halogenalkylovým zbytkem nebo alkoxykupinou a
- Q znamená skupinu obecného vzorce II



(II)

kde X, Y a P znamenají nezávisle atom vodíku, halogenu, jako chloru a fluoru, nižší alkyl jako methyl, nižší alkoxykupinu, jako methoxykupinu, kyanoskupinu, nitroskupinu, aminoskupinu, nižší halogenalkyl, jako trifluormethyl nebo difluormethyl, nižší halogenalkoxykupinu, jako trifluormethoxykupinu nebo difluormethoxykupinu, nižší alkylthioskupinu, jako methylthioskupinu, nižší alkylsulfonyl, jako methylsulfonyl, alkylsulfonylamínoskupinu, alkylsulfonyloxykupinu,

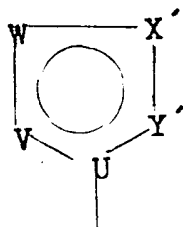
arylsulfonyloxyskupinu, di(arylsulfonyl)aminoskupinu, benzylaminoskupinu, alkylkarbonylaminoskupinu, aminokarbonylaminoskupinu, alkoxykarbonyl, alkylkarbonyloxyskupinu, alkylsulfonylaminoskupinu, fenylsulfonylaminoskupinu a soli těchto skupin s kyselinami, nižší alkenyl, jako vinyl nebo methylvinyl, nižší alkynyl, jako ethynyl nebo propargyl, nižší alkenyloxyskupinu, jako 2-propenyl nebo nižší alkynyloxykupinu, jako propargyloxyskupinu, nebo tvoří

X a Y

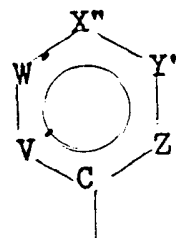
společně alkýlendioxyheterocyklický kruh o 1 až 3 atomech uhlíku, například benzodioxolový kruh, nebo

Q

znamená atomický heterocyklický kruh o 5 nebo 6 atomech v kruhu ze skupiny thiofen, furan, pyrrol, pyrazol, isoxazol, isothiazol, imidazol, oxazol, thiazol, oxadiazol, thiadiazol, triazol, tetrazol, pyridin, pyrimidin, pyrazin, pyridazin a triazin se vzorci A nebo B



nebo



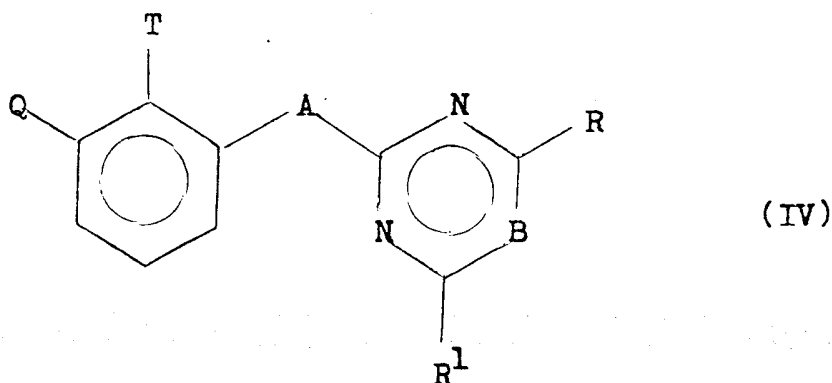
(A)

(B)

kde  $X'$ ,  $Y'$ ,  $W$ ,  $V$ ,  $U$ ,  $X''$ ,  $Y''$ ,  $W'$ ,  $V'$  a  $Z$  znamenají nezávisle na sobě atom dusíku, kyslíku, síry, skupiny  $-CH-$  nebo  $-CR^3$ , kde  $R^3$  znamená atom halogenu, jako chloru nebo bromu, nižší alkyl, jako methyl nebo isopropyl, nižší alkoxy skupinu, jako methoxy skupinu nebo nižší halogenalkoxy skupinu, jako difluormethoxy skupinu.

Často je výhodné, aby alkyl, alkinyl nebo alkenyl včetně uhlovodíkového řetězce alkoxy skupiny byl nižší alkyl o nejvýše 6 atomech uhlíku, s výhodou o 1 až 3 atomech uhlíku.

Sloučeniny obecného vzorce I je možno připravit při použití sloučenin obecného vzorce IV



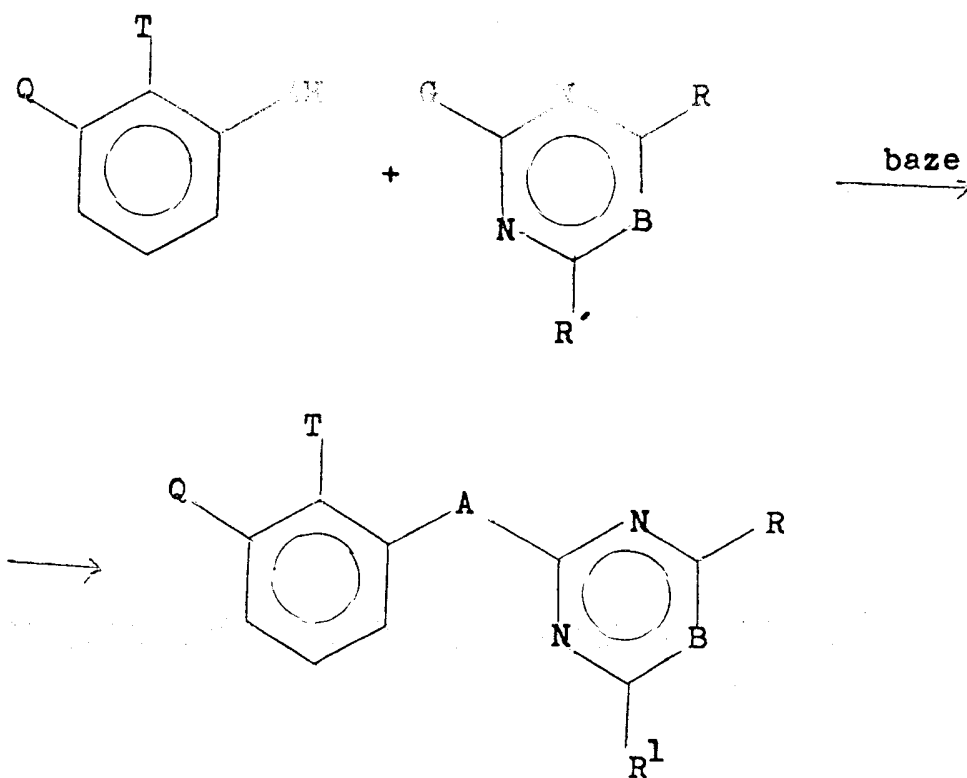
kde  $A$ ,  $B$ ,  $Q$ ,  $R$  a  $R^1$  mají význam, uvedený ve vzorci I a

$T$  znamená prekursor nebo derivát kyseliny, jako formyl, kyanoskupinu, methylkarbonyl, dialkoxymethyl, alkoxykarbonyl, aryloxykarbonyl, alkyl nebo atom halogenu.

V závislosti na významu symbolu  $T$  je možno sloučeniny obecného vzorce I z těchto látek získat oxidací formylové skupiny, hydrolýzou kyanoskupiny, aryloxykarbonylové skupiny nebo alkoxykarbonylové skupiny, hydrolýzou dialkoxymethylsubstituentu za vzniku aldehydu, který se pak oxiduje na kyselinu, oxidací methylkarbonylového substituentu při použití hypohalitu nebo náhradou atomu

halogenu při použití alkyllithia s následným působením oxidu uhličitého a kyseliny.

Sloučeniny obecného vzorce IV, v němž T znamená formyl, kyanoskupinu, methylkarbonyl, dialkoxymethyl, alkoxykarbonyl, aryloxykarbonyl,  $-C(O)OH$ ,  $-C(O)OM$  nebo atom halogenu je možno připravit následující reakcí:



kde G je snadno odštěpitelná skupina, například atom chlo-ru nebo methylsulfonylová skupina.

K provádění reakce je možno užít různé baze včetně uhličitanů, hydridů a hydroxidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, nebo nižší dialkylaminy. Speci-  
fickými příklady jsou uhličitan a hydroxid sodný, drasel-  
ný, lithný nebo vápenatý, hydridy sodíku, lithia a draslí-  
ku a diisopropylamidy lithia, sodíku nebo hořčíku.

Sloučeniny obecného vzorce I, obsahující kyslíkový můstek je možno připravit také reakcí o-fluorbenzaldehydu, popřípadě substituovaného s hydroxidem draselným za vzniku odpovídajícího, popřípadě substituovaného salicylaldehydu. Případný substituent se s výhodou nachází v poloze 6, takže výhodným produktem svrchu uvedené reakce je salicylaldehyd, popřípadě substituovaný v poloze 6. Tato látka se pak uvede do reakce s anorganickou bází, například uhličitánem draselným nebo hydridem sodíku a příslušně substituovanou heterocyklickou sloučeninou se snadno odštěpitelnou skupinou v poloze 2 heterocyklického kruhu, například atomem chloru nebo methylsulfonylovou skupinou, jde tedy například o 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin nebo 2-chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin, čímž se získá odpovídající benzaldehyd, například 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)benzaldehyd nebo 2-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yloxy)benzaldehyd, popřípadě substituované v poloze 6. Tento benzaldehyd se pak oxiduje za vzniku odpovídající kyseliny benzoové.

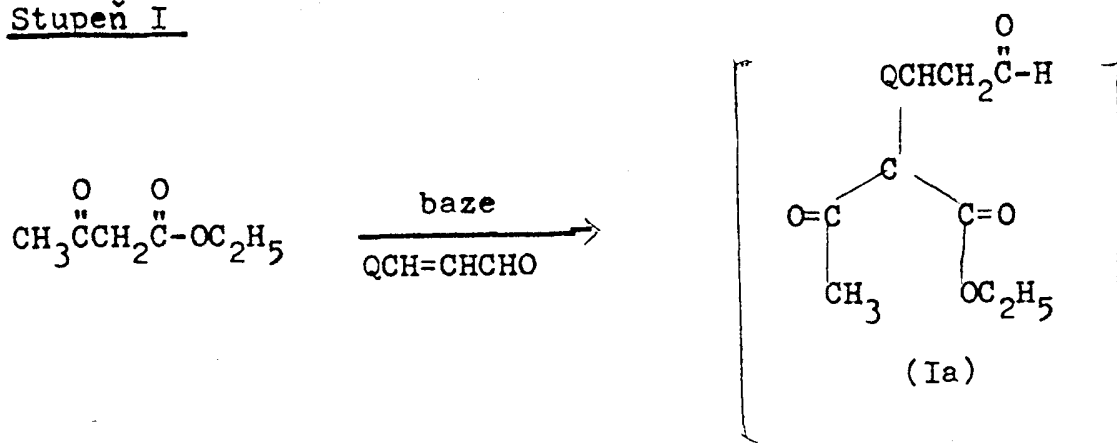
Sloučeniny obecného vzorce I s kyslíkovým nebo dusíkovým můstkem je možno připravit reakcí benzyl-6-substituovaného salicylátu nebo anthranilátu s hydridem sodíku a příslušně substituovanou heterocyklickou sloučeninou, například 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinem, čímž se získá odpovídající benzoát, například benzyl-6-substituovaný 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)benzoát nebo 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylamino)benzoát. Tento benzoát se převede hydrogenolýzou za přítomnosti paladia na aktivním uhlí na výslednou kyselinu benzovou, například 6-substituovanou kyselinu 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)benzoovou nebo 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylamino)benzoovou.

Sloučeniny obecného vzorce I s můstkem, který je tvořen sírou, je možno připravit reakcí hydrochloridu kyseliny anthranilové, popřípadě substituovaného v poloze 6 s kyselinou fluorboritou a dusitanem sodným za vzniku

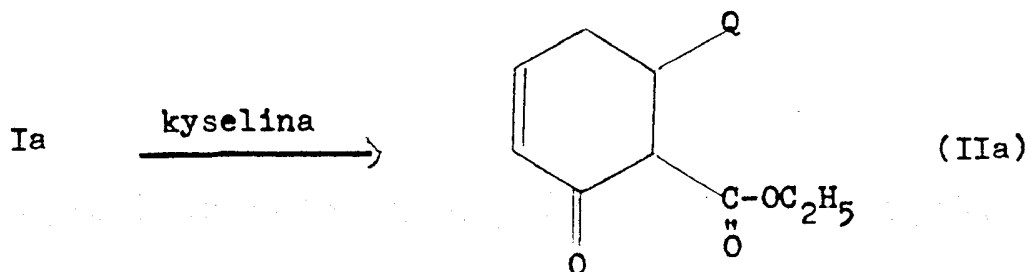
odpovídající diazoniové soli, 2-karboxy-3-(případný substituent)-benzendiazoniumtetrafluorboritanu. Tato diazoniová sůl se uvede do reakce s draselnou solí kyseliny ethylxanthenové za vzniku odpovídající kyseliny 2-(ethoxythiokarbonylthio)benzoové, popřípadě substituované v poloze 6. Benzoová kyselina se pak hydrolyzuje, čímž se získá kyselina 2-merkaptobenzoová, popřípadě substituovaná v poloze 6, která se pak uvede do reakce s hydridem sodíku a příslušně substituovanou heterocyklickou sloučeninou, například 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinem za vzniku odpovídající kyseliny benzoové obecného vzorce I, například kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylthio)benzoové, popřípadě substituované v poloze 6.

Sloučeniny obecného vzorce I, v němž Q znamená alkyl nebo fenyl, popřípadě substituovaný je možno připravit také při použití 2-ethoxykarbonyl-3-(případný substituent)fenyl nebo alkyl cyklohexen-5-onu jako meziprojektu (dále uvedený meziprojekt IIa), produkt byl popsán v publikaci F. M. Hauser a další, Synthesis, 10, 814 (1980). Získání meziprojektu IIa je popsáno v následujícím schématu:

#### Stupeň I



## Stupeň II



Meziprodukt vzorce IIa je možno připravit tak, že se uvede do reakce ethylacetoacetát s propenolem, s to alkylpropenolem nebo fenylpropenolem, popřípadě substituovaným v poloze 3 za přítomnosti base jako alkoxidu sodíku, například ethoxidu sodíku za vzniku odpovídajícího ketoaldehydu, jako meziprojektu Iā, který se pak cyklizuje na odpovídající cyklohexenonový meziprojekt IIa reakcí, která je katalyzována kyselinou.

V případě sloučenin, které obsahují kyslíkový můstek se meziprojekt vzorce IIa oxiduje na odpovídající ethylsalicylát, například ethyl-6-(fenyl nebo alkyl, popřípadě substituovaný) salicylát, který se pak hydrolyzuje v alkalickém prostředí na odpovídající salicylovou kyselinu, která se pak uvede do reakce s hydridem sodíku a příslušně substituovanou heterocyklickou sloučeninou, například 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinem za vzniku odpovídajícího derivátu kyseliny benzoové obecného vzorce I, například 6-(fenyl nebo alkyl, popřípadě substituovaný)benzoové kyseliny.

Při výrobě sloučeniny s můstkem, tvořeným atomem síry nebo aminoskupinou se cyklohexenon vzorce IIa uvede do reakce se sirníkem fosforečným nebo s amoniakem za vzniku odpovídajícího thioketoesteru nebo iminoesteru, získá se například 2-ethoxykarbonyl-3-(fenyl nebo alkyl,

popřípadě substituovaný)cyklohex-5-enthion nebo 2-ethoxy-karbonyl-3-(fenyl nebo alkyl, popřípadě substituovaný)-cyklohexenimin. Thioketoester nebo iminoester se pak uvede do reakce s oxidačním činidlem, například 2,3-dichlor-5,6-dikyan-1,4-benzochinonem za vzniku odpovídajícího benzoátu nebo anthranilátu, například ethyl-2-merkpto-6-fenylbenzoátu nebo ethyl-6-fenylanthranilátu. Tento benzoát nebo anthranilát se pak uvede do reakce s hydroxidem draselným za přítomnosti 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyklooktadekanu, čímž se získá odpovídající derivát kyseliny benzoové obecného vzorce I, například kyselina 2-merkpto-6-(fenyl nebo alkyl, popřípadě substituovaný)benzoová nebo kyselina 6-(fenyl nebo alkyl, popřípadě substituovaný)-anthranilová.

Získané kyseliny 6-fenylbenzoové, například kyselinu 6-fenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)benzoovou je možno esterifikovat reakcí kyseliny s obsahem atomů halogenu za alkalických podmínek v příslušném rozpouštědle, například směsi triethylaminu a acetonitrilu nebo hydrogenuhličitanu sodného a dimethylformamidu.

Ester kyseliny benzoové je také možno získat reakcí benzoylhalogenidu s alkoholem nebo fenolem.

Kyselinu benzoovou je možno uvést do reakce s alkylhalogenmravenčanem, jako methylchlormravenčanem za přítomnosti baze, čímž se získá jako meziprodukt směsný anhydrid. Tento anhydrid se pak uvede do reakce s alkoholem nebo fenolem za vzniku esteru.

Je také možno postupovat tak, že se kyselina 6-fenylbenzoová esterifikuje reakcí s alkoholem nebo fenolem, popřípadě substituovaným, například 4-nitrofenolem a dehydratačním činidlem, například 1,3-dicyklohexylkarbodiimidem nebo N,N'-karbonyldiimidazolem v příslušném rozpouštědle, například methylenchloridu.

Kyselinu 6-fenylbenzoovou je také možno esterifikovat například nižším alkylalkoholem při použití kyseliny jako katalyzátoru.

V oboru je známa ještě řada dalších postupů pro esterifikaci.

Alkylidenaminobenzoáty je možno získat způsobem podle příkladu 9 reakcí 4-nitrofenylbenzoátu s ketonoximem za přítomnosti base, například uhličitanu draselného.

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příklad 1

Způsob výroby kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoové (sloučenina 1)

Stupeň A Syntéza N-[(2-methoxyfenyl)methylen]benzenanimu jako meziproduktu

Míchaný roztok 20,0 g, 0,146 molu 2-methoxybenzaldehydu a 13,7 g, 0,146 molu anilinu se zahřívá ve 200 ml toluenu na teplotu varu pod zpětným chladičem a vznikající voda se zachycuje v Dean-Starkově přístroji. Teoretické množství vody se vyloučí přibližně v průběhu 4 hodin. Po této době se reakční směs odpaří za sníženého tlaku, vzniklý odparek se suší 4 hodiny za sníženého tlaku při teplotě 50 °C, čímž se získá 30 g N-[(2-methoxyfenyl)methylen]benzenaminu.

Stupeň B Syntéza bis(μ-acetát-O,O')bis[3-methoxy-2-[(fenylimino)methyl]fenyl-C,N]dipalladia jako meziproduktu

V atmosféře dusíku se 1 hodinu zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem za míchání směs 9,3 g, 0,044 molu N-[(2-methoxyfenyl)methylen]benzenaminu a 10,0 g, 0,044 molu octanu paladnatého ve 125 ml ledové kyseliny octové. Pak se reakční směs vlije do 400 ml směsi vody a ledové drti, čímž se vysráží pevná látka, která se odfiltruje a suší 8 hodin za sníženého tlaku při teplotě 50 °C, čímž se získá 15,3 g bis(μ-acetát-0,0')bis[3-methoxy-2-[(fenylimino)methyl]fenyl-C,N]diapaladia.

Stupeň C: Syntéza 2-methoxy-6-fenylbenzaldehydu jako meziproduktu

V atmosféře bezvodého dusíku se přidá 21,0 g, 0,08 molu trifenylfosfinu k míchané suspenzi 15,0 g, 0,02 molu produktu z předchozího stupně ve 200 ml toluenu. Po skončeném přidávání se reakční směs míchá 30 minut při teplotě místnosti. Po této době se přidá 26,6 ml, 0,08 molu fenylmagnesiumbromidu (3,0 M v diethyletheru) v průběhu 5 minut injekční stříkačkou. Po skončeném přidávání se reakční směs ještě 1 hodinu míchá a pak se přidá po kapkách 90 ml 6N vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Po skončeném přidávání se reakční směs ještě 1 hodinu míchá a pak se zfiltruje. Filtrát se zředí 200 ml diethyletheru a pak se promyje nasyceným vodným roztokem chloridu sodného. Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku a odparek se podrobí chromatografii na sloupci silikagelu. Sloupec se vymývá octanem a pak směsí heptanu a methylenchloridu v poměru 2 : 1. Příslušné frakce se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 1,4 g 2-methoxy-6-fenylbenzaldehydu.

Stupeň D: Syntéza 6-fenylsalicylaldehydu jako meziproduktu

Pod dusíkem se zchladí míchaný roztok 1,4 g, 0,0064 molu 2-methoxy-6-fenylbenzaldehydu ve 100 ml methylen-

chloridu na  $-78^{\circ}\text{C}$  a pak se přidá 9,6 ml, 0,0096 molu 1,0M roztoku tribromidu boru v methylenchloridu, pomocí injekční stříkačky. Po skončeném přidávání se reakční směs nechá zteplat na teplotu místnosti a při ní se pak míchá 18 hodin. Po této době se reakční směs zředí 100 ml methylenchloridu a promyje se 200 ml nasyceného vodného roztoku chloridu sodného. Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku na odparek, který se chromatografuje na sloupci silikagelu. Sloupec se vymývá při použití směsi heptanu a methylenchloridu v poměru 1 : 1. Frakce s obsahem produktu se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 0,6 g 6-fenylsallylaldehydu. NMR-spektrum bylo v souladu s předpokládanou strukturou produktu.

Stupeň E: Syntéza 4,6-dichlor-2-methylthiopyrimidinu jako meziproductu

V dusíkové atmosféře se zahřívá míchaný roztok 76,9 g, 0,49 molu 4,6-dihydroxy-2-methylthiopyrimidinu a 190 ml, 2,04 molu oxychlorid fosforečného 2 hodiny na teplotu  $95$  až  $100^{\circ}\text{C}$ . Po této době se reakční směs zchladí na  $5^{\circ}\text{C}$  a v průběhu 75 minut se po kapkách přidá 250 ml vody. Směs se zahřeje na  $10^{\circ}\text{C}$  a v průběhu 15 minut se přidá ještě 500 ml vody. Výsledný pevný podíl se odfiltruje a promyje 2 x 100 ml vody. Pak se pevný podíl vysuší, čímž se získá 84,7 g 4,6-dichlor-2-methylthiopyrimidinu s teplotou tání  $40,5$  až  $42,5^{\circ}\text{C}$ . Tato reakce se několikrát opakuje.

Stupeň F: Syntéza 4,6-dimethoxy-2-methylthiopyrimidinu jako meziproductu

Míchaný roztok 162,8 g, 0,832 molu 4,6-dichlor-2-methylthiopyrimidinu v 325 ml methanolu se zchladí na  $15^{\circ}\text{C}$  a po kapkách se přidá 419 ml, 1,83 molu metho-

xidu sodíků, jako 25% roztok v methanolu, takovou rychlostí, aby teplota reakční směsi nepřevýšila 20 °C. Po skončeném přidávání, což trvá přibližně 45 minut, se reakční směs nechá zteplat na teplotu místnosti a při ní se míchá 18 hodin. Po této době se reakční směs odpaří za sníženého tlaku a získaný odparek se rozpustí v 850 ml ethylacetátu. Roztok se promyje 1 x 500 ml a pak 2 x 200 ml vody a pak 200 ml nasyceného vodného roztoku chloridu sodného. Voda, užitá k promytí se slije a extrahuje 350 ml ethylacetátu. Extrakt se promyje 150 ml nasyceného vodného roztoku chloridu sodného. Ethylacetátové vrstvy a extrakty se spojí a vysuší síranem hořečnatým. Směs se zfiltruje a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 155,0 g 4,6-dimethoxy-2-methylthiopyrimidinu, který stáním tuhne na pevnou látku s teplotou tání 50 až 52 °C.

Stupeň G: Syntéza 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu jako meziproduktu

Míchaný roztok 143,6 g, 0,772 molu 4,6-dimethoxy-2-methylthiopyrimidinu ve 460 ml tetrahydrofuranu se zchladí na 10 až 15 °C a pak se přidá zakalený roztok 525,0 g, 0,849 molu 80% kyseliny monoperoxifthalové ve formě hexahydrátu hořečnaté soli v 600 ml methanolu tak rychle, aby teplota reakční směsi byla udržována pod 15 °C. Po skončeném přidávání, které trvá 1 hodinu se reakční směs zchladí a po kapkách se přidá 500 ml 1M vodného roztoku siřičitanu sodného k rozložení přebytku peroxidů v reakční směsi. Po skončeném přidávání se reakční směs ještě 15 minut míchá, pak se odpaří za sníženého tlaku a odparek se míchá ve směsi 2500 ml ethylacetátu a 1500 ml vody. Vrstvy se oddělí a vodná vrstva se extrahuje 450 ml ethylacetátu. Ethylacetátové vrstvy se spojí a promyjí se 500 ml vody, 2 x 350 ml 20% vodného uhličitanu draselného, pak 2 x 350 ml vody a nakonec 300 ml nasyceného vodného roztoku chloridu sodného. Organická vrstva

se vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 123,3 g, 4,5-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu s teplotou tání 126 až 127,5 °C.

Stupeň H: Syntéza 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzaldehydu jako meziproductu

V atmosféře dusíku se zahřívá míchaný roztok 0,53 g, 0,0029 molu, 6-fenylsalicylaldehydu, připraveného ve stupních A až D, 0,62 g, 0,0029 molu 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu, připraveného ve stupních E a G a 0,36 g, 0,0029 molu uhličitanu draselného v 15 ml dimethylformamidu 4 hodiny na teplotu 85 °C. Po této době se reakční směs vlije do 100 ml vody a extrahuje 50 ml ethylacetátu. Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku na pryžovitou hmotu, která se nechá krystalizovat ze směsi tetrachlormethanu a petroletheru, čímž se získá 0,75 g 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzaldehydu.

Stupeň I: Syntéza kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoové (sloučenina 1)

K míchanému roztoku 0,55 g, 0,0016 molu 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzaldehydu v 15 ml acetonu se přidá roztok 0,26 g, 0,0016 molu manganistanu draselného a 0,22 g, 0,0016 molu fosforečnanu sodného ve formě heptahydrátu v 10 ml vody. Po skončeném přidávání se reakční směs míchá 6 hodin. Pak se přidá 1 ml nasyceného vodného roztoku thiosíranu sodného a směs se zfiltruje přes vrstvu infuzoriové hlínky. Filtrace se opakuje a filtrát se pak odpaří za sníženého tlaku k odstranění acetonu. Koncentrát se zředí 50 ml vody a pak se extrahuje 2 x 50 ml ethylacetátu. Vodná vrstva se okyslí na pH 3, přidáním 10% vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové a

pak se znovu extrahují 3 x 75 ml ethylacetátu. Extrakty se slíjí a odpaří za sníženého tlaku na odparek, který se nechá krystalizovat ze směsi tetrachlormethanu a petrol-etheru, čímž se ve dvou podílech získá 0,43 g, kyseliny 2-(4,6-dimethoxyprimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoové, což je sloučenina 1 z tabulky 1. NMR-spektrum bylo v souladu s předpokládanou strukturou.

## Příklad 2

Syntéza 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(thien-2-yl)-benzoové kyseliny (sloučenina 1a)

Stupeň A: Syntéza (thien-2-yl)magnesiumbromidu jako meziprojektu

V atmosféře dusíku se vloží několik ml bezvodého diethyletheru do reakční nádoby, v níž je uloženo 1,8 g, 0,072 molu hořčičkových hoblin. Pak se do reakční nádoby přidá několik ml roztoku, obsahujícího 11,7 g, 0,072 molu 2-bromthiofenu v 50 ml bezvodého diethyletheru. Pak se přidá ještě krystalek jodu k zahájení tvorby Grignardova reakčního činidla. Po zahájení reakce se po kapkách přidá zbytek 2-bromthiofenového roztoku za stálého míchání takovou rychlostí, aby vznikl mírný var pod zpětným chladičem. Po skončeném přidávání se reakční směs dále vaří pod zpětným chladičem ještě 55 minut. Takto připravený etherový roztok (thien-2-yl)magnesiumbromidu se užije jako takový bez izolace výsledné látky.

Stupeň B: Syntéza 2-methoxy-6-(thien-2-yl)benzaldehydu jako meziprojektu

V atmosféře dusíku se přibližně 1 hodinu míchá roztok 13,5 g, 0,018 molu bis( $\mu$ -acetát-0,0')bis[3-methoxy-2-[(fenylimino)methyl]fenyl-C,N]dipaladia, připraveného

podle příkladu 1, stupně A a B) a 18,9 g, 0,072 molu tri-fenylfosfinu ve 250 ml bezvodého toluenu, pak se v průběhu 10 minut pomocí injekční stříkačky přidá etherový roztok (thien-2-yl)magnesiumbromidu. Po skončeném přidávání se reakční směs míchá 18 hodin a pak se přidá 90 ml 6N roztoku kyseliny chlorovodíkové. Reakční směs se pak zfiltruje přes vrstvu infusoriové hlínky. Organická vrstva se oddělí a promyje nasyceným vodným roztokem chloridu sodného, pak se vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku a vzniklý odparek se podrobí chromatografii na sloupci silikagelu. Sloupec se vymývá 50% heptanem v methylenchloridu. Příslušné frakce se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 2,0 g 2-methoxy-6-(thien-2-yl)benzaldehydu. NMR-spektrum bylo v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň C: Syntéza 6-(thien-2-yl)salicylaldehydu jako  
meziproduktu

V atmosféře dusíku se zahřívá míchaný roztok 0,3 g, 0,001 molu 2-methoxy-6-(thien-2-yl)benzaldehydu a 0,3 g, 0,002 molu bezvodého jodidu lithného v 10 ml 2,4,6-trimethylpyridinu 20 minut na teplotu varu pod zpětným chladičem. Pak se podíl reakční směsi okyslí 6N kyselinou chlorovodíkovou a extrahuje se diethyletherem a extrakt se analyzuje plynovou chromatografií, která prokáže ukončení reakce. Pak se okyslí i zbytek reakční směsi 6N kyselinou chlorovodíkovou.

Druhá reakční směs, obsahující reakční produkt 1,7 g, 0,0078 molu 2-methoxy-6-(thien-2-yl)benzaldehydu a 1,7 g, 0,013 molu bezvodého jodidu lithného v 10 ml 2,4,6-trimethylpyridinu se rovněž okyslí 6N vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové. Obě okyselené reakční směsi se spojí, extrahují diethyletherem a pak ethylacetátem.

Extrakty se spojí, vysuší síranem hořečnatým a zfiltrují. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku na odparek, který se chromatografuje na sloupci silikagelu. Eluce se provádí 50% heptanem v methylenchloridu. Příslušné frakce se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 0,9 g, 6-(thien-2-yl)salicylaldehydu. NMR-spektrum bylo v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň D: Syntéza 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(thien-2-yl)benzaldehydu jako meziprojektu

V atmosféře dusíku se za míchání zahřívá roztok 0,7 g, 0,003 molu 6-(thien-2-yl)salicylaldehydu, 0,5 g, 0,004 molu uhličitanu draselného a 0,7 g, 0,003 molu 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu v 10 ml dimethylformamidu na 80 °C. Pak se reakční směs vlije do vody a nasyceného vodného roztoku chloridu sodného, načež se extrahuje dvěma podíly ethylacetátu. Extrakty se spojí, vysuší síranem hořečnatým a zfiltrují. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku a odparek se suší ve vysokém vakuu, čímž dojde k jeho ztuhnutí. Získaná pevná látka se rozetře s chladným petroletherem. Pevný podíl se odfiltruje, čímž se získá 0,9 g 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(thien-2-yl)benzaldehydu s teplotou tání 97,5 až 101 °C. NMR-spektrum bylo v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň E: Syntéza kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(thien-2-yl)benzoové (sloučenina Ia)

Míchaný roztok 0,12 g, 0,0004 molu 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(thien-2-yl)benzaldehydu v 1,2 ml acetonu se chladí v lázni s ledem a chloridem sodným a přidává se 1,5 ml směsi 0,3M vodného roztoku manganistanu draselného a 0,15M fosforečnanu sodného ve formě heptahydrátu. Po skončení přidávání se reakční směs míchá a současně 1 hodinu chladí v lázni s ledem a chloridem sodným. Pak se odebere vzorek, který se analyzuje chro-

matografií na tenké vrstvě, která prokáže, že reakce ještě není ukončena. Lázeň se odstraní a reakční směs se nechá zteplat na teplotu místnosti, při níž se míchá 4,75 hodin. Po této době se odstraní červené zbarvené směsi tak, že se opatrně po kapkách přidává nasycený vodný roztok thiosíranu sodného.

Ke druhé reakční směsi, obsahující 0,5 g, 0,002 molu 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-lyoxy)-6-(thien-2-yl)benzaldehydu a 5,4 ml směsi 0,3M vodného roztoku manganistanu draselného a 0,15M vodného roztoku fosforečnanu sodného ve formě heptahydrátu v 10 ml acetonu se rovněž přidá nasycený vodný roztok thiosíranu sodného.

Obě reakční směsi se spojí a směs se zfiltruje přes vrstvu infusoriové hlínky. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku k odstranění těkavého materiálu. Vodný koncentrát se promyje diethyletherem a pak se okyslí na pH 2 přidáním 6N vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Pak se směs extrahuje třemi podíly ethylacetátu. Extrakty se spojí, vysuší síranem hořečnatým a zfiltrují. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 0,6 g kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(thien-2-yl)benzoové s teplotou tání 139 - 140 °C, jde o sloučeninu Ia z tabulky Ia. NMR-spektrum bylo v souladu s předpokládanou strukturou.

### Příklad 3

Syntéza kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylthio)-6-fenylbenzoové

Stupeň A: Syntéza N-[(2-methylthiofenyl)methylen]benzen-aminu jako meziprojektu

Míchaný roztok 22,2 g, 0,146 molu 2-methylthio-benzaldehydu a 13,7 g, 0,146 molu anilinu se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem a vznikající voda se zachycuje v DeanStarkově přístroji. Po zachycení teoretického množství vody se reakční směs odpaří za sníženého tlaku na odparek, který se suší za sníženého tlaku při teplotě 50 °C, čímž se získá N-[(2-methylthiofenyl)methylen]benzenamin.

Stupeň B: Syntéza bis( $\mu$ -acetát-0,0')bis[3-methylthio-2-[(fenylimino)methyl]fenyl-C,N]dipaladia jako meziprojektu

Míchaná směs 10,0 g, 0,044 molu N-[(2-methylthiofenyl)methylen]benzenaminu a 10,0 g, 0,044 molu octanu paladnatého ve 125 ml ledové kyseliny octové se pod dusíkem 1 hodinu zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem. Po této době se směs vlije do směsi vody a ledové drti. Vysrážený podíl se oddělí a suší za sníženého tlaku při teplotě 50 °C, čímž se získá výsledný produkt.

Stupeň C: Syntéza 2-methylthio-6-fenylbenzaldehydu jako meziprojektu

V atmosféře bezvodého dusíku se přidá 21,0 g, 0,08 molu trifenylfosfinu k míchané suspenzi 15,7 g, 0,02 molu produktu z předchozího stupně ve 200 ml toluenu. Po skončeném přidávání se reakční směs míchá 30 minut při teplotě místnosti. Po této době se v průběhu 5 minut pomocí injekční stříkačky přidá 26,6 ml, 0,08 molu 3,0 M roztoku fenylmagnesiumbromidu v diethyletheru. Po skončeném přidávání se směs ještě 1 hodinu míchá a pak se po kapkách přidá 90 ml 6N vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Po skončeném přidávání se reakční směs ještě 1 hodinu míchá a pak se zfiltruje. Filtrát se zředí 200 ml diethyl-

etheru a pak se zfiltruje. Pak se filtrát promyje nasyceným vodným roztokem chloridu sodného. Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým, zfiltruje a filtrát se odpaří za sníženého tlaku na odparek, který se chromatografuje na silikagelu, sloupec se vymývá nejprve heptanem a pak směsí heptanu a methylenchloridu v poměru 2 : 1. Příslušné frakce se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 2-methylthio-6-fenylbenzaldehyd.

Stupeň D: Syntéza 2-merkapt-6-fenylbenzaldehydu jako meziprojektu

V atmosféře dusíku se míchá roztok 1,5 g, 0,0064 molu 2-methylthio-6-fenylbenzaldehydu v 10 ml, 2,4,5-trimethylpyridinu a současně se přidává 1,7 g, 0,128 molu jodidu lithného. Po skončeném přidávání se reakční směs zahřeje na 100 °C a při této teplotě se 3 hodiny míchá. Zchlazená směs se pak okyslí na pH2 přidáním koncentrované kyseliny chlorovodíkové a pak se extrahuje 2 x 150 ml methylenchloridu. Extrakty se spojí, vysuší síranem hořečnatým, zfiltrují a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 2-merkapt-6-fenylbenzaldehyd.

Stupeň E: Syntéza 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylthi)-6-fenylbenzaldehydu jako meziprojektu

V atmosféře dusíku se zahřívá za míchání roztok 0,57 g, 0,0029 molu 2-merkapt-6-fenylbenzaldehydu, připraveného ve stupních A - D, 0,62 g, 0,0029 molu 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu, připraveného ve stupních E - G v příkladu 1 a 0,36 g, 0,0029 molu uhličitany draselného v 15 ml dimethylformamidu 4 hodiny na teplotu 85 °C. Po této době se reakční směs vlije do 100 ml vody a pak se extrahuje 50 ml ethylacetátu. Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a pak se zfiltruje. Filtrát

se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylthio)-6-fenylbenzaldehyd.

**Stupeň F Syntéza kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylthio)-6-fenylbenzoové**

K míchanému roztoků 0,56 g, 0,0016 molu 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylthio)-6-fenylbenzaldehydu v 15 ml acetonu se přidá roztok 0,26 g, 0,0016 molu manganistanu draselného a 0,22 g, 0,0016 molu fosforečnanu sodného ve formě heptahydrátu v 10 ml vody. Po skončeném přidávání se reakční směs 6 hodin míchá, pak se přidá 1 ml vodného roztoku nasyceného thiosíranem sodným a směs se zfiltruje přes vrstvu infusoriové hlínky. Filtrát se ještě jednou zfiltruje a pak se odpaří za sníženého tlaku k odstranění acetonu. Koncentrát se zředí 50 ml vody a pak se extrahuje 2 x 50 ml ethylacetátu. Vodná vrstva se okyslí na pH 3 při použití 10% vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové a pak se znovu extrahuje 3 x 75 ml ethylacetátu. Extrakty se slíjí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá kyselina 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylthio)-6-fenylbenzoové.

**Příklad 4**

**Syntéza kyseliny 6-fenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)benzoové**

**Stupeň A: Syntéza 2-ethoxykarbonyl-3-fenylcyklohex-5-enonu jako meziprojektu**

V dusíkové atmosféře se uvede do reakce 0,1 g, 0,004 molu kovového sodíku se 40 ml ethanolu. Roztok se míchá a přidává se 13,0 g, 0,100 molů ethylacetoacetátu. Reakční směs se zchladí na ledové lázni a v průběhu 10 minut se po kapkách přidá roztok 13,2 g, 0,100 molů aldehydu kyseliny trans-skořicové v 10 ml ethanolu. Po skonče-

ní přidávání se reakční směs nechá zteplat na teplotu místnosti a při této teplotě se míchá ještě 18 hodin. Pak se směs nasytí plyným chlorovodíkem a nechá se stát 65 hodin. Pak se směs odpaří za sníženého tlaku, čímž se ve výtěžku 100 % získá 24,4 g 2-ethoxykarbonyl-3-fenylcyklohex-5-enonu.

Reakce se opakuje, přičemž se kovový sodík nahradí sodnou solí ethylacetoacetátu. Uvede se tedy do reakce 12,6 g, 0,097 molu ethylacetoacetátu, 0,5 g, 0,003 molu sodné soli ethylacetoacetátu a 13,2 g, 0,100 molu aldehydu kyseliny trans-skořicové v 50 ml ethanolu. Ve výtěžku 100 % se opět získá 24,4 g 2-ethoxykarbonyl-3-fenylcyklohex-5-enonu.

Stupeň B: Syntéza ethyl-6-fenylsalicylátu jako meziprojektu

V dusíkové atmosféře se zchladí za míchání roztok 24,4 g, 0,100 molu surového 2-ethoxykarbonyl-3-fenylcyklohex-5-enonu v 50 ml tetrachlormethanu na ledové lázni a pak se po kapkách přidá roztok 16,1 g, 0,100 molu bromu v 50 ml kyseliny octové. Po skončeném přidávání se reakční směs 30 minut míchá na ledové lázni, načež se zahřeje na teplotu varu pod zpětným chladičem a při této teplotě se míchá 21 hodin. Pak se reakční směs zchladí a míchá s 80 ml methylenchloridu a 80 ml vody. Vrstvy se oddělí a organická vrstva se promyje dvěma podíly vody a jedním podílem nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Organická vrstva se vysuší síranem sodným a síranem hořečnatým a pak se zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku na odparek, který se chromatografuje na sloupci silikagelu. Jako eluční činidlo se užije směs heptanu a methylenchloridu v poměru 2 : 1. Příslušné frakce se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 7,1 g ethyl-6-fenylsalicylátu. NMR-spektrum bylo v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň C: Syntéza kyseliny 6-fenylsalicylové jako  
meziproduktu

K míchanému roztoku 3,3 g, 0,014 molu ethyl-6-fenylslicylátu ve 30 ml ethanolu se přidá katalytické množství 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyklooktadekanu. Pak se přidá ještě roztok 2,0 g, 0,030 molu 85% hydroxidu draselného v 15 ml vody. Po skončeném přidávání se reakční směs zahřeje na teplotu varu pod zpětným chladičem a při ní se míchá 4 hodiny. Pak se reakční směs nechá zchladnout na teplotu místnosti a při této teplotě se nechá stát 18 hodin. Pak se směs znovu zahřeje na teplotu varu pod zpětným chladičem a při této teplotě se míchá 4 hodiny. Chromatografií na tenké vrstvě je pak možno prokázat, že reakce ještě není ukončena. K reakční směsi se přidá ještě 0,3 g, 85% hydroxidu draselného a pak se směs zahřívá ještě 3 hodiny na teplotu varu pod zpětným chladičem. Pak se reakční směs zchladí a těkavé složky se odstraní za sníženého tlaku. Vodný koncentrát se promyje dvěma podíly diethyletheru, diethyletherové extrakty se znovu promyjí vodou, voda, užitá k promývání a vodný koncentrát se spojí a okyslí na pH 1 koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Pak se směs extrahuje třemi podíly ethylacetátu. Ethylacetátové extrakty se spojí, vysuší síranem hořečnatým a zfiltrují. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku na odparek, který se rozpustí v horkém ethanolu a roztok se odbarví aktivním uhlím. Směs se zfiltruje přes infusoriovou hlinku a filtrát se odpaří za sníženého tlaku na odparek. Tento odparek se nechá překrystalovat z diethyletheru a hexanu, čímž se získá kyselina 6-fenylsalicylová s teplotou tání 143 až 146 °C. Filtrát po krystalizaci se odpaří za sníženého tlaku na pevnou látku, která se spojí s dříve získanou kyselinou 6-fenylsalicylovou, čímž se získá celkem 2,8 g této kyseliny s teplotou tání 143 až 146 °C.

Stupeň D: Syntéza kyseliny 6-fenyl-2-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yloxy)benzoové

V atmosféře dusíku se chladí za míchání směs 0,25 g, 0,0052 molu 50 až 60% hydridu sodíku v minerálním oleji v 60 ml tetrahydrofuranu na ledové lázni a současně se přidává 0,54 g, 0,0025 molu kyseliny 6-fenylsalicylové. Reakční směs se 5 minut míchá a pak se přidá 0,55 g, 0,0025 molu 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu. Po skončeném přidávání se ledová lázeň odstraní a reakční směs se míchá ještě 50 minut. Chromatografie na tenké vrstvě v této době prokazuje, že reakce proběhla z více než 90 %.

Pak se reakční směs smísí s další reakční směsí, která obsahuje reakční produkt po reakci 1,73 g, 0,0079 molu kyseliny 6-fenylsalicylové, 1,70 g, 0,0079 molu 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu a 0,78 g, 0,016 molu 50 až 60% hydridu sodíku v minerálním oleji ve 120 ml tetrahydrofuranu. Směs se rozpustí ve vodě a roztok se promyje diethyletherem. Vodná vrstva se okyslí na pH 2 1N vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové. Směs se extrahuje třemi podíly ethylacetátu, extrakty se spojí, vysuší síranem hořečnatým a zfiltrují. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku na pěnovitý odparek, který se rozpustí v diethyletheru a roztok se extrahuje dvěma podíly nasyceného vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Extrakty se spojí, okyslí na pH 2 6N vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové a směs se extrahuje třemi podíly ethylacetátu. Extrakty se spojí, vysuší síranem hořečnatým a zfiltrují. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku na odparek, který se nechá překrystalovat ze směsi methylenchloridu a hexanu, čímž se získá 1,74 g kyseliny 6-fenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)benzoové. NMR-spektrum této látky bylo v souladu s předpokládanou strukturou.

### Příklad 5

Syntéza kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(4-nitrofenyl)benzoové (sloučenina 27)

Stupeň A: Syntéza 2-ethoxykarbonyl-3-(4-nitrofenyl)-cyklo-5-enonu jako meziprojektu

Míchaný roztok 6,8 g, 0,052 molu ethylacetoacetátu a 0,24 g, 0,002 molu sodné soli ethylacetoacetátu v malém množství ethanolu se zchladí na ledové lázni a v průběhu 20 minut se přidá suspenze 9,5 g, 0,054 molu aldehydu kyseliny 4-nitroskořicové ve 100 ml ethanolu. Po skončeném přidávání se reakční směs nechá zteplat na teplotu místnosti a pak se míchá při této teplotě 18 hodin v dusíkové atmosféře. Pak se reakční směs za míchání zchladí na ledové lázni a nasytí plynným chlorovodíkem. Pak se nechá směs zteplat na teplotu místnosti a při této teplotě se nechá stát 60 hodin. Pak se směs odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 15,5 g 2-ethoxykarbonyl-3-(4-nitrofenyl)cyklohex-5-enonu. Produkt se užije bez dalšího čištění.

Stupeň B: Syntéza ethyl-6-(4-nitrofenyl)salicylátu jako meziprojektu

Míchaný roztok 15,5 g, 0,054 molu 2-ethoxykarbonyl-3-(4-nitrofenyl)cyklohex-5-enonu ve 40 ml tetrachlormethanu se zchladí na ledové lázni a najednou se přidá roztok 2,8 ml, 0,054 molu bromu ve 40 ml kyseliny octové. Po skončeném přidávání se reakční směs chladí ještě 40 minut a pak se zahřeje na teplotu varu pod zpětným chladičem a při této teplotě se míchá 18 hodin. Po této době se reakční směs zchladí na teplotu místnosti, přidá se 45 ml vody, ještě 45 ml tetrachlormethanu a 45 ml methylenchloridu. Organická vrstva se oddělí, promyje se dvěma podíly vody a jedním podílem nasyceného vodného roztoku hydrogenuhli-

čitanu sodného. Pak se směs zfiltruje a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 16,4 g ethyl-6-(4-nitrofenyl)salicylátu.

Poznámka: Stupně A a B tohoto příkladu byly prováděny způsobem podle Heusera a Poganyho.

Stupeň C: Syntéza kyseliny 6-(4-nitrofenyl)salicylové jako meziproduktu

K teplému míchanému roztoku 6,9 g, 0,029 molu ethyl-6-(4-nitrofenyl)salicylátu ve 100 ml ethanolu se přidá roztok 4,8 g, 0,072 molu 85% hydroxidu draselného v 50 ml vody. Po skončeném přidávání se reakční směs zahřeje na teplotu varu pod zpětným chladičem a při této teplotě se míchá přibližně 16 hodin. Po této době se ethanol odstraní za sníženého tlaku. Vodný koncentrát se promyje diethyletherem a pak okyslí na pH 1 přidáním 6N vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Směs se extrahuje jedním podílem ethylacetátu. Oddělení vodné a organické vrstvy bylo neúplné. Směs se nechala projít vrstvou infusoriové hlínky, čímž bylo dosaženo oddělení obou vrstev. Organická vrstva byla odložena a vodná vrstva byla extrahována ještě dvěma podíly ethylacetátu. Extrakty byly slity, vysušeny síranem hořečnatým a směs byla zfiltrována. Filtrát byl odpařen za sníženého tlaku na pevný odparek, který byl překrystalován ze směsi diethyletheru a pentanu, čímž bylo získáno 4,2 g kyseliny 6-(4-nitrofenyl)salicylové s teplotou tání 205 až 208 °C. NMR-spektrum bylo v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň D: Syntéza kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(4-nitrofenyl)benzoové (sloučenina 27)

V dusíkové atmosféře se míchá suspenze 1,4 g, 0,028 molu 60% hydridu sodíku v minerálním oleji ve 200 ml THF

a současně se přidává 3,7 g, 0,014 molu kyseliny 6-(4-nitrofenyl)salicylové v THF. Po skončeném přidávání se reakční směs 5 minut míchá, pak se zchladí v lázni s vodou a ledovou drtí a přidá se roztok 3,2 g, 0,015 molu 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu, připraveného podle příkladu 1, stupně E až G v 5 ml tetrahydrofuranu. Po skončeném přidávání se reakční směs nechá pomalu zteplát na teplotu místnosti a pak se 18 hodin míchá. Chromatografie na tenké vrstvě prokáže ještě malé množství kyseliny salicylové jako meziprojektu. Přidá se ještě 0,25 g, 0,001 molu 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu a pak 15 ml tetrahydrofuranu. Pak se reakční směs zahřeje na 35 °C a při této teplotě se 2 hodiny míchá. Po této době prokazuje chromatografie na tenké vrstvě stále ještě přítomnost kyseliny salicylové jako meziprojektu. Přidá se katalytické množství 1,4,7,10,13-pentaoxacyklopentadekanu (15-crown-5) a směs se zahřívá ještě 3 hodiny na 35 °C. Po této době se reakční směs odpaří za sníženého tlaku, odparek se rozpustí ve vodě a roztok se promyje dvěma podíly ethylacetátu. Vodná vrstva se okyselí na pH 1 koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a směs se extrahuje dvěma podíly ethylacetátu. Extrakty se spojí, vysuší síranem hořečnatým a zfiltrují. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku na pevný odparek, který se rozetře s ethanolem a promyje se pentanem. Stále ještě nečistá pevná látka se pak nechá překrystalovat z ethanolu, čímž se získá 1,5 g kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(4-nitrofenyl)benzoové s teplotou tání 150,5 °C. NMR-spektrum této látky bylo v souladu s předpokládanou strukturou.

### Příklad 6

Syntéza kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4,6-trimethylfenyl)benzoové (sloučenina 49)

Stupeň A: Syntéza 2-(2,6-difluorfenyl)-4,5-dihydro-4,4-dimethyloxazolu jako meziprojektu

Míchaný roztok 25,2 g, 0,283 molu 2-amino-2-methyl-1-propanu v 83 ml bezvodého methylenchloridu se zchladí na lázni s vodou a ledovou drtí a pak se po kapkách přidá roztok 25,0 g, 0,142 molu 2,6-difluorbenzylchloridu v 83 ml bezvodého methylenchloridu tak rychle, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 15 °C. Po skončeném přidávání, které trvá přibližně 30 minut se reakční směs nechá zteplat na teplotu místnosti a při této teplotě se míchá ještě 18 hodin. Po této době se reakční směs promyje vodou a pak nasyceným vodným roztokem chloridu sodného. Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a pak se zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 31,2 g bílé pevné látky. K této pevné látce se za míchání po kapkách přidá 55,6 g, 0,467 molu thionylchloridu. Směs se zahřívá tak dlouho, dokud se nezíská homogenní směs, která se míchá ještě 45 minut a pak se vlije do 150 ml energicky míchaného diethyletheru. Pak se diethylether slije od výsledné pevné látky, která se pak rozpustí ve vodě a roztok se neutralizuje 10% vodným roztokem hydroxidu sodného. Směs se extrahuje diethyletherem, etherové extrakty se promyjí nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a pak se vysuší síranem hořečnatým. Směs se zfiltruje a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá celkem 25,3 g, 2-(2,6-difluorfenyl)-4,5-dihydro-4,4-dimethyloxazolu.

Stupeň B: Syntéza 2-[2-fluor-6-(2,4,6-trimethylfenyl)-fenyl]-4,5-dihydro-4,4-dimethyloxazolu jako meziproduktu

V atmosféře dusíku se míchá roztok 100 ml, 0,10 molu 2-mesitylmagnesiumbromidu (1,0M roztok v tetrahydrofuranu) ve 200 ml tetrahydrofuranu a v průběhu 15 minut se po kapkách přidává roztok 17,6 g, 0,08 molu 2-(2,6-difluorfenyl)-4,6-dihydro-4,4-dimethyloxazolu ve 200 ml tetrahydrofuranu. Po skončeném přidávání se reakční směs zahřívá dva dny na teplotu varu pod zpětným chladičem. Po této době se reakční směs vlije do vody. Směs se extrahuje diethyletherem a extrakt se promyje nasyceným vodným roztokem chloridu sodného. Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 26,0 g 2-[2-fluor-6-(2,4,6-trimethylfenyl)fenyl]-4,5-dihydro-4,4-dimethyloxazolu. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň C: Syntéza 2-[2-fluor-6-(2,4,6-trimethylfenyl)-fenyl]-4,5-dihydro-3,4,4-trimethyloxazolium jodidu jako meziproduktu

Míchaný roztok 10,0 g, 0,032 molu 2-[2-fluor-6-(2,4,6-trimethylfenyl)fenyl]-4,5-dihydro-4,4-dimethyloxazolu a 36,5 g, 0,257 molu methyljodidu v 65 ml nitromethanu se zahřívá 26 hodin na teplotu varu pod zpětným chladičem. Po této době se reakční směs odpaří za sníženého tlaku na přibližně 15 ml a vlije se za míchání do 200 ml chladného diethyletheru. Vzniklá pevná látka se odfiltruje, promyje diethyletherem a suší, čímž se získá 12,6 g, 2-[2-fluor-6-(2,4,6-trimethylfenyl)fenyl]-4,5-dihydro-3,4,4-trimethyloxazolium jodidu. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň D: Syntéza 2-fluor-6-(2,4,6-trimethylfenyl)-benzaldehydu jako meziproductu

9,0 g, 0,02 molu 2-[2-fluor-6-(2,4,6-trimethylfenyl)-fenyl]-4,5-dihydro-3,4,4-trimethyloxazoliumjodidu se úplně rozpustí v 52 ml ethanolu a za míchání se opatrně přidá 1,1 g, 0,03 molu hydroborátu sodíku v průběhu 10 minut. Po skončeném přidávání se reakční směs míchá 2 hodiny při teplotě místnosti. Po této době se pomalu přidá 166 ml 3N vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Po skončeném přidávání se reakční směs zahřeje na 110 °C a při této teplotě se míchá 2 hodiny. Pak se směs zchladí, zředí vodou a extrahuje diethyletherem. Extrakt se promyje vodou a pak nasyceným vodným roztokem chloridu sodného. Pak se extrakt vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 3,7 g 2-fluor-6-(2,4,6-trimethylfenyl)benzaldehydu. NMR-spektrum bylo v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň E: Syntéza 6-(2,4,6-trimethylfenyl)salicylaldehydu jako meziproductu

3,0 g, 0,012 molu 2-fluor-6-(2,4,6-trimethylfenyl)-benzaldehydu se úplně rozpustí ve 30 ml tetrahydrofuranu a pak se za míchání přidá 0,4 g tetrabutylamoniumbromidu jako katalyzátoru. Pak se reakční směs zchladí v lázni s vodou a ledem a přidá se 1,0 g, 0,025 molu hydroxidu sodíku. Po skončeném přidávání se reakční směs míchá 24 hodin při teplotě místnosti. Pak se reakční směs vlije do vody, vzniklá směs se okyslí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a pak se extrahuje diethyletherem. Etherový extrakt se promyje vodou a pak nasyceným vodným roztokem chloridu sodného. Pak se extrakt vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku na odparek. Tento odparek se podrobí chromatografii na sloupci s náplní silikagelu. Jako eluční činidlo se užije směs ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 5 : 95.

Příslušné frakce se spojí a odpaří se do sucha za sníženého tlaku, čímž se získá 0,4 g, 4-(2,4,6-trimethylfenyl)-salicylaldehydu. NMR-spektrum bylo v souladu s předpokládanou strukturou. Reakce byla ještě jednou opakována, aby bylo získáno dostatečné množství výsledného produktu pro následující reakci.

Stupeň F: Syntéza 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4,6-trimethylfenyl)benzaldehydu jako meziprojektu

Tuto sloučeninu je možno získat obdobným způsobem jako v příkladu 1, stupeň H při použití 1,3 g, 0,005 molu 6-(2,4,6-trimethylfenyl)salicylaldehydu, 1,2 g, 0,005 molu 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu, připraveného podle příkladu 1, stupně E až G a 0,8 g, 0,006 molu uhlíčitanu draselného v 8,5 ml dimethylformamidu. Surový produkt se rozetře s diethyletherem a pak se podrobí chromatografii na sloupci silikagelu. Jako eluční činidlo se užije směs ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1 : 2. Frakce s obsahem produktu se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 1,4 g 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4,6-trimethylfenyl)benzaldehydu s teplotou tání 146 až 147 °C. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň G: Syntéza kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4,6-trimethylfenyl)benzoové (sloučenina 49)

Tuto látku je možno připravit analogickým způsobem jako v příkladu 1, stupeň I při použití 1,3 g, 0,003 molu 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4,6-trimethylfenyl)benzaldehydu, 0,8 g, 0,005 molu fosforečnanu sodného ve formě heptohydrátu ve 22,5 ml vody a 39 ml acetonu. Reakční směs se zfiltruje přes infusoriovou hlinku. Filtrát se okyslí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou.

Pak se směs extrahuje methylenchloridem. Extrakt se promyje vodným roztokem, nasyceným chloridem sodným a pak se vysuší síranem sodným. Směs se zfiltruje a filtrát se odpaří za sníženého tlaku. Získaný odparek se chromatografuje na sloupci silikagelu. Jako eluční činidlo se užije nejprve směs ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1 : 3 a pak směs methanolu a methylenchloridu v objemovém poměru 2 : 9. Frakce s obsahem produktu se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 0,3 g kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(2,4,6-trimethylfenyl)benzoové. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

#### Příklad 7

Syntéza kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(pyridin-4-yl)benzoové (sloučenina 36)

Stupeň A: Syntéza 3-(pyridin-4-yl)propenalu jako meziprojektu

V dusíkové atmosféře se zahřívá roztok 20,0 g, 0,187 molu 4-pyridinkarboxaldehydu a 56,8 g, 0,187 molu formyl-methylentrifenyfosforanu v 350 ml toluenu hodinu na teplotě varu pod zpětným chladičem. Po této době se reakční směs zchladí a odpaří za sníženého tlaku. Koncentrát se rozpustí v diethyletheru a roztok se uloží do mrazícího zařízení. Po zchlazení se roztok zfiltruje a filtrát se zahustí za sníženého tlaku. Koncentrát se odpaří ve vysokém vakuu, čímž se získá 28,7 g materiálu, teoretický výtěžek je 24,9 g. Koncentrát se skladuje v mrazícím zařízení 18 hodin a pak se znovu rozpustí v diethyletheru. K roztoku se přidává pentan tak dlouho, až se z roztoku vyloučí olejovitý materiál. Směs se míchá za současného chlazení v lázni s acetonem a suchým ledem. Výsledná pevná látka se odfiltruje, čímž se získá 22,3 g 3-(pyridin-4-yl)propenalu s teplotou tání 29 °C. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň B: Syntéza 2-ethoxykarbonyl-3-(pyridin-4-yl)-  
-cyklohex-5-enonu jako meziproduktu

Produkt je možno získat obdobným způsobem jako v příkladu 5, stupeň A při použití 21,8 g, 0,163 molu 3--(pyridin-4-yl)propenal, 20,6 g, 0,158 molu ethylacetoacetátu a 0,8 g, 0,005 molu sodné soli ethylacetoacetátu v 60 ml ethanolu. Směs se nechá probublávat plynný chlorovodík a pak se reakční směs míchá 18 hodin při teplotě místnosti. Tímto způsobem se získá, 38,6 g 2-ethoxykarbonyl-3-(pyridin-4-yl)cyklohex-5-enonu. Produkt se užije bez dalšího čištění.

Stupeň C: Syntéza ethyl-6-(pyridin-4-yl)salicylátu jako  
meziproduktu

Tuto látku je možno získat obdobným způsobem jako v příkladu 5, stupeň B, při použití 38,6 g, 0,158 molu 2-ethoxykarbonyl-3-(pyridin-4-yl)cyklohex-5-enonu, 8,5 ml, 0,160 molu bromu, 110 ml kyseliny octové a 110 ml tetra-chlormethanu. Odparek reakční směsi se chromatografuje na sloupci silikagelu. Jako eluční činidlo se užije nejprve methylenchlorid a pak 5% methanol v methylenchloridu. Frakce s obsahem produktu se spojí a odpaří za sníženého tlaku. Odparek se rozetře s horkým methanolem a výsledný pevný podíl se odfiltruje, čímž se získá 4,8 g ethyl-6-(pyridin-4-yl)salicylátu s teplotou tání 169,5 až 172 °C. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň D: Syntéza fenylmethyl-6-(pyridin-4-yl)salicylátu  
jako meziproduktu

V dusíkové atmosféře se za míchání zahřívá směs 1,4 g, 0,006 molu ethyl-6-(pyridin-4-yl)salicylátu, 6,2 g, 0,057 molu fenylmethanolu, 0,2 g, 0,001 molu isopropoxidu titaničitého a 10 g molekulového síta 4A (kuličky) ve 100 ml tetrahydrofuranu 30 hodin na teplotu varu pod zpětným chladičem. Po této době se reakční směs zfiltruje přes

vrstvu infusoriové hlínky. Filtrační koláč se promyje tetrahydrofuranem, filtrát a promývací kapalina se spojí a odpaří za sníženého tlaku na olejovitou kapalinu. Tato kapalina se spojí s obdobným produktem z předchozí reakce, v níž bylo použito 0,002 molu salicylátu a produkt se chromatografuje na sloupci silikagelu. Jako eluční činidlo se užije směs ethylacetátu a hexanu při koncentraci ethylacetátu od 20 do 100 %. Frakce s obsahem produktu se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 1,5 g fenylmethyl-6-(pyridin-4-yl)salicylátu s teplotou tání 170 až 172,5 °C. NMR-spektrum bylo v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň E: Syntéza fenylmethyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(pyridin-4-yl)benzoátu jako mezi-produktu (sloučenina 106)

V dusíkové atmosféře se míchá směs 0,10 g, 0,002 molu 60% hydridu sodíku v minerálním oleji v 8 ml dimethylformamidu a současně se přidává roztok 0,65 g, 0,002 molu fenylmethyl-6-(pyridin-4-yl)salicylátu ve 4 ml dimethylformamidu. Reakční směs se 5 minut míchá a současně se přidává roztok 0,49 g, 0,002 molu 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu, připraveného v příkladu 1, stupně E až G ve 3 ml dimethylformamidu. Po této době se reakční směs zahřeje na 80 °C a při této teplotě se míchá 1,5 hodiny. Pak se směs zchladí, přidá se k ní voda a výsledná směs se extrahuje třemi porci ethylacetátu. Extrakty se spojí, promyjí se vodou a pak nasyceným vodným roztokem chloridu sodného, organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku na olejový zbytek, který se nechá krystalizovat z diethyletheru. Výsledná pevná látka se odfiltruje a promyje se hexanem. Pak se pevný podíl usuší, čímž se získá 0,69 g fenylmethyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(pyridin-4-yl)benzoátu s teplotou tání 115 až 117 °C. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň F: Syntéza kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(pyridin-4-yl)benzoové (sloučenina 36)

V dusíkové atmosféře se míchá 0,04 g, 10% paladia na aktivním uhlí jako katalyzátor ve 30 ml methanolu a přidá se 0,42 g, 0,001 molu fenylmethyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(pyridin-4-yl)benzoátu. Reakční nádoba se evakuuje a opakovaně naplní dusíkem. Nakonec se připojí na injekční stříkačku baňka, naplněná dusíkem a injekční stříkačka se nechá projít přepážkou, překrývající hrdlo reakční nádoby. Pak se reakční směs v této vodíkové atmosféře 1 hodinu míchá. Pak se vzorek reakční směsi analyzuje chromatografií na tenké vrstvě, která prokáže, že reakce je ukončena. Reakční nádoba se opět vyčerpá a několikrát promyje dusíkem. Pak se reakční směs zfiltruje přes vrstvu infusoriové hlínky a filtrát se odpaří za sníženého tlaku na olejovitou kapalinu. Tento produkt se nechá krystalizovat z tetrachlormethanu. Získaná pevná látka se rozetře se směsí tetrachlormethanu a hexanu. Pevný podíl se odfiltruje a usuší, čímž se získá 0,11 g kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-(pyridin-4-yl)benzoové. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

Příklad 8

Syntéza kyseliny 2-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yloxy)-6-(4-chlorfenyl)benzoové (sloučenina 113)

Stupeň A: Syntéza aldehydu kyseliny 4-chlorskořicové jako meziprojektu.

Míchaný roztok 20,0 g, 0,142 molu 4-chlorbenzaldehydu a 52,0 g, 0,171 molu formylmethylen-trifenylfosforanu ve 215 ml acetonitrilu se zahřívá 18 hodin na teplotu 60 °C. Pak se reakční směs zchladí a přidá 50 g silikagelu. Acetonitril se odpaří za sníženého tlaku.

Reakční směs s obsahem silikagelu se nanese na vrchol silikagelového sloupce, jako eluční činidlo se užije směs ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1 : 2. Frakce s obsahem produktu se spojí a odpaří za sníženého tlaku na olejovitou kapalinu, která se nechá krystalizovat ze směsi ethylacetátu a hexanu v poměru 1 : 6, čímž se získá 11,8 g aldehydu kyseliny 4-chlorskořicové s teplotou tání 51 až 56 °C. NMR-spektrum bylo v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň B: Syntéza 2-ethoxykarbonyl-3-(4-chlorfenyl)-cyklohex-5-enonu jako meziprojektu

Tato sloučenina byla připravena obdobným způsobem jako v příkladu 5, stupeň A, při použití 11,3 g, 0,071 molu aldehydu kyseliny 4-chlorskořicové, 9,0 g, 0,069 molu ethylacetoacetátu a 0,3 g, 0,002 molu sodné soli ethylacetoacetátu ve 26 ml ethanolu. Surová reakční směs se odpaří za sníženého tlaku, odparek se rozpustí v diethyletheru, roztok se promyje vodou a pak nasyceným vodným roztokem chloridu sodného. Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 20,6 g materiálu, obsahujícího 50 % čistého 2-ethoxykarbonylu 3-(4-chlorfenyl)cyklohex-5-enonu.

Stupeň C: Syntéza ethyl-6-(4-chlorfenyl)salicylátu jako meziprojektu

K míchanému roztoku 20,0 g, 0,036 molu 50% 2-ethoxykarbonyl-3-(4-chlorfenyl)cyklohex-5-enonu ve 100 ml toluenu se přidá 8,1 g, 0,36 molu 2,3-dichlor-5,6-dikyan-1,4-benzochinonu. Po skončeném přidávání se reakční směs zahřeje na 80 až 85 °C a při této teplotě se míchá 18 hodin. Pak se směs zchladí a přidá se 200 ml diethyletheru. Roztok se promyje 3 x 200 ml vody a pak ještě nasyceným vodným roztokem chloridu sodného.

Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku na odparek, který se chromatografuje na sloupci silikagelu. Sloupec se vymývá směsí ethylacetátu a hexanu v poměru 1 : 4. Frakce s obsahem produktu se spojí a odpaří za sníženého tlaku na odparek. NMR-spektrum odparku prokazuje, že produkt má čistotu 80 %. Odparek se proto podrobí druhé chromatografii na sloupci silikagelu. Jako eluční činidlo se užije směs ethylacetátu a hexanu v poměru 7,5 : 92,5. Frakce s obsahem produktu se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 0,8 g ethyl-6-(4-chlorfenyl)salicylátu s teplotou tání 51 až 54 °C.

Stupeň D: Syntéza kyseliny 6-(4-chlorfenyl)salicylové  
jako meziproduktu

Tuto sloučeninu je možno získat analogickým způsobem jako v příkladu 5, stupeň C při použití 0,80 g, 0,003 molu ethyl-6-(4-chlorfenyl)salicylátu a 0,57 g, 0,009 molu 85% hydroxidu draselného v 6,6 ml ethanolu a 12,1 ml vody. Získá se 0,73 g kyseliny 6-(4-chlorfenyl)salicylové.

Stupeň E: Syntéza fenylmethyl-6-(4-chlorfenyl)salicylátu  
jako meziproduktu

V dusíkové atmosféře se míchá roztok 0,68 g, 0,003 molu kyseliny 6-(4-chlorfenyl)salicylové v 17 ml dimethylformamidu a současně se přidává 0,11 g, 0,003 molu 60% hydridu sodíku v minerálním oleji. Po skončeném přidávání se reakční směs 30 minut míchá a pak se přidá 0,35 g, 0,003 molu fenylmethylchloridu a pak ještě 0,41 g, 0,003 molu jodidu sodného. Po skončeném přidávání se reakční směs míchá ještě 4 hodiny, a pak se vlíje do 1N vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Směs se extrahuje diethyletherem. Extrakt se promyje vodou a pak nasyceným vodným roztokem chloridu sodného. Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku na olej, který se podrobí chromato-

fii na silikagelu. Jako eluční činidlo se užije směs ethylacetátu v hexanu v objemovém poměru 5 : 95. Frakce s obsahem produktu se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 0,56 g fenylmethyl-6-(4-chlorfenyl)salicylátu. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň F: Syntéza 2-chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazinu jako meziproduktu

K míchanému roztoku 45,0 g methanolu a 5,0 g vody se přidá 16,8 g, 0,20 molu hydrogenuhličitanu sodného a 18,5 g, 0,1 molu kyanurchloridu. Při přidávání stoupne teplota reakční směsi na 35 °C a počne se uvolňovat oxid uhličitý. Po zpomalení vývoje plynu se reakční směs zahřívá za míchání 30 minut na teplotu varu pod zpětným chladičem. Pak se směs zchladí a pevný podíl se odfiltruje, několikrát se promyje vodou a pak se suší, čímž se získá 13,0 g 2-chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazinu s teplotou tání 74 až 76 °C. Po překrystalování pevného podílu z heptanu je teplota tání 75 až 76 °C.

Stupeň G: Syntéza fenylmethyl-2-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yloxy)-6-(4-chlorfenyl)benzoátu jako meziproduktu

Tuto součeninu je možno získat analogickým způsobem jako v příkladu 7, stupeň E při použití 0,55 g, 0,002 molu fenylmethyl-6-(4-chlorfenyl)salicylátu, 0,28 g, 0,002 molu 2-chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazinu a 0,06 g, 0,002 molu 60% hydridu sodíku v minerálním oleji v 5,1 ml dimethylformamidu. Po skončeném přidávání se reakční směs míchá ještě 18 hodin při teplotě místnosti. Pak se reakční směs vlije do vody a vzniklá směs se extrahuje ethylacetátem. Extrakt se promyje 1N vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové, vodou a nasyceným vodným roztokem chloridu sodného. Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku na olej, který se

chromatografuje na silikagelu, jako eluční činidlo se užije směs ethylacetátu a hexanu v objemovém poměru 1 : 1,5. Frakce s obsahem produktu se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 0,63 g fenylmethyl-2-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yloxy)-6-(4-chlorfenyl)benzoátu. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň H: Syntéza kyseliny 2-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yloxy)-6-(4-chlorfenyl)benzoové  
(sloučenina 113)

Roztok 0,63 g, 0,001 molu fenylmethyl-2-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yloxy)-6-(4-chlorfenyl)benzoátu ve 14 ml kyseliny octové a 48 ml ethanolu se vloží do Parrova přístroje pro hydrogenaci o objemu 250 ml spolu s 0,02 g 10% paladia na aktivním uhlí. Směs se hydrogenuje v Parrově přístroji. Po přívodu teoretického množství vodíku se reakční směs zfiltruje přes vrstvu infusoriové hlínky. Filtrát se promyje methylenchloridem a vrstva, obsahující ethanol s kyselinou octovou se odpaří za sníženého tlaku k odstranění ethanolu. Koncentrát se pak protřepe se směsí vody a ethylacetátu. Organická vrstva se promyje nasyceným vodným roztokem chloridu sodného a pak se vysuší síranem hořečnatým. Směs se zfiltruje a filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 0,43 g kyseliny 2-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yloxy)-6-(4-chlorfenyl)benzoové. NMR-spektrum bylo v souladu s předpokládanou strukturou.

### Příklad 9

Syntéza isorpopylidenamino-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoátu (sloučenina 90)

Stupeň A: Syntéza 4-nitrofenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoátu jako meziproduktu

V dusíkové atmosféře se míchaný roztok 1,0 g, 0,003 molu kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoové, připravené podle příkladu 1 ve 30 ml methylenchloridu chladí na 0 °C a současně se přidává 0,3 g, 0,003 molu 4-nitrofenolu. Po rozpuštění fenolu se přidá 0,6 g, 0,003 molu dicyklohexylkarbodiimidu (DCC). Po skončeném přidávání se reakční směs 1 hodinu míchá při teplotě 0 °C a pak se nechá zteplát na teplotu místnosti a při ní se ještě 1 hodinu míchá. Pak se reakční směs zfiltruje a filtrát se promyje čerstvým methylenchloridem. Filtrát a promývací kapalina se spojí a odpaří za sníženého tlaku. Odparek se rozpustí v diethyletheru a roztok se zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 1,4 g 4-nitrofenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoátu. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň B: Syntéza isopropylidenamino-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoátu (sloučenina 90)

V dusíkové atmosféře se míchaný roztok 1,4 g, 0,003 molu 4-nitrofenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoátu, 0,3 g, 0,004 molu acetonoximu a 0,8 g, 0,006 molu uhličitanu draselného v 55 ml acetonitrilu se zahřívá 1,5 hodiny na teplotu varu pod zpětným chladičem. Po této době se směs zchladí na teplotu místnosti a zfiltruje přes krátký sloupec silikagelu. Filtrační koláč se promyje ethylacetátem. Filtrát a promývací

kapalina se spojí a odpaří za sníženého tlaku. Odparek se chromatografuje na sloupci silikagelu. Jako eluční činidlo se užije směs ethylacetátu a heptanu v objemovém poměru 1 : 1. Frakce s obsahem produktu se spojí a odpaří za sníženého tlaku, odparek se rozpustí v ethylacetátu a roztok se promyje 5% vodným roztokem hydroxidu draselného. Organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 0,3 g isopropylidenamino-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoátu. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

#### Příklad 10

Syntéza propin-2-yl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoátu (sloučenina 78)

V dusíkové atmosféře se zahřívá roztok 0,38 g, 0,001 molu kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoové (sloučenina 1, připravená podle příkladu 5) a 0,22 g, 0,002 molu hydrogenuhlíčitanu draselného v 15 ml dimethylformamidu na teplotu 85 °C a při této teplotě se 1 hodinu míchá. Po této době se přidá katalytické množství jodidu draselného a 0,19 g, 0,002 molu roztoku 80% propin-2-ylbromidu v toluenu. Po skončeném přidávání se reakční směs ještě 1 hodinu míchá při teplotě 85 °C, pak se zchladí a za energického míchání se vlije do zředěného vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Pak se směs extrahuje ethylacetátem, extrakt se promyje nasyceným vodným roztokem chloridu sodného, organická vrstva se vysuší síranem hořečnatým a zfiltruje přes krátký sloupec silikagelu. Sloupec se promyje ethylacetátem. Promývací materiál a extrakt se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 0,32 g propin-2-yl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoátu. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

### Příklad 11

Syntéza amonné soli kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoové (sloučenina 106)

Roztok 0,57 g, 0,002 molu kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoové, 0,2 g hydroxidu amonného, 5 ml ethanolu a 5 ml tetrahydrofuranu se míchá 18 hodin v uzavřené nádobě. Pevný podíl se odfiltruje a promyje se malým množstvím acetonu, čímž se získá 0,18 g amonné soli kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoové s teplotou tání 149 až 151 °C. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou. K filtrátu se přidá několik kapek hydroxidu amonného a směs se odpaří za sníženého tlaku na pevný odparek, který se nechá překrystalovat ze směsi acetonu a heptanu, čímž se získá 0,10 g amonné soli kyseliny 2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoové s teplotou tání 147 až 151 °C. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou produktu. Obě frakce se spojí.

### Příklad 12

Syntéza kyseliny 2-(5-chlor-4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoové (sloučenina 62)

Stupeň A: Syntéza 5-chlor-4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu jako meziprojektu

V dusíkové atmosféře se zahřívá za míchání roztok 9,7 g, 0,045 molu 4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu a 6,0 g, 0,045 molu N-chlorsukcinimidu ve 25 ml ledové kyseliny octové 3 hodiny na teplotu 95 až 100 °C. Pak se reakční směs nechá zchladnout na teplotu místnosti a při této teplotě se míchá 18 hodin. Chromatografií na tenké vrstvě je možno prokázat, že reakce neproběhla úplně.

Pak se reakční směs zahřívá 1,5 hodiny na 80 °C, pak 1 hodinu na 90 až 95 °C a pak 1,3 hodiny na 115 °C. Po této době se reakční směs vlije do směsi vody a ledové drti. Výsledná pevná látka se odfiltruje a promyje se vodou. Výsledná vysušená pevná látka se chromatografuje na sloupci silikagelu. Jako eluční činidlo se užije směs ethylacetátu a heptanu v poměru 3 : 1. Frakce s obsahem produktu se spojí a odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá 3,8 g 5-chlor-4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu s teplotou tání 184 až 185 °C. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

Stupeň B: Syntéza kyseliny 2-(5-chlor-4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoové  
(sloučenina 62)

Tuto sloučeninu je možno připravit analogickým způsobem jako v příkladu 5, stupeň D při použití 0,50 g, 0,002 molu kyseliny 6-fenylsalicylové, připravené podle příkladu 4, stupně A až C, 0,89 g, 0,004 molu 5-chlor-4,6-dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidinu a 0,18 g, 0,006 molu 80% hydridu sodíku v 60 ml tetrahydrofuranu. Po skončení přidávání se reakční směs odpaří za sníženého tlaku a odparek se rozpustí v 70 ml vody a roztok se promyje 3 x 50 ml ethylacetátu. Vodná vrstva se okyslí 20 ml 1N vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Směs se extrahuje 3 x 50 ml ethylacetátu. Extrakty se spojí, vysuší síranem hořečnatým a zfiltrují. Filtrát se odpaří za sníženého tlaku a odparek se promyje pentanem, čímž se získá 0,84 g kyseliny 2-(5-chlor-4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-6-fenylbenzoové. NMR-spektrum je v souladu s předpokládanou strukturou.

## Herbicidní účinnost

Herbicidní účinnost sloučenin obecného vzorce I byla zkoumána na následujících rostlinách:

|                        |                  |
|------------------------|------------------|
| Abutilon theophrasti   | mračňák plstňatý |
| Alopecurus myosuroides | psárka luční     |
| Ipomea lasunosa        | batát            |
| Setaria viridis        | bér zelený       |
| Sorghum halopense      | čirok            |
| Stellaria media        | ptačinec žabinec |
| Xanthium pensylvanicum | řepěň            |

## Příprava pokusných ploch

V případě použití před vzejitím se naplní dvě ploché misky pro jedno použití s rozměry 8 x 15 x 25 cm do hloubky 6,5 cm lehkou písčitou půdou, sterilizovanou parou. Půda se zarovná, stlačí a vytvoří se v ní 6 stejně od sebe vzdálených žlábků dlouhých 13 cm a hlubokých 0,5 cm. Do pěti žlábků v první misce se uloží semena kukuřice, pšenice, soji, čiroku a béru, šestý žlábek se neosadí, do druhé misky se uloží semena batátu, mračňáku, řepěně, psárky a ptačince. Pak se půda opět přitlačí a převrství stejným množstvím téže půdy do hloubky přibližně 0,5 cm.

Pak se misky zalijí a nanese se na ně dále popsany roztok zkoumané látky. Pak se misky uloží do skleníku a pravidelně se na povrchu zalévají 21 dnů, po této době se stanoví fytotoxicita.

Pro stanovení toxicity po vzejití se rovněž připraví ploché misky svrchu uvedeným způsobem, uloží se do skleníku a zalévají 8 až 10 dnů, po této době se vzešlé rostlinky postříkují roztokem zkoumané látky. Po postřiku se listy udržují suché 24 hodin, pak se pravidelně zalévají 21 dnů a po této době se odečte fytotoxicita.

### Aplikace herbicidu

Jak při použití před vzejitím, tak při použití po vzejití se herbicidy aplikují v roztoku ve směsi vody a acetonu v množství až 8,0 kg/h a pak v podílech této dávky, tj. 4,0 kg/h, 2,0 kg/h a podobně. Před vzejitím se užije 100 ml roztoku zkoumané látky v příslušné koncentraci na každou z plochých misek. Po vzejití se látky užijí jako postřik na list při použití 5 ml zkoumaného roztoku na každou plochu misku.

### Příprava roztoku

Pro misky svrchu uvedených rozměrů se užije při použití množství 8,0 kg/h celkem 0,025 g látky na jednu misku. Připraví se zásobní roztok s obsahem 0,2 g zkoumané látky ve 40 ml acetonu s obsahem 0,5 % objemových sorbitan monolaurátu jako látky, napomáhající emulgaci a/nebo rozpuštění. Pro dávku 8,0 kg/h před vzejitím se 10 ml zásobního roztoku zředí vodou na 200 ml a roztok se nanáší do půdy v množství 100 ml na jednu misku. Pro dávku 8,0 kg/h po vzejití se užije 10 ml zásobního roztoku bez zředění ve formě postřiku při použití 5 ml roztoku na jednu misku. Zbývajících 20 ml zásobního roztoku se zředí stejným objemem acetonu s emulgátorem, čímž se získá 40 ml druhého zásobního roztoku s obsahem 0,1 g zkoumané látky a svrchu uvedený postup se opakuje, tj. 20 ml roztoku se užije při dávce 4,0 kg/h a druhých 20 ml pro přípravu zkoumaných roztoků s nižší dávkou.

Fytotoxicita se udává v procentech vyhubení plevele. Hodnoty se stanoví postupem, popsáním při hodnocení 0 až 100 v publikaci Research Methods in Weed Science, 2. vyd., B. Truelove, Ed., Southern Weed Science Society, Auburn University, Auburn, Alabama, 1977. Jde o následující systém hodnocení:

Systém pro hodnocení herbicidního účinku

| hodnoce-<br>ní v %<br>proti<br>kontrolé | hlavní<br>hodnocení | popis poško-<br>zení plodiny                         | popis stavu<br>plevelé                   |
|-----------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 0                                       | žádný<br>účinek     | žádné poškození<br>rostliny                          | žádné po-<br>tlačení<br>plevelé          |
| 10                                      | slabý<br>účinek     | mírná změna<br>barvy nebo<br>mírné zbrzdění<br>růstu | velmi slabé<br>potlačení<br>plevelé      |
| 20                                      |                     | změna barvy nebo<br>zbrzdění růstu                   | slabé<br>potlačení<br>plevelé            |
| 30                                      |                     | změna vyjádřenější<br>avšak ne trvale                | slabé až ne-<br>dostatečné<br>potlačení  |
| 40                                      | střední<br>účinek   | střední poškození,<br>rostlina se obvykle<br>zotaví  | nedostateč-<br>né potlačení              |
| 50                                      |                     | poškození trva-<br>lejší, zotavení<br>pochybné       | nedostateč-<br>ný až střed-<br>ní účinek |
| 60                                      |                     | trvalé poškození<br>bez zotavení .                   | střední<br>účinek                        |

| hodnocení<br>v % proti<br>kontrolle | hlavní<br>hodnocení  | popis poškození<br>rostliny                   | popis stavu<br>plevelle               |
|-------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------|
| 70                                  | těžké po-<br>škození | závažné poškození<br>a ztráta stano-<br>viště | slabší než<br>dostatečné<br>potlačení |
| 80                                  |                      | rostliny téměř<br>zničeny, několik<br>přežívá | dostatečné<br>až dobré<br>potlačení   |
| 90                                  |                      | jen náhodně přeží-<br>vající rostliny         | velmi dobré<br>potlačení              |
| 100                                 | dokonalý<br>účinek   | úplné zničení<br>rostlin                      | úplné po-<br>tlačení<br>plevelle      |

Pro použití jako herbicidy se účinné sloučeniny zpracovávají na herbicidní prostředky tak, že se herbicidně účinné množství smísí s pomocnými látkami a nosiči, běžně v oboru užívanými k usnadnění aplikace na porosty, přičemž je nutno brát ohled na to, že volba prostředku a způsob aplikace může ovlivnit účinnost jednotlivých látek pro dané použití. Pro zemědělské použití je možno herbicidní sloučeniny zpracovat na granule s poměrně velkými rozměry, přičemž může jít o ve vodě rozpustné nebo ve vodě dispergovatelné granuláty, dále je možno užít smáčivých poprašků a prášků, emulgovatelných koncentrátů, roztoků nebo jakýchkoliv jiných typů prostředků v závislosti na jejich předpokládaném použití.

Uvedené herbicidní prostředky je možno užít buď jako postřiky po zředění vodou, jako poprašky nebo v granulované formě na plochy, kde je požadováno potlačení vegetace.

Je možno užít malého obsahu účinné látky, například 0,1, 0,2 nebo 0,5 %, ale také 95 % nebo ještě vyšší množství účinné složky.

Poprašky jsou volně sypné směsi účinné složky s jemně rozptýleným pevným nosičem jako je mastek, přírodní hlínky, infusoriová hlínka, různé typy mouček, například mouka z ořechových slupek nebo z bavlníkových semen a jiné organické a anorganické pevné látky, které jsou dispergujícími látkami a nosiči pro toxickou látku. Tyto pevné látky mají střední průměr částic nižší než 50  $\mu$ m. Typický poprašek obsahuje 1,0 dílu nebo ještě méně herbicidní látky a 99,0 dílu mastku.

Smáčivé prášky jsou rovněž vhodným prostředkem pro použití před vzejitím i po vzejití. Jde o jemně rozptýlené částice, které je možno snadno dispergovat ve vodě nebo jiném nosném prostředí. Na půdu se tyto smáčivé prášky nanášejí v suchém stavu nebo jako emulze ve vodě nebo jiné kapalině. Typickými nosiči pro toto použití jsou Fullero-va hlínka, kaolin, oxid křemičitý a jiná vysoce absorpční snadno smáčivá organická ředidla. Smáčivé prášky obvykle obsahují 5 až 80 % účinné složky v závislosti na absorpční schopnosti anorganického nosiče a obvykle také obsahují malé množství smáčedla, dispergačního činidla nebo emulgátoru k usnadnění disperze. Prostředek například obsahuje 80,8 dílu herbicidu, 17,9 dílu hlínky Palmetto, 1,0 dílu lignosulfonátu sodného a 0,3 dílu sulfonovaného alifatického polyesteru jako smáčedla. Je například možno užít prostředků s následujícím složením:

| <u>Složka</u>       | <u>% hmotnostní</u> |
|---------------------|---------------------|
| účinná látka        | 40,0                |
| lignosulfonát sodný | 20,0                |
| attapulgit          | 40,0                |
| celkem              | 100,0               |

| <u>složka</u>                   | <u>% hmotnostní</u> |
|---------------------------------|---------------------|
| účinná složka                   | 90,0                |
| dioktylsulfosukcinátsodný       | 0,10                |
| syntetický jemný oxid křemičitý | 9,9                 |
| celkem                          | <hr/> 100,0         |

| <u>složka</u>                        | <u>% hmotnostní</u> |
|--------------------------------------|---------------------|
| účinná složka                        | 20,0                |
| alkylnaftalensulfonát sodný          | 4,0                 |
| lignosulfonát sodný                  | 4,0                 |
| methylelulóza s nízkou<br>viskozitou | 3,0                 |
| attapulgit                           | 69,0                |
| celkem                               | <hr/> 100,0         |

| <u>složka</u>                                                | <u>% hmotnostní</u> |
|--------------------------------------------------------------|---------------------|
| účinná složka                                                | 25,00               |
| základ:                                                      | 75,00               |
| 96 % hydratovaného křemičitanu<br>hořečnatohlinitého         |                     |
| 2 % práškového lignosulfonátu<br>sodného                     |                     |
| 2 % práškového aniontového<br>alkylnaftalensulfonátu sodného |                     |
| celkem                                                       | <hr/> 100,00        |

Obvykle se do směsi pro aplikaci po vzejití do tanku přidá smáčedlo a/nebo olej k usnadnění disperze na listy nebo k usnadnění absorpce účinné látky do rostliny.

Dalším vhodným prostředkem jsou emulgovatelné koncentráty (EC), jde o homogenní kapalinu nebo pasty, dispergovatelné ve vodě nebo jiném dispergačním činidle, které mohou být tvořeny pouze herbicidní sloučeninou a kapalným nebo pevným emulgátorem nebo mohou rovněž obsahovat kapalný nosič, jako je xylen, těžké frakce ropy s obsahem aromatických látek, isoforonem nebo jiným netěkavým organickým rozpouštědlem. Tyto koncentráty se před použitím dispergují ve vodě nebo jiném kapalném nosiči a obvykle se užívají ve formě postřiku. Obsah účinné látky se může měnit podle způsobu použití, obvykle je obsaženo 0,5 až 95 % hmotnostních účinné složky.

Je možno užít například emulgovatelných koncentrátů s následujícím složením:

| <u>složka:</u>                                       | <u>% hmotnostní</u> |
|------------------------------------------------------|---------------------|
| účinná složka                                        | 53,01               |
| směs etherů alkylnaftalensulfonátů a polyoxyethylenu | 6,00                |
| epoxidovaný sojový olej                              | 1,00                |
| xylen                                                | 39,99               |
|                                                      | <hr/>               |
| celkem                                               | 100,00              |

| <u>složka</u>                                        | <u>% hmotnostní</u> |
|------------------------------------------------------|---------------------|
| účinná složka                                        | 10,00               |
| směs etherů alkylnaftalensulfonátu a polyoxyethylenů | 4,00                |
| xylen                                                | 86,00               |
|                                                      | <hr/>               |
| celkem                                               | 100,00              |

Jiné kapalně prostředky jsou podobné emulgovatelným koncentrátům až na to, že jde o suspenzi v kapalném nosiči, obvykle ve vodě. Tyto prostředky mohou rovněž obsahovat malé množství smáčedla a účinnou složku obsahují

v množství 0,5 až 95, s výhodou 10 až 50 % hmotnostních. Tyto prostředky je možno ředit vodou nebo jinou kapalinou a obvykle se užívají ve formě postřiku.

Specifickými příklady těchto prostředků mohou být prostředky s následujícím složením:

| <u>složka</u>                        | <u>% hmotnostní</u> |
|--------------------------------------|---------------------|
| účinná složka                        | 46,00               |
| koloidní křemičitan hořečnatohlinity | 0,40                |
| alkylnaftalensulfonát sodný          | 2,00                |
| paraformladehyd                      | 0,10                |
| voda                                 | 40,70               |
| propylenglykol                       | 7,50                |
| alkoholy acetylenového typu          | 2,50                |
| xanthanová pryž                      | 0,80                |
|                                      | <hr/>               |
| celkem                               | 100,00              |

| <u>složka</u>               | <u>% hmotnostní</u> |
|-----------------------------|---------------------|
| účinná složka               | 45,00               |
| voda                        | 48,50               |
| čištěná hlínka smectit      | 2,00                |
| xanthanová pryž             | 0,50                |
| alkylnaftalensulfonát sodný | 1,00                |
| alkoholy acetylenového typu | 3,00                |
|                             | <hr/>               |
| celkem                      | 100,00              |

Typickými směšedly, dispergačními činidly nebo emulgátory pro zemědělské použití jsou například alkylsulfonáty, alkylarylsulfonáty a odpovídající sulfáty a jejich sodné soli, alkylarylpolyetheralkoholy, sulfatované vyšší alkoholy, polyethylenoxidy, sulfonované živočišné

a rostlinné oleje, sulfonované ropné oleje, estery alifatických kyselin s vícesytnými alkoholy a adiční produkty těchto esterů s ethylenoxidem a adiční produkty vyšších markaptanů s ethylenoxidem. Běžně se dodává řada dalších typů použitelných smáčedel. Smáčedla se obvykle užívají v množství 1 až 15 % hmotnostních.

Dalšími vhodnými prostředky jsou roztoky nebo suspenze účinné složky v poměrně netěkavých rozpouštědlech jako jsou voda, kukuřičný olej, kerosen, propylenglykol a další vhodná rozpouštědla. Vhodným příkladem jsou následující suspenze:

suspenze v oleji:

|                                     | <u>% hmotnostní</u> |
|-------------------------------------|---------------------|
| účinná složka                       | 25,00               |
| polyoxyethylensorbitolhexaoleát     | 5,00                |
| vyšší alifatické uhlovodíkové oleje | 70,00               |
| celkem                              | 100,00              |

vodná suspenze:

|                                    | <u>% hmotnostní</u> |
|------------------------------------|---------------------|
| účinná složka                      | 40,00               |
| zahušťovadlo typu polyakrylové     |                     |
| kyseliny                           | 0,30                |
| dodecylfenolpolyethylenglykolether | 0,50                |
| hydrogenfosforečnan sodný          | 1,00                |
| dihydrogenfosforečnan sodný        | 0,50                |
| polyvinylalkohol                   | 1,00                |
| voda                               | 56,70               |
| celkem                             | 100,00              |

Dalšími vhodnými prostředky jsou jednoduché roztoky účinné složky v rozpouštědle, v němž je účinná složka zcela rozpustná v požadované koncentraci. Jde například o aceton, alkylované naftaleny, xylen nebo jiná organická

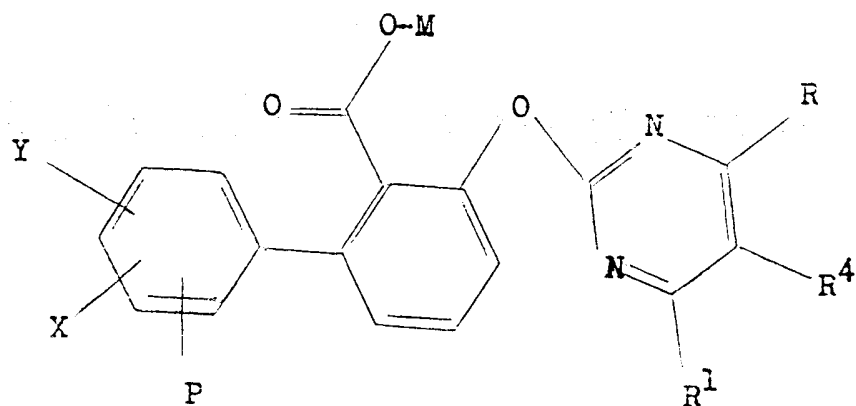
rozpouštědla. Také granuláty,, v nichž je herbicidní látka obsažena ve formě poměrně hrubých částic, je možno použít k aplikaci rozhozením na půdu. Tlakové postřiky, typicky aerosoly, v nichž je účinná složka dispergována v jemně rozptýlené formě v důsledku rozprášení nosičů s nízkou teplotou varu, jako jsou fluorované uhlovodíky typu freonu jsou rovněž vhodné. Ve vodě dispergovatelné nebo rozpustné granulované materiály je rovněž možno použít. Jde o sypné materiály, které je možno snadno rozpustit ve vodě nebo uvést do suspenze ve vodě. Podobné prostředky jsou popsány například v US patentovém spisu č. 3 920 442. Při použití je možno ředit granuláty, emulgovatelné koncentráty, tekuté koncentráty, roztoky a podobně vodou na koncentraci v rozmezí 0,1 nebo 0,2 až 1,5 nebo 2 % hmotnostní.

Účinné látky podle vynálezu je možno také zpracovávat na prostředky a/nebo aplikovat spolu s insekticidy, herbicidy, fungicidy, nematicidy, regulátory růstu rostlin, hnojivy nebo dalšími chemickými látkami pro zemědělské použití nebo mohou být užity ke sterilizaci půdy nebo jako selektivní herbicidy. Je nutno vždy užít účinné koncentrace dané látky. Může jít o nízké množství, například 1 až 250, s výhodou 4 až 30 g/ha. Při použití na poli, kde dochází ke ztrátám herbicidů, je možno užít vyššího množství, například čtyřnásobku svrchu uvedeného množství.

Pokud jde o mísení sloučenin podle vynálezu s dalšími herbicidy, může jít o známé herbicidy, například typu chloracetanilidu, jako je alachlor, metolachlor, diethatyl-ethyl, bentazon, dále o triazinové herbicidy, jako jsou atrazin a cyanazin, dinitroanilinové herbicidy, jako trifluralin, arylmočoviny, jako diuron a fluometuron nebo o 2-[(2-chlorfenyl)methyl]-4,4-dimethyl-3-isoxazolidinon.

Způsobem podle vynálezu je možno získat ještě látky, uvedené v následujících tabulkách:

T a b u l k a 1



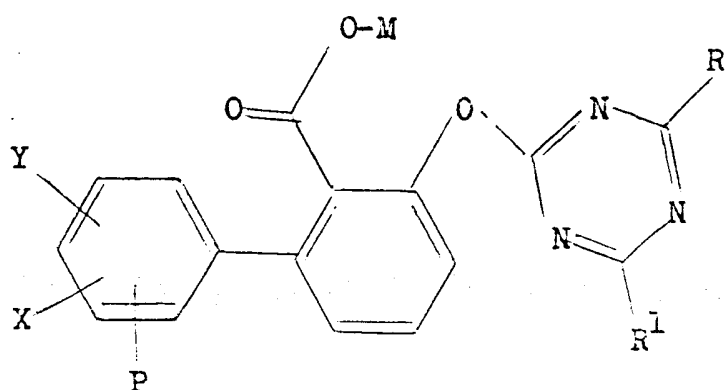
| sloučenina<br>č. | X                                   | Y                  | P | R                | R <sup>1</sup>   | R <sup>4</sup> | M |
|------------------|-------------------------------------|--------------------|---|------------------|------------------|----------------|---|
| 1                | H                                   | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 2                | 3-Cl                                | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 3                | 4-Cl                                | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 4                | 3-F                                 | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 5                | 4-F                                 | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 6                | 2-CH <sub>3</sub>                   | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 7                | 3-CH <sub>3</sub>                   | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 8                | 4-CH <sub>3</sub>                   | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 9                | 2-Cl                                | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 10               | 3-OCH <sub>3</sub>                  | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 11               | 4-OCH <sub>3</sub>                  | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 12               | 4-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 13               | 4-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 14               | 4-CF <sub>3</sub>                   | H                  | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 15               | 3,4-OCH <sub>2</sub> -O-            |                    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 16               | 3-OCH <sub>3</sub>                  | 4-OCH <sub>3</sub> | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |

| slouče-<br>nina č. | X                                               | Y    | P | R                | R <sup>1</sup>   | R <sup>4</sup> | M |
|--------------------|-------------------------------------------------|------|---|------------------|------------------|----------------|---|
| 17                 | 4-OCH <sub>2</sub> F                            | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 18                 | 4-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>            | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 19                 | 4-OCH <sub>2</sub> C=CH                         | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 20                 | 3-Cl                                            | 4-Cl | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 21                 | 3-Cl                                            | 5-Cl | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 22                 | 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 23                 | 4-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 24                 | 3-OCF <sub>2</sub> CHClF                        | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 25                 | 4-CN                                            | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 26                 | 3-NO <sub>2</sub>                               | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 27                 | 4-NO <sub>2</sub>                               | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 28                 | 3-NH <sub>2</sub>                               | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 29                 | 4-NH <sub>2</sub>                               | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 30                 | 3-NHC(O)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>       |      |   |                  |                  |                |   |
|                    |                                                 | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 31                 | 3-NHC(O)NH <sub>2</sub>                         | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 32                 | 3-NHS(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>           | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 33                 | 4-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 34                 | 4-OC(O)CH <sub>3</sub>                          | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 35                 | 3-OS(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>            | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 36                 | 3-Ø                                             | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 37                 | 3-CF <sub>3</sub>                               | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 38                 | 3-Ø, 4-F)                                       | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 39                 | 3-OS(O) <sub>2</sub> Ø                          | H    | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |
| 40                 | 2-Cl                                            | 4-Cl | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H              | H |

| slouče-<br>nina č. | X                 | Y                 | P                 | R                                  | R <sup>1</sup>                     | R <sup>4</sup>  | M |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------|---|
| 41                 | 2-Cl              | 5-Cl              | H                 | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | H               | H |
| 42                 | 3-F               | 4-CH <sub>3</sub> | H                 | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | H               | H |
| 43                 | 3-CH <sub>3</sub> | 4-F               | H                 | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | H               | H |
| 44                 | 3-NO <sub>2</sub> | 4-Cl              | H                 | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | H               | H |
| 45                 | 2-CH <sub>3</sub> | 6-CH <sub>3</sub> | H                 | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | H               | H |
| 46                 | 3-CH <sub>3</sub> | 4-CH <sub>3</sub> | H                 | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | H               | H |
| 47                 | 3-CH <sub>3</sub> | 5-CH <sub>3</sub> | H                 | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | H               | H |
| 48                 | 2-CH <sub>3</sub> | 4-CH <sub>3</sub> | 5-CH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | H               | H |
| 49                 | 2-CH <sub>3</sub> | 4-CH <sub>3</sub> | 6-CH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | H               | H |
| 50                 | 3-CH <sub>3</sub> | 4-CH <sub>3</sub> | 5-CH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | H               | H |
| 51                 | H                 | H                 | H                 | Cl                                 | Cl                                 | H               | H |
| 52                 | H                 | H                 | H                 | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                    | H               | H |
| 53                 | H                 | H                 | H                 | Cl                                 | OCH <sub>3</sub>                   | H               | H |
| 54                 | H                 | H                 | H                 | OCHF <sub>2</sub>                  | OCH <sub>3</sub>                   | H               | H |
| 55                 | H                 | H                 | H                 | OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | OCH <sub>3</sub>                   | H               | H |
| 56                 | H                 | H                 | H                 | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | H               | H |
| 57                 | H                 | H                 | H                 | OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H               | H |
| 58                 | H                 | H                 | H                 | OCHF <sub>2</sub>                  | OCHF <sub>2</sub>                  | H               | H |
| 59                 | H                 | H                 | H                 | Cl                                 | OCH <sub>3</sub>                   | CH <sub>3</sub> | H |
| 60                 | H                 | H                 | H                 | Cl                                 | OCH <sub>3</sub>                   | NO <sub>2</sub> | H |
| 61                 | H                 | H                 | H                 | Cl                                 | OCH <sub>3</sub>                   | Ø               | H |
| 62                 | H                 | H                 | H                 | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | Cl              | H |
| 63                 | H                 | H                 | H                 | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | Br              | H |
| 64                 | H                 | H                 | H                 | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | CH <sub>3</sub> | H |
| 65                 | H                 | H                 | H                 | OCH <sub>3</sub>                   | OCH <sub>3</sub>                   | CN              | H |

| slouče-<br>nina č. | X                                     | Y | P | R                | R <sup>1</sup>   | R <sup>4</sup>                  | M                                                                         |
|--------------------|---------------------------------------|---|---|------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 66                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | NO <sub>2</sub>                 | H                                                                         |
| 67                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | NH <sub>2</sub>                 | H                                                                         |
| 68                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | H                                                                         |
| 69                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | Ø                               | H                                                                         |
| 70                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                             |
| 71                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F                                         |
| 72                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                                           |
| 73                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                                          |
| 74                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> CN                                                        |
| 75                 | 4-Cl                                  | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> CN                                                        |
| 76                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH(CH <sub>3</sub> )CN                                                    |
| 77                 | 4-Cl                                  | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH(CH <sub>3</sub> )CN                                                    |
| 78                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> C CH                                                      |
| 79                 | 4-Cl                                  | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> C CH                                                      |
| 80                 | 4-CN                                  | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> Ø                                                         |
| 81                 | 3-NO <sub>2</sub>                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> Ø                                                         |
| 82                 | 3-NH <sub>2</sub>                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> Ø                                                         |
| 83                 | 3-NHCH <sub>2</sub> Ø                 | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> Ø                                                         |
| 84                 | 3-NHS(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> Ø                                                         |
| 85                 | 3-NHS(O) <sub>2</sub> Ø               | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> Ø                                                         |
| 86                 | 3-N[S(O) <sub>2</sub> Ø] <sub>2</sub> | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> Ø                                                         |
| 87                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | N                               | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>          |
| 88                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub><br>+ - I |
| 89                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                         |
| 90                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                               | N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                        |

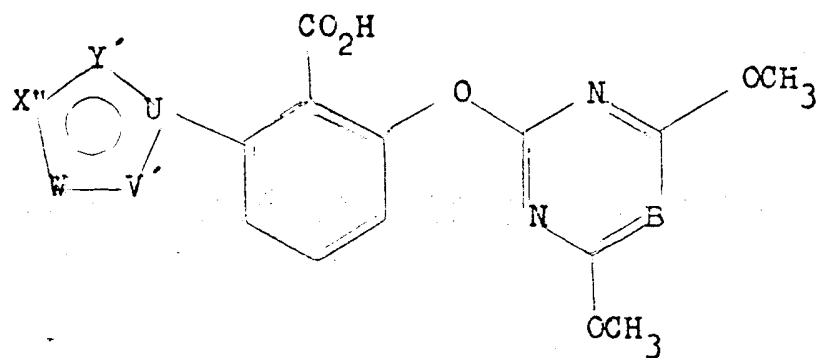
| slouče-<br>nina č. | X                                     | Y | P | R                               | R <sup>1</sup>   | R <sup>4</sup> | M                                                                    |
|--------------------|---------------------------------------|---|---|---------------------------------|------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------|
| 91                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | N=C(CH <sub>3</sub> )SCH <sub>3</sub>                                |
| 92                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | Ø, 4-NO <sub>2</sub>                                                 |
| 93                 | 4-Cl                                  | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | Ø, 4-NO <sub>2</sub>                                                 |
| 94                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H                                    |
| 95                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | CH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> H                                |
| 96                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                      |
| 97                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>        |
| 98                 | 4-Cl                                  | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>        |
| 99                 | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | CH(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>      |
| 100                | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>     |
| 101                | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | CH(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 102                | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>2</sub> C(O)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 |
| 103                | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>2</sub> C(O)N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>   |
| 104                | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | Na <sup>+</sup>                                                      |
| 105                | 4-Cl                                  | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | Na <sup>+</sup>                                                      |
| 106                | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                         |
| 107                | H                                     | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | +NH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                   |
| 108                | 4-Cl                                  | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | +NH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                   |
| 109                | 4-Cl                                  | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | +NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>                 |
| 110                | 4-NHC(O)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H | H | OCH <sub>3</sub>                | OCH <sub>3</sub> | H              | H<br>komplexní ethanol                                               |
| 111                | H                                     | H | H | NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Cl               | H              | H<br>hydrochlorid                                                    |



slouče-  
nina č.

|     | X                 | Y | P | R                | R <sup>1</sup>   | R <sup>4</sup> | M                 |
|-----|-------------------|---|---|------------------|------------------|----------------|-------------------|
| 112 | H                 | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | -              | H                 |
| 113 | 4-Cl              | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | -              | H                 |
| 114 | 4-F               | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | -              | H                 |
| 115 | 4-CH <sub>3</sub> | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | -              | H                 |
| 116 | H                 | H | H | OCH <sub>3</sub> | Cl               | -              | H                 |
| 117 | H                 | H | H | OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>  | -              | H                 |
| 118 | H                 | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | -              | CH <sub>2</sub> Ø |
| 119 | 4-F               | H | H | OCH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | -              | CH <sub>2</sub> Ø |
| 120 | H                 | H | H | OCH <sub>3</sub> | Cl               | -              | CH <sub>2</sub> Ø |
| 121 | H                 | H | H | OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>  | -              | CH <sub>2</sub> Ø |

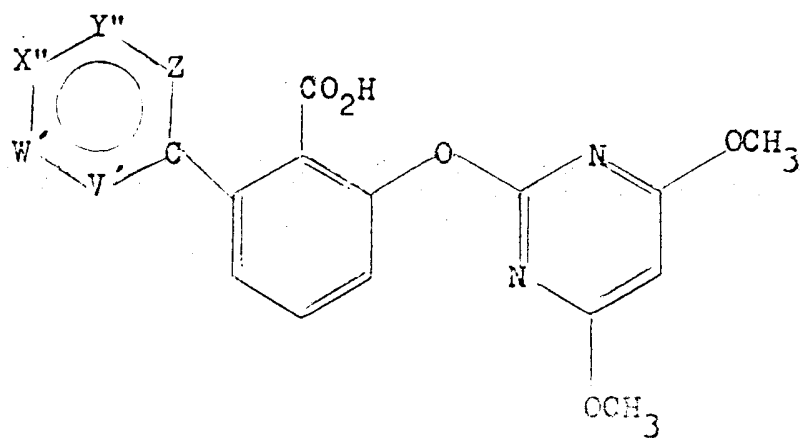
T a b u l k a 1A



| slouče-<br>nina č. | P | V  | W  | X'' | Y' | B               | R <sup>4</sup> |
|--------------------|---|----|----|-----|----|-----------------|----------------|
| 1a                 | C | CH | CH | CH  | S  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 2a                 | C | CH | CH | S   | CH | CR <sup>4</sup> | H              |
| 3a                 | C | CH | CH | CH  | O  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 4a                 | C | CH | CH | O   | CH | CR <sup>4</sup> | H              |
| 5a                 | C | CH | CH | CH  | N  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 6a                 | C | CH | CH | N   | CH | CR <sup>4</sup> | H              |
| 7a                 | C | CH | CH | N   | N  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 8a                 | C | CH | CH | N   | O  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 9a                 | C | CH | CH | N   | S  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 10a                | C | CH | N  | CH  | N  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 11a                | C | CH | N  | CH  | O  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 12a                | C | CH | N  | CH  | S  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 13a                | C | N  | CH | CH  | N  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 14a                | C | N  | CH | CH  | O  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 15a                | C | N  | CH | CH  | S  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 16a                | C | CH | N  | N   | N  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 17a                | C | CH | N  | N   | O  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 18a                | C | CH | N  | N   | S  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 19a                | C | N  | CH | N   | N  | CR <sup>4</sup> | H              |

| slouče-<br>nina č. | P | V  | W  | X"               | Y' | B               | R <sup>4</sup> |
|--------------------|---|----|----|------------------|----|-----------------|----------------|
| 20a                | C | N  | CH | N                | O  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 21a                | C | N  | CH | N                | S  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 22a                | C | N  | N  | N                | N  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 23a                | N | CH | CH | N                | N  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 24a                | N | CH | N  | N                | CH | CR <sup>4</sup> | H              |
| 25a                | N | CH | CH | CH               | N  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 26a                | N | CH | CH | N                | CH | CR <sup>4</sup> | H              |
| 27a                | C | CH | CH | CCH <sub>3</sub> | S  | CR <sup>4</sup> | H              |
| 28a                | C | CH | CH | CCH <sub>3</sub> | S  | N               | -              |

T a b u l k a 1B



| slouče-<br>nina č. | V' | W' | X'' | Y'' | Z  | M                     |
|--------------------|----|----|-----|-----|----|-----------------------|
| 1b                 | N  | CH | CH  | CH  | CH | H                     |
| 2b                 | CH | N  | CH  | CH  | CH | H                     |
| 3b                 | CH | CH | N   | CH  | CH | H                     |
| 4b                 | N  | CH | CH  | CH  | N  | H                     |
| 5b                 | CH | N  | CH  | CH  | N  | H                     |
| 6b                 | CH | CH | N   | CH  | N  | H                     |
| 7b                 | N  | CH | N   | CH  | N  | H                     |
| 8b                 | N  | N  | CH  | CH  | N  | H                     |
| 9b                 | CH | N  | CH  | N   | N  | H                     |
| 10b                | CH | CH | N   | CH  | CH | $\text{CH}_2\text{O}$ |

T a b u l k a 2  
Identifikační vlastnosti

| sloučenina<br>č. | teplota tání<br>(°C) | empirický vzorec        |
|------------------|----------------------|-------------------------|
| 1                | 75-78                | $C_{19}H_{16}N_2O_5$    |
| 2                | 125-129              | $C_{19}H_{15}ClN_2O_5$  |
| 3                | 142-145              | $C_{19}H_{15}ClN_2O_5$  |
| 4                | 134,5-148            | $C_{19}H_{15}FN_2O_5$   |
| 5                | 134-138              | $C_{19}H_{15}FN_2O_5$   |
| 6                | 79-80                | $C_{20}H_{18}N_2O_5$    |
| 7                | olej                 | $C_{20}H_{18}N_2O_5$    |
| 8                | 148-149              | $C_{20}H_{16}N_2O_5$    |
| 9                | 138-140              | $C_{19}H_{15}ClN_2O_5$  |
| 10               | 162-163              | $C_{20}H_{18}N_2O_6$    |
| 11               | 128,5-129,5          | $C_{20}H_{18}N_2O_6$    |
| 12               | 137-141              | $C_{20}H_{18}N_2O_7S$   |
| 13               | 59-65                | $C_{22}H_{22}N_2O_5$    |
| 14               | 143-145              | $C_{20}H_{15}F_3N_2O_5$ |
| 15               | 70 (rozklad)         | $C_{20}H_{18}N_2O_7$    |
| 16               | 147-149              | $C_{21}H_{20}N_2O_7$    |

T a b u l k a 2A

| sloučenina<br>č. | teplota tání<br>(°C) | empirický vzorec      |
|------------------|----------------------|-----------------------|
| 1a               | 139-140              | $C_{17}H_{14}N_2O_5S$ |
| 2a               |                      | $C_{17}H_{14}N_2O_5S$ |
| 3a               |                      | $C_{17}H_{14}N_2O_6$  |
| 4a               |                      | $C_{17}H_{14}N_2O_6$  |

T a b u l k a 3

Herbicidní účinnost při použití před vzejtím

| sloučenina<br>č. | 1                                | 3   | 4   | 5   |
|------------------|----------------------------------|-----|-----|-----|
| dávka (g/ha)     | 125                              | 125 | 125 | 125 |
| hodnocení        | procenta ve srovnání s kontrolou |     |     |     |
| mračňák          | 95                               | 95  | 95  | 95  |
| psárka           | 95                               | 95  | 95  | 100 |
| soja             | 95                               | 95  | 95  | 90  |
| batát            | 95                               | 95  | 95  | 95  |
| bér              | 95                               | 90  | 95  | 90  |
| čirok            | 95                               | 95  | 95  | 95  |
| ptačinec         | 100                              | 95  | 95  | 95  |
| pšenice          | 100                              | 85  | 100 | 100 |
| řepěň            | 85                               | 95  | 90  | 95  |
| kukuřice         | 100                              | 100 | 100 | 100 |

| sloučenina č. | 6                                | 7   | 8   | 9   |
|---------------|----------------------------------|-----|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 125                              | 125 | 125 | 125 |
| hodnocení     | procenta ve srovnání s kontrolou |     |     |     |
| mračňák       | 95                               | 90  | 95  | 70  |
| psárka        | 95                               | 95  | 95  | 95  |
| soja          | 95                               | 95  | 95  | 85  |
| batát         | 95                               | 85  | 95  | 85  |
| bér           | 95                               | 95  | 95  | 85  |
| čirok         | 95                               | 90  | 95  | 90  |
| ptačinec      | 90                               | 95  | 95  | 95  |
| pšenice       | 95                               | 95  | 100 | 90  |
| řepěň         | 85                               | 85  | 90  | 60  |
| kukuřice      | 90                               | 95  | 100 | 95  |

| sloučenina č. | 9                                | 10   | 11   | 12   |
|---------------|----------------------------------|------|------|------|
| dávka (g/ha)  | 125                              | 62,5 | 62,5 | 62,5 |
| hodnocení     | procenta ve srovnání s kontrolou |      |      |      |
| mračňák       | 80                               | 90   | 85   | 15   |
| psárka        | 100                              | 95   | 95   | 95   |
| soja          | 95                               | 95   | 95   | 40   |
| batát         | 95                               | 80   | 85   | 20   |
| bér           | 95                               | 90   | 90   | 85   |
| čirok         | 95                               | 95   | 95   | 50   |
| ptačinec      | 95                               | 95   | 95   | 95   |
| pšenice       | 95                               | 90   | 95   | 30   |
| řepěň         | 80                               | 80   | 90   | 10   |
| kukuřice      | 95                               | 95   | 95   | 40   |

| sloučenina č. | 13                               | 14   | 15   | 16   |
|---------------|----------------------------------|------|------|------|
| dávka (g/ha)  | 62,5                             | 62,5 | 62,5 | 62,5 |
| hodnocení     | procenta ve srovnání s kontrolou |      |      |      |
| mračňák       | 30                               | 70   | 85   | 90   |
| psárka        | 95                               | 100  | 100  | 95   |
| soja          | 95                               | 95   | 95   | 95   |
| batát         | 90                               | 90   | 90   | 90   |
| bér           | 90                               | 90   | 95   | 100  |
| čirok         | 95                               | 95   | 95   | 95   |
| ptačinec      | 100                              | 100  | 100  | 100  |
| pšenice       | 40                               | 95   | 95   | 100  |
| řepěň         | 80                               | 85   | 80   | 85   |
| kukuřice      | 95                               | 100  | 100  | 100  |

| sloučenina č. | 18                               | 20   | 21   | 22  |
|---------------|----------------------------------|------|------|-----|
| dávka (g/ha)  | 62,5                             | 62,5 | 62,5 | 300 |
| hodnocení     | procenta ve srovnání s kontrolou |      |      |     |
| mračňák       | 60                               | 15   | 70   | 90  |
| psárka        | 95                               | 90   | 80   | 95  |
| soja          | 70                               | 50   | 85   | 95  |
| batát         | 80                               | 20   | 70   | 95  |
| bér           | 90                               | 0    | 0    | 85  |
| čirok         | 80                               | 70   | 70   | 95  |
| ptačinec      | 95                               | 95   | 85   | 95  |
| pšenice       | 15                               | 10   | 20   | 100 |
| řepěň         | 85                               | 50   | 60   | 90  |
| kukuřice      | 85                               | 15   | 90   | 100 |

| sloučenina č. | 23                               | 23   | 24   | 25  |
|---------------|----------------------------------|------|------|-----|
| dávka (g/ha)  | 31,3                             | 31,3 | 62,5 | 300 |
| hodnocení     | procenta ve srovnání s kontrolou |      |      |     |
| mračňák       | 5                                | 0    | 30   | 50  |
| psárka        | 5                                | 0    | 80   | 95  |
| soja          | 0                                | 0    | 0    | 85  |
| batát         | 10                               | 0    | 15   | 70  |
| bér           | 5                                | 0    | 0    | 70  |
| čirok         | 15                               | 0    | 50   | 95  |
| ptačinec      | 0                                | 5    | 80   | 95  |
| pšenice       | 0                                | 5    | 0    | 100 |
| řepa          | 20                               | 0    | 30   | 15  |
| kukuřice      | 5                                | 5    | 15   | 100 |

| sloučenina č. | 26                               | 27   | 28  | 29   |
|---------------|----------------------------------|------|-----|------|
| dávka (g/ha)  | 250                              | 62,5 | 250 | 62,5 |
| hodnocení     | procenta ve srovnání s kontrolou |      |     |      |
| mračňák       | 95                               | 80   | 50  | 10   |
| psárka        | 95                               | 95   | 85  | 50   |
| soja          | 85                               | 95   | 15  | 5    |
| batát         | 90                               | 85   | 60  | 5    |
| bér           | 95                               | 90   | 85  | 50   |
| čirok         | 95                               | 90   | 70  | 20   |
| ptačinec      | 95                               | 100  | 85  | 90   |
| pšenice       | 100                              | 95   | 5   | 0    |
| řepa          | 80                               | 70   | 10  | 15   |
| kukuřice      | 95                               | 100  | 15  | 15   |

| sloučenina č. | 30                               | 31   | 32   | 33  |
|---------------|----------------------------------|------|------|-----|
| dávka (g/ha)  | 62,5                             | 62,5 | 1000 | 100 |
| hodnocení     | procenta ve srovnání s kontrolou |      |      |     |
| mračňák       | 5                                | 5    | 95   | 50  |
| psárka        | 85                               | 0    | 95   | 90  |
| soja          | 0                                | 0    | 80   | 80  |
| batát         | 10                               | 0    | 95   | 60  |
| bér           | 0                                | 20   | 95   | 60  |
| čirok         | 20                               | 10   | 95   | 70  |
| ptačinec      | 60                               | 5    | 95   | 95  |
| pšenice       | 0                                | 0    | 85   | 0   |
| řepěň         | 20                               | 0    | 70   | 50  |
| kukuřice      | 15                               | 0    | 85   | 50  |

| sloučenina č. | 34                               | 35  | 36   | 37   |
|---------------|----------------------------------|-----|------|------|
| dávka (g/ha)  | 125                              | 125 | 31,3 | 31,3 |
| hodnocení     | procenta ve srovnání s kontrolou |     |      |      |
| mračňák       | 60                               | 80  | 10   | 80   |
| psárka        | 40                               | 95  | 70   | 70   |
| soja          | 60                               | 60  | 0    | 85   |
| batát         | 40                               | 90  | 40   | 95   |
| bér           | 15                               | 95  | 0    | 70   |
| čirok         | 20                               | 90  | 0    | 85   |
| ptačinec      | 60                               | 100 | 90   | 95   |
| pšenice       | 5                                | 100 | 0    | 60   |
| řepěň         | 30                               | 90  | 5    | 70   |
| kukuřice      | 20                               | 100 | 10   | 90   |

| sloučenina č. | 38                               | 39  | 40  | 41  |
|---------------|----------------------------------|-----|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 31,3                             | 250 | 300 | 300 |
| hodnocení     | procenta ve srovnání s kontrolou |     |     |     |
| mračňák       | 60                               | 10  | 60  | 5   |
| psárka        | 70                               | 60  | 95  | 70  |
| soja          | 50                               | 15  | 40  | 10  |
| batát         | 60                               | 50  | 90  | 10  |
| bér           | 90                               | 70  | 30  | 30  |
| čirok         | 40                               | 70  | 80  | 50  |
| ptačinec      | 85                               | 40  | 100 | 95  |
| pšenice       | 10                               | 5   | 10  | 10  |
| řepěň         | 30                               | 10  | 60  | 5   |
| kukuřice      | 30                               | 15  | 60  | 30  |

| sloučenina č. | 42                               | 43   | 44  | 45  |
|---------------|----------------------------------|------|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 62,5                             | 62,5 | 300 | 500 |
| hodnocení     | procenta ve srovnání s kontrolou |      |     |     |
| mračňák       | 80                               | 70   | 0   | 30  |
| psárka        | 95                               | 90   | 70  | 0   |
| soja          | 95                               | 95   | 30  | 10  |
| batát         | 85                               | 90   | 60  | 50  |
| bér           | 90                               | 70   | 85  | 0   |
| čirok         | 95                               | 95   | 95  | 5   |
| ptačinec      | 95                               | 95   | 80  | 0   |
| pšenice       | 70                               | 100  | 20  | 0   |
| řepěň         | 80                               | 70   | 30  | 0   |
| kukuřice      | 95                               | 95   | 95  | 10  |

|               |                                  |     |     |     |
|---------------|----------------------------------|-----|-----|-----|
| sloučenina č. | 47                               | 48  | 51  | 52  |
| dávka (g/ha)  | 125                              | 500 | 300 | 500 |
| hodnocení     | procenta ve srovnání s kontrolou |     |     |     |

|          |    |     |    |    |
|----------|----|-----|----|----|
| mračňák  | 70 | 80  | 15 | 40 |
| psárka   | 95 | 95  | 5  | 90 |
| soja     | 90 | 80  | 0  | 40 |
| batát    | 90 | 90  | 0  | 70 |
| bér      | 30 | 70  | 5  | 90 |
| čirok    | 90 | 90  | 0  | 90 |
| ptačinec | 95 | 100 | 0  | 80 |
| pšenice  | 80 | 60  | 5  | 90 |
| řepěň    | 60 | 90  | 0  | 0  |
| kukuřice | 90 | 70  | 10 | 90 |

|               |                                  |     |     |     |
|---------------|----------------------------------|-----|-----|-----|
| sloučenina č. | 53                               | 54  | 54  | 55  |
| dávka g/ha)   | 250                              | 300 | 100 | 250 |
| hodnocení     | procenta ve srovnání s kontrolou |     |     |     |

|          |     |     |     |    |
|----------|-----|-----|-----|----|
| mračňák  | 70  | 90  | 90  | 0  |
| psárka   | 100 | 95  | 95  | 15 |
| soja     | 80  | 95  | 95  | 0  |
| batát    | 90  | 95  | 95  | 0  |
| bér      | 90  | 90  | 40  | 20 |
| čirok    | 95  | 95  | 95  | 20 |
| ptačinec | 100 | 100 | 95  | 15 |
| pšenice  | 95  | 100 | 100 | 5  |
| řepěň    | 40  | 85  | 90  | 0  |
| kukuřice | 100 | 95  | 95  | 30 |

| sloučenina č. | 56                        | 57  | 58  | 58  |
|---------------|---------------------------|-----|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 250                       | 250 | 250 | 250 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |     |
| mračňák       | 20                        | 30  | 50  | 80  |
| psárka        | 90                        | 20  | 95  | 90  |
| soja          | 0                         | 0   | 0   | 0   |
| batát         | 15                        | 30  | 30  | 60  |
| bér           | 10                        | 0   | 20  | 30  |
| čirok         | 20                        | 0   | 60  | 90  |
| ptačinec      | 85                        | 50  | 95  | 80  |
| pšenice       | 40                        | 0   | 30  | 60  |
| žepěň         | 15                        | 20  | 30  | 40  |
| kukuřice      | 5                         | 30  | 90  | 85  |

| sloučenina č. | 59                        | 60   | 60   | 62  |
|---------------|---------------------------|------|------|-----|
| dávka (g/ha)  | 250                       | 1000 | 1000 | 250 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |      |     |
| mračňák       | 15                        | 0    | 0    | 60  |
| psárka        | 40                        | 5    | 10   | 95  |
| soja          | 30                        | 5    | 0    | 90  |
| batát         | 15                        | 0    | 0    | 90  |
| bér           | 50                        | 0    | 5    | 70  |
| čirok         | 50                        | 15   | 5    | 85  |
| ptačinec      | 90                        | 80   | 80   | 95  |
| pšenice       | 5                         | 5    | 5    | 85  |
| žepěň         | 10                        | 5    | 0    | 60  |
| kukuřice      | 15                        | 10   | 10   | 80  |

| sloučenina č. | 63                        | 64                  | 65   | 66   |
|---------------|---------------------------|---------------------|------|------|
| dávka (g/ha)  | 1000                      | 1000                | 1000 | 1000 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |                     |      |      |
| mračňák       | 40                        | 80                  | 30   | 5    |
| psárka        | 30                        | 90                  | 0    | 5    |
| soja          | 90                        | 95                  | 85   | 90   |
| batát         | 70                        | 90                  | 0    | 80   |
| bér           | 0                         | 70                  | 0    | 20   |
| čirok         | 60                        | 95                  | 20   | 5    |
| ptačinec      | 95                        | nebylo<br>provedeno | 50   | 95   |
| pšenice       | 5                         | 70                  | 0    | 5    |
| řepěň         | 60                        | 80                  | 15   | 10   |
| kukuřice      | 60                        | 70                  | 50   | 10   |

| sloučenina č. | 67                        | 68   | 69   | 70  |
|---------------|---------------------------|------|------|-----|
| dávka (g/ha)  | 1000                      | 1000 | 1000 | 500 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |      |     |
| mračňák       | 30                        | 5    | 5    | 60  |
| psárka        | 90                        | 5    | 10   | 80  |
| soja          | 5                         | 5    | 5    | 80  |
| batát         | 40                        | 0    | 0    | 70  |
| bér           | 5                         | 5    | 10   | 50  |
| čirok         | 50                        | 40   | 10   | 85  |
| ptačinec      | 95                        | 40   | 95   | 95  |
| pšenice       | 5                         | 10   | 10   | 70  |
| řepěň         | 20                        | 20   | 0    | 50  |
| kukuřice      | 40                        | 50   | 10   | 50  |

| sloučenina č. | 71                        | 72  | 73  | 74  |
|---------------|---------------------------|-----|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 1000                      | 300 | 125 | 300 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |     |

|          |     |    |    |     |
|----------|-----|----|----|-----|
| mračňák  | 80  | 70 | 90 | 95  |
| psárka   | 100 | 90 | 95 | 100 |
| soja     | 95  | 85 | 95 | 90  |
| batát    | 95  | 90 | 85 | 90  |
| bér      | 85  | 90 | 95 | 100 |
| čirok    | 100 | 90 | 95 | 90  |
| ptačinec | 100 | 95 | 95 | 100 |
| pšenice  | 95  | 90 | 95 | 90  |
| řepěň    | 80  | 60 | 80 | 60  |
| kukuřice | 95  | 80 | 90 | 70  |

| sloučenina č. | 75                        | 76   | 77   | 78  |
|---------------|---------------------------|------|------|-----|
| dávka (g/ha)  | 1000                      | 1000 | 1000 | 250 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |      |     |

|          |     |     |    |     |
|----------|-----|-----|----|-----|
| mračňák  | 80  | 90  | 90 | 90  |
| psárka   | 95  | 95  | 95 | 95  |
| soja     | 90  | 95  | 90 | 90  |
| batát    | 90  | 95  | 95 | 90  |
| bér      | 40  | 90  | 30 | 90  |
| čirok    | 95  | 95  | 90 | 95  |
| ptačinec | 100 | 95  | 95 | 100 |
| pšenice  | 15  | 95  | 10 | 95  |
| řepěň    | 80  | 85  | 90 | 90  |
| kukuřice | 95  | 100 | 95 | 95  |

|               |                           |      |     |     |
|---------------|---------------------------|------|-----|-----|
| sloučenina č. | 79                        | 80   | 87  | 88  |
| dávka (g/ha)  | 1000                      | 1000 | 125 | 125 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |     |     |

|          |     |     |    |    |
|----------|-----|-----|----|----|
| mračňák  | 85  | 60  | 0  | 0  |
| psárka   | 100 | 90  | 10 | 20 |
| soja     | 90  | 0   | 20 | 5  |
| batát    | 95  | 0   | 5  | 0  |
| bér      | 95  | 10  | 50 | 30 |
| čirok    | 95  | 50  | 30 | 5  |
| ptačinec | 100 | 100 | 80 | 15 |
| pšenice  | 60  | 60  | 0  | 0  |
| řepěň    | 85  | 0   | 0  | 0  |
| kukuřice | 90  | 5   | 15 | 5  |

|               |                           |     |      |      |
|---------------|---------------------------|-----|------|------|
| sloučenina č. | 89                        | 90  | 90   | 91   |
| dávka (g/ha)  | 125                       | 250 | 31,3 | 1000 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |      |      |

|          |    |     |     |     |
|----------|----|-----|-----|-----|
| mračňák  | 15 | 95  | 80  | 95  |
| psárka   | 10 | 95  | 95  | 95  |
| soja     | 10 | 95  | 90  | 95  |
| batát    | 10 | 90  | 80  | 95  |
| bér      | 60 | 95  | 90  | 100 |
| čirok    | 20 | 90  | 90  | 100 |
| ptačinec | 80 | 100 | 100 | 100 |
| pšenice  | 5  | 85  | 80  | 100 |
| řepěň    | 5  | 85  | 70  | 90  |
| kukuřice | 15 | 90  | 90  | 100 |

|               |                           |      |     |      |
|---------------|---------------------------|------|-----|------|
| sloučenina č. | 92                        | 94   | 95  | 96   |
| dávka (g/ha)  | 250                       | 1000 | 300 | 1000 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |     |      |

|          |    |     |    |     |
|----------|----|-----|----|-----|
| mračňák  | 50 | 90  | 20 | 90  |
| psárka   | 95 | 90  | 60 | 100 |
| soja     | 30 | 95  | 10 | 90  |
| batát    | 95 | 50  | 20 | 85  |
| bér      | 70 | 0   | 0  | 80  |
| čirok    | 85 | 65  | 60 | 100 |
| ptačinec | 95 | 100 | 80 | 100 |
| pšenice  | 20 | 75  | 0  | 100 |
| řepěň    | 20 | 70  | 0  | 70  |
| kukuřice | 40 | 70  | 20 | 100 |

|               |                           |      |     |      |
|---------------|---------------------------|------|-----|------|
| sloučenina č. | 97                        | 98   | 99  | 100  |
| dávka (g/ha)  | 300                       | 1000 | 300 | 1000 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |     |      |

|          |    |     |     |     |
|----------|----|-----|-----|-----|
| mračňák  | 40 | 85  | 40  | 95  |
| psárka   | 85 | 95  | 90  | 95  |
| soja     | 90 | 90  | 50  | 90  |
| batát    | 60 | 90  | 50  | 100 |
| bér      | 70 | 90  | 10  | 95  |
| čirok    | 90 | 95  | 40  | 100 |
| ptačinec | 95 | 100 | 100 | 100 |
| pšenice  | 15 | 30  | 0   | 100 |
| řepěň    | 20 | 90  | 10  | 80  |
| kukuřice | 40 | 95  | 30  | 100 |

| sloučenina č. | 101                       | 102  | 104  | 105 |
|---------------|---------------------------|------|------|-----|
| dávka (g/ha)  | 1000                      | 1000 | 31,3 | 30  |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |      |     |
| mračňák       | 40                        | 100  | 90   | 90  |
| psárka        | 95                        | 95   | 95   | 100 |
| soja          | 80                        | 90   | 95   | 90  |
| batát         | 40                        | 90   | 90   | 95  |
| bér           | 80                        | 50   | 85   | 90  |
| čirok         | 95                        | 95   | 95   | 95  |
| ptačinec      | 95                        | 100  | 100  | 100 |
| pšenice       | 80                        | 95   | 100  | 70  |
| řepěň         | 70                        | 40   | 80   | 90  |
| kukuřice      | 80                        | 95   | 95   | 100 |

| sloučenina č. | 106                       | 107  | 108 | 109 |
|---------------|---------------------------|------|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 31,3                      | 31,3 | 30  | 30  |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |     |     |
| mračňák       | 85                        | 80   | 85  | 80  |
| psárka        | 95                        | 95   | 100 | 95  |
| soja          | 95                        | 95   | 95  | 90  |
| batát         | 90                        | 80   | 95  | 85  |
| bér           | 85                        | 70   | 95  | 85  |
| čirok         | 95                        | 95   | 95  | 95  |
| ptačinec      | 100                       | 100  | 100 | 100 |
| pšenice       | 100                       | 95   | 80  | 70  |
| řepěň         | 85                        | 70   | 85  | 80  |
| kukuřice      | 95                        | 90   | 100 | 95  |

| sloučenina č. | 110                       | 111 | 112  | 112 |
|---------------|---------------------------|-----|------|-----|
| dávka (g/ha)  | 62,5                      | 250 | 1000 | 100 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |      |     |
| mračňák       | 20                        | 0   | 95   | 95  |
| psárka        | 60                        | 0   | 95   | 95  |
| soja          | 15                        | 0   | 95   | 95  |
| batát         | 40                        | 0   | 95   | 95  |
| bér           | 70                        | 0   | 100  | 90  |
| čirok         | 10                        | 0   | 100  | 95  |
| ptačinec      | 60                        | 0   | 100  | 95  |
| pšenice       | 15                        | 0   | 100  | 100 |
| řepěň         | 10                        | 0   | 90   | 70  |
| kukuřice      | 15                        | 10  | 100  | 100 |

| sloučenina č. | 113                       | 114 | 115 | 116  |
|---------------|---------------------------|-----|-----|------|
| dávka (g/ha)  | 300                       | 300 | 300 | 1000 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |      |
| mračňák       | 95                        | 95  | 95  | 30   |
| psárka        | 100                       | 95  | 95  | 85   |
| soja          | 95                        | 95  | 95  | 70   |
| batát         | 90                        | 90  | 95  | 60   |
| bér           | 100                       | 100 | 100 | 5    |
| čirok         | 100                       | 100 | 100 | 50   |
| ptačinec      | 100                       | 100 | 100 | 95   |
| pšenice       | 100                       | 100 | 100 | 60   |
| řepěň         | 95                        | 80  | 70  | 15   |
| kukuřice      | 100                       | 100 | 100 | 80   |

|               |                              |
|---------------|------------------------------|
| sloučenina č. | 117                          |
| dávka (g/ha)  | 1000                         |
| hodnocení     | % ve srovnání<br>s kontrolou |

---

|          |     |
|----------|-----|
| mračňák  | 90  |
| psárka   | 95  |
| soja     | 95  |
| batát    | 95  |
| bér      | 100 |
| čirok    | 95  |
| ptačinec | 100 |
| pšenice  | 100 |
| řepěň    | 90  |
| kukuřice | 100 |

---

Tabulka 3a

Herbicidní účinnost při použití před vzejitím

| sloučenina č. | 1a                        | 2a  | 3a   |
|---------------|---------------------------|-----|------|
| dávka (g/ha)  | 125                       | 125 | 62,5 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |      |
| mračňák       | 95                        | 70  | 90   |
| psárka        | 95                        | 95  | 95   |
| soja          | 95                        | 85  | 95   |
| batát         | 85                        | 85  | 80   |
| bér           | 90                        | 85  | 90   |
| čirok         | 90                        | 90  | 95   |
| ptačinec      | 100                       | 95  | 95   |
| pšenice       | 95                        | 90  | 90   |
| řepěň         | 85                        | 60  | 80   |
| kukuřice      | 95                        | 95  | 95   |

| sloučenina č. | 4a                        | 27a | 28a |
|---------------|---------------------------|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 62,5                      | 300 | 300 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |
| mračňák       | 85                        | 95  | 90  |
| psárka        | 95                        | 95  | 95  |
| soja          | 95                        | 90  | 90  |
| batát         | 85                        | 90  | 90  |
| bér           | 90                        | 100 | 95  |
| čirok         | 95                        | 100 | 95  |
| ptačinec      | 95                        | 100 | 95  |
| pšenice       | 95                        | 95  | 95  |
| řepěň         | 90                        | 80  | 20  |
| kukuřice      | 95                        | 95  | 100 |

Tabulka 3b

Herbicidní účinnost při použití před vzejitím

| sloučenina č. | 2b                        | 3b  | 10b |
|---------------|---------------------------|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 100                       | 300 | 300 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |
| mračňák       | 85                        | 95  | 30  |
| psárka        | 95                        | 100 | 80  |
| soja          | 95                        | 95  | 0   |
| batát         | 95                        | 95  | 15  |
| bér           | 20                        | 100 | 60  |
| čirok         | 95                        | 100 | 15  |
| ptačinec      | 100                       | 100 | 95  |
| pšenice       | 100                       | 100 | 5   |
| řepěň         | 40                        | 90  | 0   |
| kukuřice      | 95                        | 100 | 10  |

T a b u l k a 4

Herbicidní účinnost při použití po vzejití

| sloučenina č. | 1                         | 3   | 4   | 5   |
|---------------|---------------------------|-----|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 125                       | 125 | 125 | 125 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |     |
| mračňák       | 100                       | 90  | 100 | 80  |
| psárka        | 100                       | 100 | 95  | 100 |
| soja          | 95                        | 100 | 95  | 100 |
| batát         | 95                        | 100 | 100 | 90  |
| bér           | 95                        | 100 | 60  | 95  |
| čirok         | 100                       | 100 | 100 | 100 |
| ptačinec      | 100                       | 100 | 100 | 100 |
| pšenice       | 100                       | 70  | 100 | 95  |
| řepěň         | 95                        | 100 | 95  | 95  |
| kukuřice      | 100                       | 90  | 100 | 100 |

| sloučenina č. | 6                         | 7   | 8   | 9   |
|---------------|---------------------------|-----|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 125                       | 125 | 125 | 125 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |     |
| mračňák       | 60                        | 10  | 50  | 40  |
| psárka        | 100                       | 100 | 100 | 95  |
| soja          | 100                       | 90  | 100 | 85  |
| batát         | 80                        | 40  | 85  | 80  |
| bér           | 60                        | 20  | 100 | 10  |
| čirok         | 100                       | 100 | 100 | 70  |
| ptačinec      | 80                        | 90  | 100 | 80  |
| pšenice       | 50                        | 40  | 100 | 85  |
| řepěň         | 30                        | 85  | 90  | 70  |
| kukuřice      | 40                        | 25  | 100 | 85  |

| sloučenina č. | 10                        | 11   | 12   | 13   |
|---------------|---------------------------|------|------|------|
| dávka (g/ha)  | 62,5                      | 62,5 | 62,5 | 62,5 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |      |      |
| mračňák       | 85                        | 50   | 50   | 40   |
| psárka        | 85                        | 90   | 100  | 100  |
| soja          | 90                        | 90   | 85   | 95   |
| batát         | 90                        | 80   | 80   | 85   |
| bér           | 15                        | 70   | 95   | 100  |
| čirok         | 70                        | 90   | 95   | 100  |
| ptačinec      | 95                        | 95   | 95   | 95   |
| pšenice       | 50                        | 60   | 100  | 100  |
| řepěň         | 95                        | 95   | 30   | 95   |
| kukuřice      | 80                        | 90   | 95   | 100  |

| sloučenina č. | 14                        | 15   | 16   | 18   |
|---------------|---------------------------|------|------|------|
| dávka (g/ha)  | 62,5                      | 62,5 | 62,5 | 62,5 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |      |      |
| mračňák       | 50                        | 60   | 80   | 10   |
| psárka        | 100                       | 100  | 100  | 95   |
| soja          | 95                        | 95   | 95   | 95   |
| batát         | 90                        | 85   | 90   | 80   |
| bér           | 90                        | 95   | 100  | 95   |
| čirok         | 100                       | 100  | 95   | 95   |
| ptačinec      | 95                        | 100  | 100  | 95   |
| pšenice       | 100                       | 100  | 100  | 95   |
| řepěň         | 95                        | 95   | 95   | 90   |
| kukuřice      | 100                       | 95   | 100  | 100  |

| sloučenina č. | 20                        | 21   | 22  | 23   |
|---------------|---------------------------|------|-----|------|
| dávka (g/ha)  | 62,5                      | 62,5 | 300 | 31,3 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |     |      |
| mračňák       | 30                        | 20   | 95  | 0    |
| psárka        | 95                        | 40   | 100 | 0    |
| soja          | 90                        | 90   | 100 | 20   |
| batát         | 80                        | 80   | 95  | 0    |
| bér           | 0                         | 10   | 95  | 5    |
| čirok         | 70                        | 70   | 100 | 15   |
| ptačinec      | 95                        | 90   | 100 | 0    |
| pšenice       | 40                        | 70   | 100 | 5    |
| řepěň         | 60                        | 20   | 100 | 0    |
| kukuřice      | 85                        | 100  | 100 | 10   |

| sloučenina č. | 23                        | 24   | 25  | 26  |
|---------------|---------------------------|------|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 31,3                      | 62,5 | 300 | 250 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |     |     |
| mračňák       | 0                         | 30   | 50  | 70  |
| psárka        | 5                         | 80   | 95  | 100 |
| soja          | 5                         | 80   | 95  | 95  |
| batát         | 20                        | 70   | 90  | 90  |
| bér           | 5                         | 5    | 30  | 100 |
| čirok         | 10                        | 30   | 95  | 100 |
| ptačinec      | 10                        | 95   | 100 | 100 |
| pšenice       | 0                         | 70   | 100 | 100 |
| řepěň         | 0                         | 50   | 85  | 90  |
| kukuřice      | 5                         | 85   | 100 | 100 |

| sloučenina č. | 27                        | 28  | 29   | 30   |
|---------------|---------------------------|-----|------|------|
| dávka (g/ha)  | 62,5                      | 250 | 62,5 | 62,5 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |      |      |
| mračňák       | 60                        | 30  | 30   | 10   |
| psárka        | 100                       | 100 | 85   | 85   |
| soja          | 95                        | 90  | 85   | 60   |
| batát         | 85                        | 70  | 60   | 20   |
| bér           | 70                        | 70  | 60   | 15   |
| čirok         | 85                        | 95  | 70   | 50   |
| ptačinec      | 100                       | 95  | 95   | 20   |
| pšenice       | 90                        | 100 | 80   | 85   |
| řepěň         | 80                        | 70  | 15   | 20   |
| kukuřice      | 100                       | 85  | 90   | 95   |

| sloučenina č. | 31                        | 32   | 33  | 34  |
|---------------|---------------------------|------|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 62,5                      | 1000 | 100 | 125 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |     |     |
| mračňák       | 0                         | 80   | 20  | 85  |
| psárka        | 10                        | 95   | 100 | 70  |
| soja          | 20                        | 90   | 85  | 90  |
| batát         | 20                        | 85   | 15  | 80  |
| bér           | 5                         | 95   | 70  | 95  |
| čirok         | 5                         | 100  | 80  | 100 |
| ptačinec      | 15                        | 95   | 100 | 70  |
| pšenice       | 30                        | 100  | 50  | 95  |
| řepěň         | 5                         | 70   | 85  | 60  |
| kukuřice      | 5                         | 95   | 30  | 80  |

| sloučenina č. | 35                        | 36   | 37   | 38   |
|---------------|---------------------------|------|------|------|
| dávka (g/ha)  | 125                       | 31,3 | 31,3 | 31,3 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |      |      |
| mračňák       | 70                        | 10   | 50   | 40   |
| psárka        | 100                       | 80   | 60   | 95   |
| soja          | 90                        | 85   | 90   | 90   |
| batát         | 60                        | 80   | 85   | 80   |
| bér           | 30                        | 30   | 70   | 80   |
| čirok         | 80                        | 60   | 95   | 95   |
| ptačinec      | 100                       | 20   | 70   | 90   |
| pšenice       | 100                       | 50   | 100  | 95   |
| řepěň         | 80                        | 15   | 70   | 60   |
| kukuřice      | 80                        | 15   | 70   | 60   |

| sloučenina č. | 39                        | 40  | 41  | 42   |
|---------------|---------------------------|-----|-----|------|
| dávka (g/ha)  | 250                       | 300 | 300 | 62,5 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |      |
| mračňák       | 10                        | 40  | 40  | 50   |
| psárka        | 80                        | 90  | 30  | 95   |
| soja          | 85                        | 95  | 90  | 95   |
| batát         | 50                        | 70  | 50  | 80   |
| bér           | 85                        | 95  | 30  | 60   |
| čirok         | 60                        | 100 | 50  | 95   |
| ptačinec      | 30                        | 70  | 10  | 95   |
| pšenice       | 70                        | 95  | 15  | 100  |
| řepěň         | 50                        | 40  | 60  | 70   |
| kukuřice      | 40                        | 95  | 20  | 100  |

| sloučenina č. | 43                        | 44  | 45  | 47  |
|---------------|---------------------------|-----|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 62,5                      | 300 | 500 | 125 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |     |
| mračňák       | 70                        | 80  | 20  | 50  |
| psárka        | 95                        | 100 | 70  | 95  |
| soja          | 100                       | 70  | 15  | 90  |
| batát         | 85                        | 85  | 50  | 70  |
| bér           | 95                        | 50  | 5   | 40  |
| čirok         | 95                        | 95  | 10  | 60  |
| ptačinec      | 100                       | 100 | 15  | 95  |
| pšenice       | 100                       | 100 | 0   | 40  |
| řepěň         | 85                        | 85  | 10  | 60  |
| kukuřice      | 100                       | 100 | 15  | 90  |

| sloučenina č. | 48                        | 51  | 52  | 53  |
|---------------|---------------------------|-----|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 500                       | 300 | 500 | 250 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |     |
| mračňák       | 90                        | 20  | 30  | 80  |
| psárka        | 100                       | 40  | 95  | 100 |
| soja          | 80                        | 15  | 70  | 80  |
| batát         | 50                        | 20  | 70  | 80  |
| bér           | 40                        | 15  | 90  | 100 |
| čirok         | 60                        | 15  | 80  | 100 |
| ptačinec      | 95                        | 5   | 95  | 100 |
| pšenice       | 30                        | 80  | 95  | 100 |
| řepěň         | 80                        | 0   | 40  | 40  |
| kukuřice      | 70                        | 30  | 40  | 100 |

| sloučenina č. | 54                        | 54  | 55  | 56  |
|---------------|---------------------------|-----|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 300                       | 100 | 250 | 250 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |     |
| mračňák       | 90                        | 90  | 20  | 10  |
| psárka        | 100                       | 95  | 50  | 95  |
| soja          | 95                        | 95  | 15  | 60  |
| batát         | 90                        | 90  | 15  | 60  |
| bér           | 60                        | 15  | 90  | 40  |
| čirok         | 95                        | 90  | 50  | 80  |
| ptačinec      | 95                        | 95  | 20  | 85  |
| pšenice       | 100                       | 100 | 10  | 100 |
| řepěň         | 90                        | 95  | 20  | 0   |
| kukuřice      | 100                       | 100 | 15  | 50  |

| sloučenina č. | 57                        | 58  | 58  | 59  |
|---------------|---------------------------|-----|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 250                       | 250 | 250 | 250 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |     |
| mračňák       | 0                         | 0   | 20  | 30  |
| psárka        | 30                        | 40  | 70  | 60  |
| soja          | 10                        | 10  | 0   | 60  |
| batát         | 0                         | 0   | 30  | 70  |
| bér           | 0                         | 50  | 70  | 80  |
| čirok         | 30                        | 80  | 50  | 40  |
| ptačinec      | 0                         | 0   | 50  | 40  |
| pšenice       | 0                         | 50  | 90  | 40  |
| řepěň         | 0                         | 0   | 20  | 40  |
| kukuřice      | 20                        | 60  | 80  | 50  |

| sloučenina č. | 60                        | 61   | 62  | 63   |
|---------------|---------------------------|------|-----|------|
| dávka (g/ha)  | 1000                      | 1000 | 250 | 1000 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |     |      |
| mračňák       | 0                         | 0    | 20  | 40   |
| psárka        | 5                         | 0    | 95  | 30   |
| soja          | 20                        | 30   | 95  | 100  |
| batát         | 0                         | 0    | 60  | 90   |
| bér           | 50                        | 15   | 80  | 90   |
| čirok         | 30                        | 10   | 90  | 95   |
| ptačinec      | 0                         | 5    | 95  | 50   |
| pšenice       | 5                         | 15   | 90  | 40   |
| řepěň         | 10                        | 0    | 70  | 40   |
| kukuřice      | 40                        | 5    | 50  | 30   |

| sloučenina č. | 64                        | 65   | 66   | 67   |
|---------------|---------------------------|------|------|------|
| dávka (g/ha)  | 1000                      | 1000 | 1000 | 1000 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |      |      |
| mračňák       | 40                        | 20   | 0    | 15   |
| psárka        | 95                        | 30   | 15   | 90   |
| soja          | 100                       | 90   | 100  | 95   |
| batát         | 80                        | 20   | 90   | 60   |
| bér           | 90                        | 85   | 15   | 50   |
| čirok         | 100                       | 80   | 40   | 80   |
| ptačinec      | 100                       | 50   | 30   | 80   |
| pšenice       | 100                       | 40   | 20   | 95   |
| řepěň         | 70                        | 30   | 30   | 15   |
| kukuřice      | 100                       | 30   | 30   | 95   |

| sloučenina č,<br>dávka (g/ha)<br>hodnocení | 68<br>1000                | 69<br>1000 | 70<br>500 | 71<br>1000 |
|--------------------------------------------|---------------------------|------------|-----------|------------|
|                                            | % ve srovnání s kontrolou |            |           |            |
| mračňák                                    | 15                        | 60         | 5         | 20         |
| psárka                                     | 60                        | 15         | 100       | 80         |
| soja                                       | 85                        | 85         | 95        | 90         |
| batát                                      | 10                        | 80         | 85        | 5          |
| bér                                        | 40                        | 10         | 90        | 70         |
| čirok                                      | 60                        | 15         | 70        | 95         |
| ptačinec                                   | nebylo<br>provedeno       | 40         | 95        | 70         |
| pšenice                                    | 90                        | 15         | 100       | 100        |
| řepěň                                      | 0                         | 20         | 0         | 15         |
| kukuřice                                   | 70                        | 40         | 50        | 90         |

| sloučenina č.<br>dávka (g/ha)<br>hodnocení | 72<br>300                 | 73<br>125 | 74<br>300 | 75<br>1000 |
|--------------------------------------------|---------------------------|-----------|-----------|------------|
|                                            | % ve srovnání s kontrolou |           |           |            |
| mračňák                                    | 20                        | 30        | 50        | 100        |
| psárka                                     | 90                        | 95        | 95        | 95         |
| soja                                       | 95                        | 95        | 90        | 90         |
| batát                                      | 30                        | 90        | 70        | 100        |
| bér                                        | 70                        | 20        | 40        | 40         |
| čirok                                      | 95                        | 100       | 85        | 80         |
| ptačinec                                   | 90                        | 100       | 100       | 90         |
| pšenice                                    | 100                       | 95        | 40        | 40         |
| řepěň                                      | 15                        | 40        | 30        | 90         |
| kukuřice                                   | 95                        | 100       | 40        | 85         |

| sloučenina č.<br>dávka (g/ha)<br>hodnocení | 76<br>1000 | 77<br>1000 | 78<br>250 | 79<br>1000 |
|--------------------------------------------|------------|------------|-----------|------------|
| % ve srovnání s kontrolou                  |            |            |           |            |
| mračňák                                    | 30         | 70         | 70        | 70         |
| psárka                                     | 100        | 95         | 100       | 100        |
| soja                                       | 95         | 95         | 90        | 90         |
| batát                                      | 60         | 85         | 40        | 80         |
| bér                                        | 50         | 60         | 90        | 70         |
| čirok                                      | 100        | 95         | 100       | 95         |
| ptačinec                                   | 95         | 100        | 100       | 100        |
| pšenice                                    | 100        | 30         | 100       | 80         |
| řepěň                                      | 70         | 90         | 60        | 90         |
| kukuřice                                   | 100        | 95         | 100       | 95         |

| sloučenina č.<br>dávka (g/ha)<br>hodnocení | 80<br>1000 | 87<br>125 | 88<br>125 | 89<br>125 |
|--------------------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| % ve srovnání s kontrolou                  |            |           |           |           |
| mračňák                                    | 0          | 5         | 0         | 0         |
| psárka                                     | 80         | 95        | 5         | 0         |
| soja                                       | 50         | 95        | 15        | 90        |
| batát                                      | 5          | 70        | 10        | 20        |
| bér                                        | 10         | 80        | 20        | 20        |
| čirok                                      | 30         | 85        | 15        | 60        |
| ptačinec                                   | 90         | 95        | 0         | 0         |
| pšenice                                    | 70         | 80        | 10        | 60        |
| řepěň                                      | 20         | 10        | 0         | 0         |
| kukuřice                                   | 30         | 60        | 5         | 40        |

| sloučenina č. | 90                        | 90   | 91   | 92  |
|---------------|---------------------------|------|------|-----|
| dávka (g/ha)  | 250                       | 31,3 | 1000 | 250 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |      |     |

|          |     |     |     |    |
|----------|-----|-----|-----|----|
| mračňák  | 90  | 30  | 100 | 30 |
| psárka   | 100 | 100 | 100 | 70 |
| soja     | 100 | 95  | 100 | 90 |
| batát    | 85  | 80  | 100 | 80 |
| bér      | 85  | 70  | 100 | 70 |
| čirok    | 95  | 90  | 100 | 80 |
| ptačinec | 100 | 100 | 100 | 90 |
| pšenice  | 100 | 95  | 100 | 95 |
| řepěň    | 90  | 60  | 100 | 70 |
| kukuřice | 100 | 85  | 100 | 50 |

| sloučenina č. | 94                        | 95  | 96   | 96   |
|---------------|---------------------------|-----|------|------|
| dávka (g/ha)  | 1000                      | 300 | 1000 | 1000 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |      |      |

|          |     |    |     |     |
|----------|-----|----|-----|-----|
| mračňák  | 0   | 10 | 85  | 30  |
| psárka   | 95  | 40 | 100 | 80  |
| soja     | 80  | 40 | 90  | 95  |
| batát    | 10  | 10 | 50  | 10  |
| bér      | 10  | 40 | 50  | 70  |
| čirok    | 100 | 95 | 100 | 100 |
| ptačinec | 80  | 30 | 100 | 50  |
| pšenice  | 10  | 60 | 30  | 100 |
| řepěň    | 50  | 10 | 85  | 80  |
| kukuřice | 100 | 50 | 100 | 100 |

| sloučenina č. | 97                        | 98   | 99  | 100  |
|---------------|---------------------------|------|-----|------|
| dávka (g/ha)  | 300                       | 1000 | 300 | 1000 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |     |      |
| mračňák       | 20                        | 90   | 70  | 100  |
| psárka        | 90                        | 100  | 95  | 100  |
| soja          | 90                        | 90   | 95  | 95   |
| batát         | 15                        | 90   | 40  | 100  |
| bér           | 15                        | 85   | 70  | 100  |
| čirok         | 85                        | 95   | 100 | 100  |
| ptačinec      | 70                        | 100  | 90  | 100  |
| pšenice       | 40                        | 80   | 100 | 100  |
| řepěň         | 80                        | 90   | 20  | 100  |
| kukuřice      | 20                        | 95   | 100 | 100  |

| sloučenina č. | 101                       | 102  | 104  | 105 |
|---------------|---------------------------|------|------|-----|
| dávka (g/ha)  | 1000                      | 1000 | 31,3 | 30  |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |      |     |
| mračňák       | 20                        | 100  | 80   | 30  |
| psárka        | 40                        | 100  | 100  | 100 |
| soja          | 70                        | 100  | 95   | 90  |
| batát         | 30                        | 95   | 95   | 80  |
| bér           | 30                        | 95   | 40   | 70  |
| čirok         | 90                        | 100  | 90   | 95  |
| ptačinec      | 90                        | 95   | 95   | 100 |
| pšenice       | 60                        | 100  | 100  | 70  |
| řepěň         | 20                        | 90   | 85   | 85  |
| kukuřice      | 60                        | 100  | 100  | 40  |

|               |                           |      |     |     |
|---------------|---------------------------|------|-----|-----|
| sloučenina č. | 106                       | 107  | 108 | 109 |
| dávka (g/ha)  | 31,3                      | 31,3 | 30  | 30  |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |      |     |     |
| mračňák       | 80                        | 70   | 30  | 40  |
| psárka        | 100                       | 95   | 100 | 100 |
| soja          | 95                        | 95   | 90  | 85  |
| batát         | 90                        | 90   | 80  | 80  |
| bér           | 90                        | 50   | 70  | 60  |
| čirok         | 95                        | 100  | 95  | 95  |
| ptačinec      | 95                        | 100  | 100 | 95  |
| pšenice       | 100                       | 100  | 80  | 70  |
| řepěň         | 70                        | 70   | 95  | 70  |
| kukuřice      | 100                       | 100  | 80  | 50  |

|               |                           |     |      |     |
|---------------|---------------------------|-----|------|-----|
| sloučenina č1 | 110                       | 111 | 112  | 112 |
| dávka (g/ha)  | 62,5                      | 250 | 1000 | 100 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |      |     |
| mračňák       | 0                         | 0   | 100  | 95  |
| psárka        | 95                        | 0   | 100  | 100 |
| soja          | 85                        | 10  | 95   | 95  |
| batát         | 10                        | 0   | 100  | 90  |
| bér           | 60                        | 90  | 100  | 100 |
| čirok         | 60                        | 50  | 100  | 100 |
| ptačinec      | 60                        | 0   | 100  | 100 |
| pšenice       | 50                        | 0   | 100  | 100 |
| řepěň         | 0                         | 0   | 100  | 90  |
| kukuřice      | 80                        | 20  | 100  | 100 |

| sloučenina č. | 113                       | 114 | 115 | 116  |
|---------------|---------------------------|-----|-----|------|
| dávka (g/ha)  | 300                       | 300 | 300 | 1000 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |      |
| mračňák       | 90                        | 95  | 90  | 40   |
| psárka        | 100                       | 100 | 100 | 100  |
| soja          | 95                        | 100 | 95  | 85   |
| batát         | 85                        | 100 | 60  | 60   |
| bér           | 95                        | 100 | 100 | 70   |
| čirok         | 100                       | 100 | 100 | 80   |
| ptačinec      | 100                       | 100 | 100 | 100  |
| pšenice       | 100                       | 100 | 100 | 95   |
| řepěň         | 95                        | 100 | 80  | 15   |
| kukuřice      | 100                       | 100 | 100 | 30   |

|               |                           |
|---------------|---------------------------|
| sloučenina č. | 117                       |
| dávka (g/ha)  | 1000                      |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |

|          |     |
|----------|-----|
| mračňák  | 90  |
| psárka   | 95  |
| soja     | 95  |
| batát    | 90  |
| bér      | 95  |
| čirok    | 100 |
| ptačinec | 100 |
| pšenice  | 100 |
| řepěň    | 90  |
| kukuřice | 100 |

Tabulka 4a

Herbicidní účinnost při použití po vzejití

| sloučenina č. | 1a                        | 27a | 28a |
|---------------|---------------------------|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 125                       | 300 | 300 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |
| mračňák       | 95                        | 90  | 85  |
| psárka        | 95                        | 100 | 100 |
| soja          | 90                        | 90  | 100 |
| batát         | 90                        | 90  | 50  |
| bér           | 70                        | 100 | 90  |
| čirok         | 95                        | 100 | 100 |
| ptačinec      | 95                        | 100 | 95  |
| pšenice       | 90                        | 100 | 95  |
| řepěň         | 95                        | 95  | 20  |
| kukuřice      | 90                        | 100 | 100 |

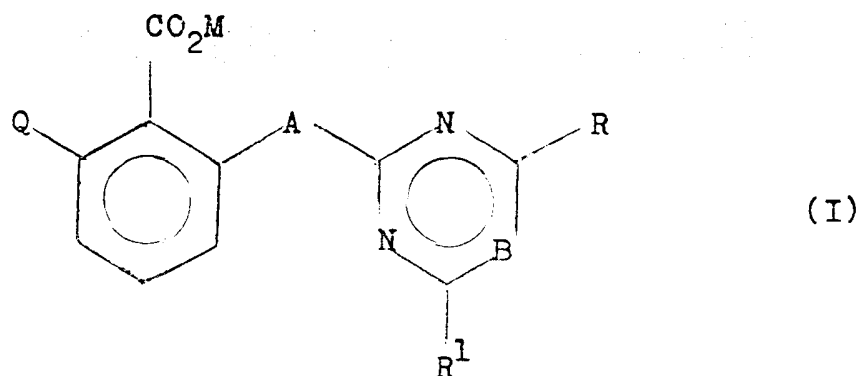
Tabulka 4b

Herbicidní účinnost při použití po vzejití

| Sloučenina č. | 2b                        | 3b  | 10b |
|---------------|---------------------------|-----|-----|
| dávka (g/ha)  | 100                       | 300 | 300 |
| hodnocení     | % ve srovnání s kontrolou |     |     |
| mračňák       | 85                        | 100 | 60  |
| psárka        | 95                        | 100 | 30  |
| soja          | 95                        | 100 | 70  |
| batát         | 90                        | 100 | 60  |
| bér           | 15                        | 100 | 40  |
| čirok         | 95                        | 100 | 30  |
| ptačinec      | 95                        | 100 | 60  |
| pšenice       | 100                       | 100 | 20  |
| řepěň         | 80                        | 95  | 0   |
| kukuřice      | 100                       | 100 | 40  |

# PATENTOVÉ NÁROKY

1. 6-aryl-2-substituované deriváty kyseliny benzoové  
obecného vzorce I



kde

A znamená atom kyslíku, síry nebo skupinu  $-N-R^2$ ,  
v níž  $R^2$  znamená atom vodíku, alkyl,  $-C(O)-NH_2$   
nebo  $-C(O)alkyl$ ,

B znamená  $-CH-$ ,  $-CR^4-$  nebo  $-N-$ ,

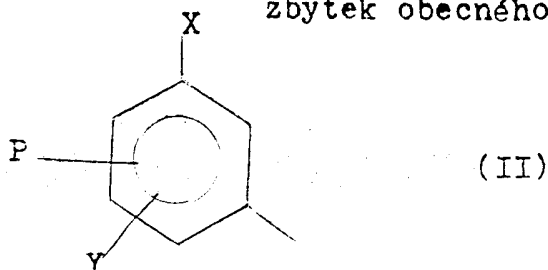
R a  $R^1$  znamenají nezávisle na sobě alkyl, alkoxy, halogen-  
alkoxy, atom halogenu nebo alkylaminoskupinu a

$R^4$  znamená atom vodíku, alkyl, fenyl, nitroskupinu,  
kyanoskupinu, aminoskupinu, alkoxykarbonyl nebo  
atom halogenu,

M znamená atom vodíku, alkyl, alkenyl, alkinyl, fe-  
nylalkyl, halogenalkyl, kyanalkyl, alkylthioalkyl,  
dialkylaminoalkyl, alkylsulfonylalkyl, alkoxykarbo-  
nylalkyl, karboxyalkyl, di(alkoxykarbonyl)alkyl,  
dialkylaminokarbonylalkyl, dialkylidenaminoskupinu,  
alkylthioalkylidenaminoskupinu, amonnou skupinu,  
popřípadě substituovanou alkylovým nebo hydroxyalky-  
lovým zbytkem, kation alkalického kovu nebo kovu  
alkalických zemin, nebo fenylový zbytek po-  
případě substituovaný nitroskupinou, atomem halogenu,

alkylovým zbytkem, halogenalkylovým zbytkem nebo alkyloxyskupinou a

Q znamená zbytek obecného vzorce II

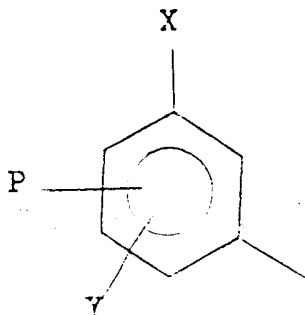


kde X, Y a P znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, nižší alkyl, nižší alkoxy, nižší halogenalkyl, nižší alkylthioskupinu, nižší alkylsulfonyl, alkylsulfonylaminoskupinu, alkylsulfonyloxyskupinu, arylsulfonyloxyskupinu, di(arylsulfonyl)aminoskupinu, benzylaminoskupinu, alkylkarbonylaminoskupinu, aminokarbonylaminoskupinu, alkoxykarbonyl, alkylkarbonyloxyskupinu, alkylsulfonylaminoskupinu, fenylsulfonylaminoskupinu, soli uvedených aminoskupin s kyselinami, nižší alkenyl, nižší alkinyl, nižší alkenyloxyskupinu, nižší alkinyloxyskupinu, kyanoskupinu, nitroskupinu nebo aminoskupinu, nebo tvoří X a Y spolu alkylendioxyheterocyklický kruh nebo aromatický heterocyklický kruh ze skupiny thiofen, furan, pyrrol, pyrrazol, isoxazol, isothiazol, imidazol, oxazol, thiazol, oxadiazol, thiadiazol, triazol, tetrazol, pyridin, pyrimidin, pyrazin, pyridazin a triazin.

2. 6-aryl-2-substituované deriváty kyseliny benzoové podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že M znamená atom vodíku, A znamená atom kyslíku, B znamená -CH- a R i R<sup>1</sup> znamenají methoxyskupinu.

3. 6-aryl-2-substituované deriváty kyseliny benzoové podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že

Q znamená skupinu



kde

X, Y a P znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, atom halogenu, alkyl, alkoxy, halogenalkyl, alkylthioskupinu, alkylsulfonyl, alkenyl, alkinyl, alkenyloxy skupinu, alkinyloxyskupinu, nitroskupinu nebo aminoskupinu nebo tvoří X a Y společně alkylendioxyheterocyklický kruh o 1 až 3 atomech uhlíku.

4. 6-aryl-2-substituované deriváty kyseliny benzoové podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že Q znamená thiofenový kruh.

5. 6-aryl-2-substituované deriváty kyseliny benzoové podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že P a Y znamenají atomy vodíku.

6. 6-aryl-2-substituované deriváty kyseliny benzoové podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že X znamená atom halogenu, nižší alkyl nebo nižší alkoxy skupinu.

7. 6-aryl-2-substituované deriváty kyseliny benzoové, podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že X znamená atom chloru nebo flucru.

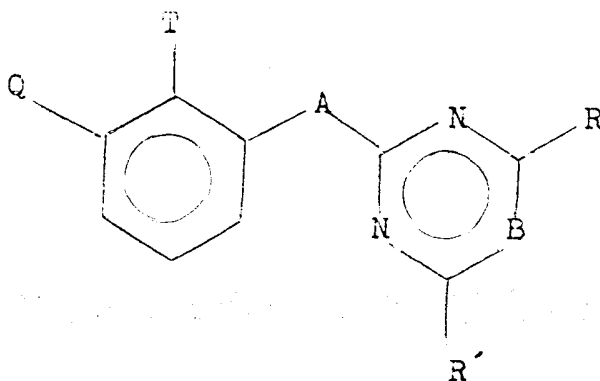
8. 6-aryl-2-substituované deriváty kyseliny benzoové podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m ,

že X znamená methyl.

9. 6-aryl-2-substituované deriváty kyseliny benzoové podle nároku 6, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že X je vázáno na uhlíkovém atomu v poloze 3 nebo 4 fenylového kruhu.

10. Herbicidní prostředek, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že jako svou účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I podle nároku 1 ve směsi s vhodným nosičem.

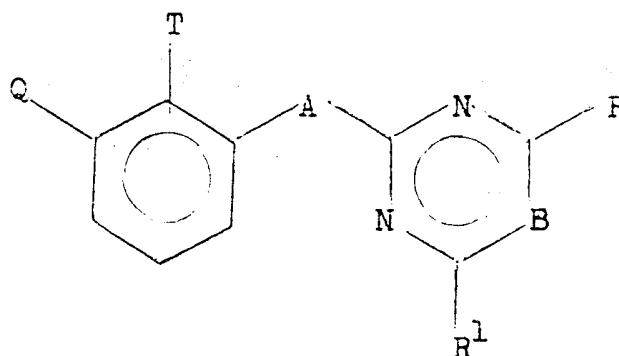
11. Způsob výroby 6-aryl-2-substituovaných derivátů kyseliny benzoové obecného vzorce I podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se sloučenina obecného vzorce



- a) v případě, že T znamená formyl, oxiduje, nebo
- b) v případě, že T znamená kyanoskupinu, alkoxykarbonyl nebo aryloxykarbonyl se tato sloučenina hydrolyzuje nebo
- c) v případě, že T znamená di(alkoxy)methyl, tato sloučenina se hydrolyzuje s následnou oxidací, nebo
- d) v případě, že T znamená methylkarbonyl, sloučenina se oxiduje při použití hypohalitu, nebo
- e) v případě, že T je halogen, uvede se tato sloučenina

do reakce s alkyllithiovým derivátem s následným zpracováním působením oxidu uhličitého a kyseliny.

## 12. Způsob výroby sloučeniny obecného vzorce

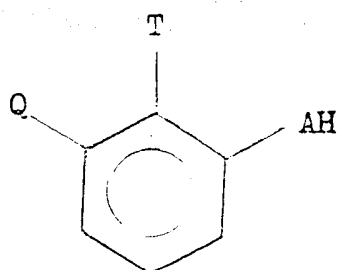


kde

A, B, Q, R a  $R^1$  mají význam, uvedený ve vzorci I a

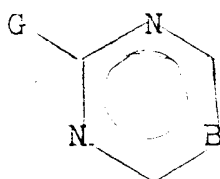
T znamená formyl, kyanoskupinu, methylkarbonyl, dialkoxymethyl, skupinu  $-C(OH)OH$ , alkyloxykarbonyl nebo aryloxykarbonyl nebo atom halogenu,

v y z n a č u j í c í s e t t í m , že se uvede do reakce sloučenina obecného vzorce



kde A, Q a T mají svrchu uvedený význam,

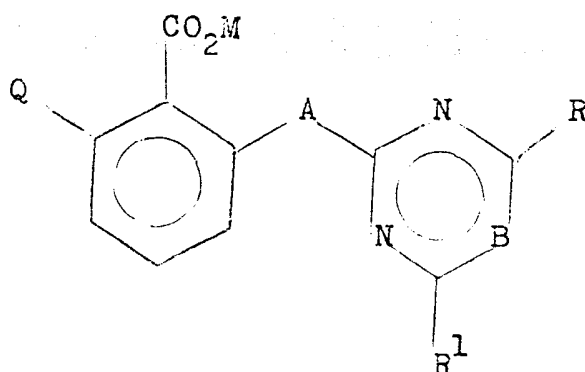
za přítomnosti base se sloučeninou obecného vzorce



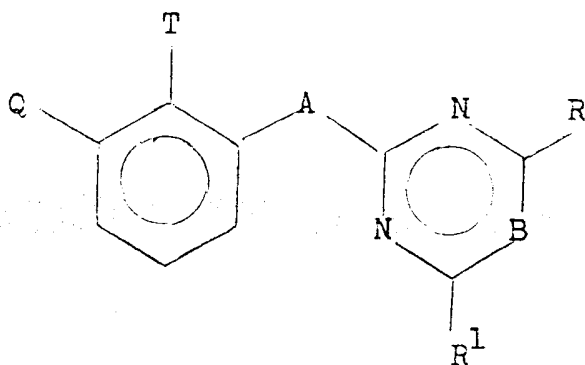
kde B má význam, uvedený ve vzorci I a

G znamená methylsulfonyl nebo atom chloru.

13. Způsob výroby sloučeniny obecného vzorce



kde jednotlivé substituenty mají význam, uvedený v nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se sloučenina obecného vzorce



kde

- a) v případě, že  $\text{T}$  znamená karboxylovou skupinu, sloučenina se esterifikuje nebo
- b) v případě, že  $\text{T}$  znamená skupinu  $-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ , sloučenina se uvede do reakce s alkoholem nebo fenolem.

14. Způsob hubení nežádoucích rostlin, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se na místo jejich růstu aplikuje účinné množství sloučeniny podle nároku 1.

Zastupuje:  
JUDr. Zdenka KOREJZOVÁ