

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

228937
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 22 06 82
(21) (PV 4634-82)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 25 06 81
(81 12698) Francie

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 08 86

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/40

(72)

Autor vynálezu

AMBROSI DOMINIQUE, CHARBONNIERES-LES-BAINS, DE REINACH
HIRTZBACH FRANCOIS, LYON (Francie)

(73)

Majitel patentu

RHONE-POULENC AGROCHIMIE, LYON (Francie)

(54) Herbicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

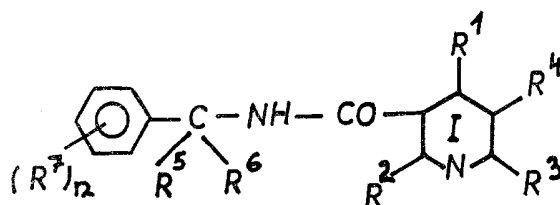
Vynález se týká nových sloučenin obsahujících amidoskupinu, odvozených od pyridinu, způsobu jejich výroby, herbicidních prostředků obsahujících tyto látky jako účinné složky, a aplikace těchto prostředků a účinných látek k selektivnímu hubení plevelů v užitkových rostlinách, zejména v bavlníku a slunečnici.

Pyridinové deriváty obsahující amidoskupinu, zejména dianilidové deriváty 3,5-dikarboxy-2,6-dimethylpyridinu, byly již navrženy jako činidla k ochraně rostlin (viz evropský patentní spis č. 3 105). Tyto sloučeniny však nejsou jako herbicidy uspokojivé. Dihydropyridinové deriváty obsahující amidoskupinu nebo esterové seskupení byly již rovněž popsány (viz francouzský patentní spis č. 998 225) tyto sloučeniny jsou však pouze známy jako prostředky k bělení textilních výrobků.

Vynález popisuje nové selektivní herbicidy ze skupiny pyridinových derivátů.

Těmito deriváty jsou sloučeniny obecného vzorce I

2



(I)

ve kterém každý ze symbolů

R¹, R² a R³, které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo alkoxyalkylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku,

R⁴ znamená kyanoskupinu, kyanalkylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku nebo zbytek vzorce —COOR⁸, kde R⁸ představuje alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku,

R^5 a R^6 buď znamenají atom vodíku, nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nebo společně tvoří dvojvazný alkylenový zbytek se 2 až 5 atomy uhlíku, přičemž jeden ze symbolů R^5 a R^6 může rovněž znamenat kyanoskupinu,

R^7 představuje atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxykupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s nejvýše 6 atomy uhlíku, alkenyloxykupinu s nejvýše 6 atomy uhlíku, přičemž tyto alkylové, alkoxylové, alkenylové a alkenyloxylové skupiny mohou být popřípadě substituovány halogenem, dále představuje nitroskupinu, kyanoskupinu nebo aminoskupinu, popřípadě substituovanou jedním nebo dvěma stejnými či rozdílnými substituenty vybranými ze skupiny zahrnující alkylové skupiny s nejvýše 6 atomy uhlíku a zbytky vzorce $-\text{CO}-R^9$, kde R^9 znamená alkylovou skupinu s nejvýše 6 atomy uhlíku, alkoxykupinu s nejvýše 6 atomy uhlíku, alkylamino- nebo dialkylaminoskupinu, v nichž jednotlivé alkylové části nezávisle na sobě obsahují vždy nejvýše 6 atomů uhlíku, přičemž v případě, že je přítomno několik substituentů R^7 , mohou dva z nich společně tvořit alkylendioxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

n má hodnotu 0 nebo znamená celé kladné číslo o hodnotě nejvýše 5, přičemž je-li n vyšší než 1, mohou být jednotlivé substituenty R^7 stejné nebo rozdílné, a heterocyklickým zbytkem



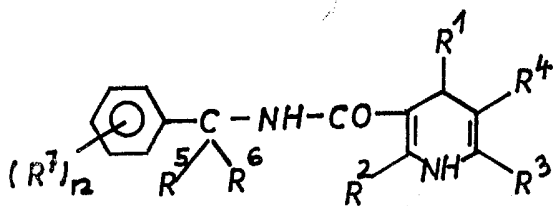
je šestičlenný nenasyčený dusík obsahující heterocyklický kruh, který obsahuje 2 nebo 3 dvojné vazby.

Konkrétněji řečeno představuje nenasyčený, dusík obsahující heterocyklický kruh vzorce



buď pyridinové jádro, nebo dihydropyridinové jádro.

Pokud dusíkatý nenasyčený heterocyklický kruh představuje dihydropyridinové jádro, pak produkty podle vynálezu odpovídají obecnému vzorci II



(II)

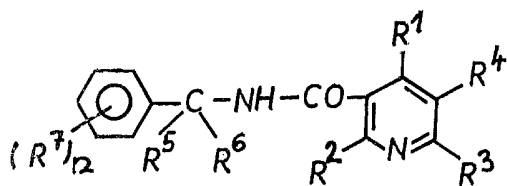
ve kterém

R^1 až R^7 a n mají shora uvedený význam.

Pokud nenasyčený dusíkatý heterocyklický kruh



představuje pyridinové jádro, pak produkty podle vynálezu odpovídají obecnému vzorci III



(III)

v němž

R^1 až R^7 a n mají shora uvedený význam. Vynález pochopitelně zahrnuje rovněž všechny možné tautomerní formy sloučenin obecného vzorce I.

Předmětem vynálezu je herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, a dále níže uvedený způsob výroby těchto účinných látek.

Výhodnou skupinu sloučenin podle vynálezu tvoří ty látky obecného vzorce I, v nichž R^1 znamená atom vodíku,

R^2 a R^3 nezávisle na sobě představují methylovou skupinu, methoxykupinu nebo alkoxyalkylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku,

R^4 představuje zbytek COOR^8 , kde R^8 obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku a znamená například methylovou nebo ethylovou skupinu, v kterémžto případě tedy R^4 znamená methoxykarbonylovou nebo ethoxykarbonylovou skupinu, dále představuje kyanalkylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku nebo alkoxyalkylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku,

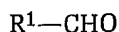
R^5 a R^6 znamenají atomy vodíku nebo jeden z nich představuje methylovou skupinu, nebo oba tyto symboly společně tvoří alkylenový řetězec se 2 až 3 atomy uhlíku,

R^7 znamená atom halogenu, zejména chloru nebo fluoru, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku (například skupinu methylovou nebo ethylovou), popřípadě substituovanou halogenem (například skupinu trifluormethylovou), nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

n má hodnotu 0, 1 nebo 2.

V závislosti na charakteru jednotlivých substituentů se mohou sloučeniny obecného vzorce I vyskytovat v racemické formě nebo ve formě optických antipodů. Konkrétně v případě, že R^5 a R^6 představují rozdílné zbytky, přicházejí v úvahu dvě formy optických isomerů, které rovněž spadají do rozsahu vynálezu. Výhodné jsou ty optické isomery, které mají stejnou stereochemickou konfiguraci jako (1)- α -methylbenzylamin.

V soulase s vynálezem je možno sloučeniny obecného vzorce II připravovat tak, že se aldehyd obecného vzorce



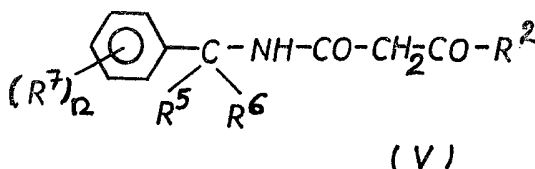
ve kterém

R^1 má shora uvedený význam, nechá reagovat s aminoethylenovým derivátem obecného vzorce IV



v němž

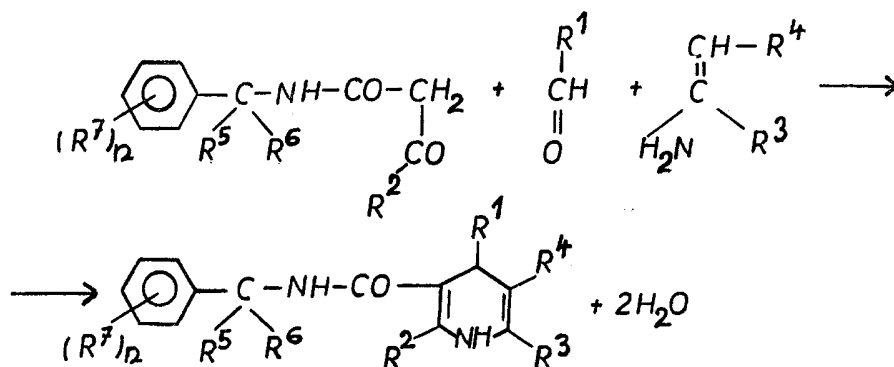
R^3 a R^4 mají shora uvedený význam, a s ketoamidem obecného vzorce V



v němž

R^2 , R^5 , R^6 , R^7 a n mají shora uvedený význam.

Reakce podle vynálezu probíhá ve smyslu následujícího reakčního schématu:



Reakční teplota se obecně pohybuje mezi +10 °C a teplotou rozkladu reakčních složek nebo/a reakčních produktů. Obecně jsou vhodné teploty mezi 15 a 100 °C. Protože reakce je exotermní, lze zpočátku pracovat při teplotě místnosti, protože teplota se během reakce samovolně zvýší. Je rovněž možné provádět reakci za varu reakčního prostředí (teplota varu pod zpětným chladičem případně použitého rozpouštědla).

Způsob výroby sloučenin obecného vzorce II podle vynálezu se s výhodou provádí v přítomnosti inertního organického rozpouštědla, tj. organického rozpouštědla, které chemicky nereaguje s reakčními složkami nebo/a reakčními produkty.

Jako vhodná rozpouštědla je možno uvést protická nebo aprotická organická rozpouštědla, jako aromatické uhlovodíky, zejména benzen, toluen a xyleny, alifatické nebo cykloalifatické uhlovodíky, zejména oktan, dekan, dodekan, cyklohexan a methylcyklohexan, halogenované uhlovodíky, zejména 1,2-

-dichlorethan, chloroform a tetrachlormethan, nižší alkanoly, zejména methanol, ethanol, isopropanol a terc.butylalkohol, ethery, zejména ethylether, nitrily, zejména acetonitril, amidy, zejména dimethylformamid, a ketony, zejména aceton a methylisobutylketon.

Reakce podle vynálezu se nejúčelněji provádí tak, že se jednotlivé reakční složky jednoduše uvedou do styku v přítomnosti rozpouštědla. S výhodou se postupuje tak, že se ketoamid obecného vzorce V a aminoethylenový derivát obecného vzorce IV rozpustí ve vhodném rozpouštědle a na takto získaný roztok se působí aldehydem obecného vzorce R^1CHO .

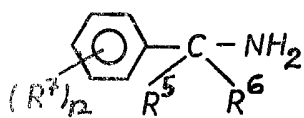
Jednotlivé reakční složky se výhodně používají ve stechiometrických množstvích, přičemž je však rovněž možno používat množství lišící se od stechiometrie do 10 % molárních nebo dokonce až do 30 % molárních.

Koncentrace reakčních složek v reakčním prostředí je obvykle vyšší než 5 % hmotnostních a nižší než hranice rozpustnosti reakč-

ních složek. Obecně jsou vhodné koncentrace od 10 do 40 % hmotnostních.

Po ukončení reakce se produkt obecného vzorce II z reakční směsi oddělí běžným způsobem, nejčastěji jednoduchým ochlazením a vykrystalováním.

Optické isomery produktů podle vynálezu je možno připravovat o sobě známými postupy. Jeden z těchto postupů spočívá z štěpení racemických směsí na optické antipody. Účelnější postup spočívá v tom, že se jako reakční složka jednoduše použije opticky aktivní ketoamid shora uvedeného obecného vzorce V, odvozený od opticky aktivního aminu obecného vzorce VI



(VI)

Způsob výroby sloučenin obecného vzorce II podle vynálezu není provázen optickou inverzí, takže je výhodné volit jako výchozí látky aminy obecného vzorce VI, mající stejnou konfiguraci jako žádaný produkt.

Obecně jsou aldehydy obecného vzorce R^1CHO a reakční složky obecného vzorce IV známými nebo dokonce komerčně dostupnými látkami. Ketoamidy obecného vzorce V je možno připravit například postupem popsaným v Organic Syntheses, Collective Volume 3, str. 10, za použití příslušných výchozích látek.

Sloučeniny obecného vzorce III podle vynálezu je možno vyrobit dehydrogenací dihydropyridinu obecného vzorce II.

Dehydrogenaci je možno provádět o sobě známými metodami, popsanými zejména v Chemical Reviews 1972, sv. 72, č. 1, str. 31, jako jsou:

reakce s oxidačním činidlem, jako s kyselinou dusičnou, kyselinou dusitou (obecně připravenou in situ reakcí dusitanu sodného s kyselinou octovou), kyselinou chromovou, jodem, sírou nebo manganistanem draselným, nebo

zahřívání dihydropyridinu obecného vzorce II, popřípadě v přítomnosti dehydrogenačního katalyzátoru, jako například paládia.

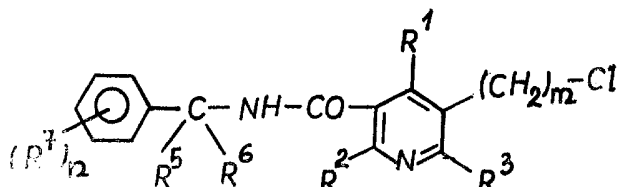
V případě některých připravených sloučenin bylo pozorováno, že hydrogenace dihydropyridinu na odpovídající pyridin někdy probíhá spontánně na vzduchu nebo v atmosféře obsahující kyslík, při teplotě místnosti nebo při vyšší teplotě, bez použití katalyzátoru a to za kratší nebo delší dobu (například během rozpouštění v kyselině octové při teplotě mezi 20 a 50 °C).

Konverze dihydropyridinu obecného vzorce II na pyridin obecného vzorce III se s výhodou provádí reakcí dusitanu sodného se suspenzí dihydropyridinu obecného vzorce II v kyselině octové. Protože reakce je exo-

termní, je obecně výhodné chladit reakční směs tak, aby její teplota nepřestoupila 25 stupňů Celsia.

Příprava sloučenin obecného vzorce III ze sloučenin obecného vzorce II rovněž není provázena optickou inverzí, takže produkty obecného vzorce II a z nich odvozené produkty obecného vzorce III mají stejnou optickou konfiguraci.

Sloučeniny odpovídající obecnému vzorci III, v němž R^4 znamená kyanalkylovou skupinu, přičemž ostatní substituenty mohou mít významy uvedené u obecného vzorce III, je možno připravit reakcí kyanidu sodného s chloralkylpyridinem obecného vzorce VI



(VI)

ve kterém

m je číslo o hodnotě 1 až 4 a zbývající obecné symboly mají shora uvedený význam.

Reakce se s výhodou provádí ve vodném prostředí při teplotě místnosti.

Sloučeniny odpovídající obecnému vzorci III, v němž R^4 znamená alkoxyalkylovou skupinu, přičemž ostatní substituenty mohou mít stejný význam jaký je uveden u obecného vzorce III, je možno připravit reakcí příslušného alkoxidu alkalického kovu s chloralkylpyridinem obecného vzorce VI.

Tato reakce se výhodně provádí v bezvodném alkanolu, například methanolu, za použití sodíku.

Sloučeniny obecného vzorce VI je možno připravit z příslušné sloučeniny obecného vzorce III, v němž R^4 znamená methoxykarbonylovou skupinu, a to tak, že se tato methoxykarbonylová skupina převede na hydroxyalkylovou skupinu (například redukcí lithiálním aluminiumhydridem) a tato hydroxyalkylová skupina se pak reakcí s halogenačním činidlem, například s thionylchloridem, převede na skupinu chloralkylovou.

Analogickým způsobem se sloučeniny obecného vzorce II, v nichž R^4 znamená kyanalkylovou nebo alkoxylovou skupinu, mohou připravit ze sloučenin obecného vzorce II, v němž R^4 znamená methoxykarbonylovou skupinu.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje. Struktura produktů byla potvrzena IČ spektroskopii nebo/a NMR spektroskopii, přičemž NMR spektra byla snímána při 60 MHz v dimethylformamidu za použití hexamethyldisiloxanu jako vnitřního standardu.

Příklady 1 až 7 ilustrují přípravu sloučenin podle vynálezu.

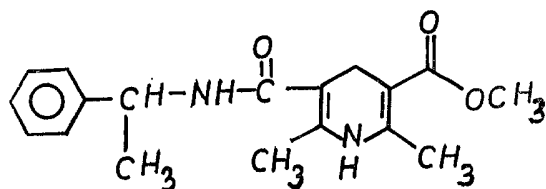
Hodnoty $[\alpha]_D^{20}$ v příkladech označují optickou otáčivost při teplotě 20 °C a vlnové délce odpovídající D-čáře sodíku, přičemž měření se provádějí v dimethylformamidu.

Příklady 8 až 10 ilustrují herbicidní prostředky obsahující účinné látky podle vynálezu, jakož i způsob aplikace těchto prostředků.

Tabulky I až V obsahují fyzikální vlastnosti a charakter substituentů vyráběných sloučenin, v tabulkách 6 až 12 jsou uvedeny výsledky dosažené při aplikaci herbicidních prostředků podle vynálezu.

Příklad 1

Příprava (α) -1,4-dihydro-3-[N-(α -methylbenzyl)karbamoyl]-5-methoxykarbonyl-2,6-lutidinu (pravotočivá sloučenina č. 21) vzorce



Do jednolitrové tříhrdlé baňky s kulatým dnem, opatřené chladičem, teploměrem a centrálním mechanickým míchadlem se předloží 112 g (0,546 mol) (1)-N-(α -methylbenzyl)acetoacetamidu, 69 g (0,6 mol) methyl- β -aminokrotonátu a 110 ml ethanolu.

Směs se míchá při teplotě místnosti, pak se zahřeje na 35 °C a po rozpuštění reakčních složek se k ní přidá 60 ml 30% (hmotnostní procenta) vodného roztoku formaldehydu (tj. cca 0,6 mol). Probíhající reakce je exotermní a teplota směsi spontánně vystou-

pí na 75 °C. Reakční směs se pak 60 minut zahřívá k varu pod zpětným chladičem.

Po ochlazení se vyloučená sraženina odfiltruje, čímž se získá směs obsahující žádaný produkt a jako vedlejší produkt 1,4-dihydro-3,5-dimethoxykarbonyl-2,6-lutidin vzniklý kondenzací 2 mol methyl- β -aminokrotonátu s 1 mol formaldehydu.

Překrystalováním z ethanolu (5 ml/g) se získá 22 g žádaného produktu o teplotě tání 180 °C.

Výtěžek, vztažený na výchozí (1)-N-(α -methylbenzyl)acetoacetamid, činí 13 %.

Produkt má optickou rotaci $[\alpha]_D^{20}$ 128 ° a empirický vzorec $C_{18}H_{22}N_2O_3$.

Výchozí (1)-N-(α -methylbenzyl)acetoacetamid se připraví reakcí (1)- α -methylbenzylaminu s diketenem postupem popsáným v Organic Syntheses, Collective Volume 3, str. 10 pro přípravu acetoacetanilidu.

Příklad 2

Příprava sloučenin 1 až 31

Postupem podle příkladu 1 se za použití odpovídajících výchozích látek připraví sloučeniny č. 1 až 31. Vzorce těchto látek, jejich teploty tání a dosažené výtěžky jsou uvedeny v následujících tabulkách I, II a III.

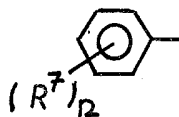
Sloučeniny z tabulky I, jakož i sloučenina č. 31 z tabulky III nemohou vykazovat optickou isomerii. Sloučeniny č. 20 a 24 až 30 jsou racemické, stejně jako amin používaný jako výchozí materiál. Sloučenina č. 21 je opticky aktivní, jak již bylo uvedeno v příkladu 1. Sloučenina č. 22 je opticky aktivní, protože byla připravena z výchozího aminu ve formě čistého levotočivého optického isomeru. Sloučenina č. 23 je opticky aktivní, protože byla připravena z výchozího aminu ve formě čistého pravotočivého optického isomeru.

Tabulka I

Sloučeniny obecného vzorce II, v němž $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = CH_3$, $R^4 = COOR^6$, $R^5 = R^6 = H$

sloučenina
číslo

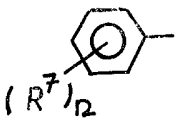
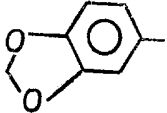
R^6



teplota
tání (°C)

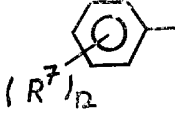
výtěžek
(%)

sloučenina číslo	R^6		teplota tání (°C)	výtěžek (%)
1	—CH ₃	C ₆ H ₅ —	156	17
2	—C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ —	101	49
3	—CH ₃	p—CH ₃ —C ₆ H ₄ —	186	11
4	—C ₂ H ₅	p—CH ₃ —C ₆ H ₄ —	135	30
5	—C ₂ H ₅	m—CH ₃ O—C ₆ H ₄ —	119	23
6	—C ₂ H ₅	p—CH ₃ O—C ₆ H ₄ —	114	22
7	—CH ₃	o—Cl—C ₆ H ₄ —	128	30
8	—C ₂ H ₅	o—Cl—C ₆ H ₄ —	134	30
9	—CH ₃	m—Cl—C ₆ H ₄ —	132	25
10	—C ₂ H ₅	m—Cl—C ₆ H ₄ —	130	20
11	—CH ₃	p—Cl—C ₆ H ₄ —	184	23
12	—C ₂ H ₅	p—Cl—C ₆ H ₄ —	145	28
13	—CH ₃	o—F—C ₆ H ₄ —	155	15
14	—CH ₃	p—F—C ₆ H ₄ —	178	8

sloučenina číslo	11 R ⁸		12 teplota tání (°C)	výtěžek (%)
15	—C ₂ H ₅	p—F—C ₆ H ₄ —	144	25
16	—C ₂ H ₅	o,p—Cl ₂ C ₆ H ₃ —	151	18
17	—C ₂ H ₅	m,p—Cl ₂ C ₆ H ₃ —	133	28
18	—C ₂ H ₅	m—CF ₃ —C ₆ H ₄ —	165	11
19	—CH ₃		157	14

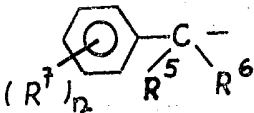
Tabulka II

Sloučeniny obecného vzorce II, v němž R¹=H, R²=R³=CH₃, R⁴=COOR⁸, R⁵=H, R⁶=CH₃ (symboly dl, l a d označují racemické, levotočivé, respektive pravotočivé sloučeniny)

slouče- nina číslo	R ⁸		optická isomerie výchozího aminu	teplota tání (°C)	výtěžek (%)
20	—CH ₃	C ₆ H ₅ —	dl	186	19
21	—CH ₃	C ₆ H ₅ —	l	180	13
22	—C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ —	l	139	19
23	—C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ —	d	145	10
24	—C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ —	dl		
25	—CH ₃	o—CH ₃ —C ₆ H ₄	dl	145	13
26	—C ₂ H ₅	p—Cl—C ₆ H ₄ —	dl	163	21
27	—C ₂ H ₅	p—F—C ₆ H ₄ —	dl	167	35
28	—C ₂ H ₅	o,p—Cl ₂ C ₆ H ₃ —	dl	123	25
29	—C ₂ H ₅	m,p—Cl ₂ C ₆ H ₃ —	dl	126	20

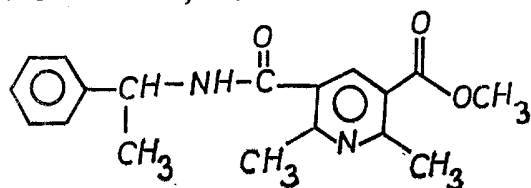
Tabulka III

Sloučeniny obecného vzorce II, v němž R¹=H, R²=R³=CH₃, R⁴=COOR⁸

sloučenina číslo	R ⁸		teplota tání (°C)	výtěžek (%)
30	—C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ —CH— CH—(CH ₃) ₂	100	36
31	—C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ —C— CH ₂ CH ₂	139	13

Příklad 3

Příprava [d]-3-methoxykarbonyl-5-[N-(α -methylbenzyl)karbamoyl]-2,6-lutidinu (sloučenina č. 70) vzorce



Do tříhrdlé baňky s kulatým dnem, o obsahu 250 ml, opatřené chladičem, teploměrem a centrálním mechanickým míchadlem se předloží 5 g (0,015 mol) [d]-1,4-dihydro-3-methoxykarbonyl-5-[N-(α -methylbenzyl)karbamoyl]-2,6-lutidinu (sloučenina č. 21) a 40 ml kyseliny octové.

Směs se ochladí na 16 °C a po malých dávkách se k ní přidá 1,1 g (0,015 mol) dusitanu sodného. Probíhající exotermní reakce se reguluje chlazením v ledu tak, aby teplota

reakční směsi nepřestoupila 25 °C.

Po třicetiminutovém míchání při teplotě cca 20 až 25 °C se směs vylíje na led a neutralizuje se 50 ml koncentrovaného roztoku amoniaku, načež se extrahuje dvakrát vždy 100 ml methylenchloridu. Po vysušení organické fáze síranem sodným a po odpaření se získá 5 g surového produktu, který se vyčistí filtrací přes sloupec 150 g silikagelu, který se vymývá směsí methylenchloridu a acetonu v poměru 85 : 15 (objem/objem). Tímto způsobem se získá 3,2 g produktu, který spontánně krystaluje. Po promytí etherem se získá 2,3 g žádané sloučeniny ve formě bílého prášku o teplotě tání 129 °C.

Výtěžek produktu (vztaženo na dihydrolutidin) činí 46 %.

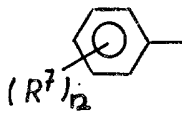
Produkt má optickou rotaci $[\alpha]_D^{20} + 30^\circ$ a empirický vzorec $C_{18}H_{20}N_2O_3$.

Příklad 4

Postupem popsaným v příkladu 3 se za použití vždy příslušných výchozích látek získají sloučeniny č. 51 až 87. Vzorce těchto látek, jejich teploty tání a dosažené výtěžky jsou uvedeny v následujících tabulkách IV a V.

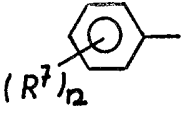
Tabulka IV

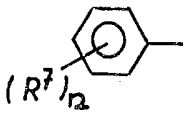
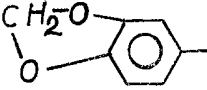
Sloučeniny obecného vzorce III, v němž $R^1=H$, $R^2=R^3=CH_3$, $R^4=COOR^8$

sloučenina číslo	R^8	R^5	R^6		teplota tání (°C)	výtěžek (%) během přípravy
51	$-C_2H_5$	H	H	$o-Cl-C_6H_4-$	134	80
52	$-CH_3$	H	H	$o-Cl-C_6H_4-$	129	70
53	$-C_2H_5$	H	H	$m-Cl-C_6H_4-$	117	60
54	$-C_2H_5$	H	H	$p-F-C_6H_4-$	132	40
55	$-C_2H_5$	H	$-CH_3$	$p-Cl-C_6H_4-$	150	51
56	$-C_2H_5$	H	H	$m-CF_3-C_6H_4-$	144	28
57	$-C_2H_5$	CH_2	CH_2	C_6H_5-	118	43
58	$-C_2H_5$	H	H	$p-Cl-C_6H_4-$	133	32
59	$-C_2H_5$	H	$-CH_3$	C_6H_5-	90	15
60	$-C_2H_5$	$-CH_3$	H	C_6H_5-	86	32
61	$-C_2H_5$	H	$-CH_3$	$o-CH_3-C_6H_4$	113	63
62	$-C_2H_5$	H	$-CH_3$	$o,p-Cl_2C_6H_3-$	135	56
63	$-CH_3$	H	$-CH_3$	$o-CH_3-C_6H_4-$	177	89
64	$-CH_3$	H	H	$p-F-C_6H_4$	107	30
65	$-C_2H_5$	H	$-CH_3$	$p-F-C_6H_4$	62	59
66	$-C_2H_5$	H	$-CH_3$	$m,p-Cl_2C_6H_3-$	132	58

Tabulka V

Sloučeniny obecného vzorce III, v němž $R^1=H$, $R^2=R^3=CH_3$, $R^4=COOR^8$

sloučenina číslo	R^8	R^5	R^6		R^2	teplota tání (°C)	výtěžek (%) během přípravy
67	$-C_2H_5$	H	H	$m-p-Cl_2C_6H_3-$	$-CH_3$	129	54
68	$-C_2H_5$	H	H	$p-CH_3-C_6H_4$	$-CH_3$	145	47
69	$-C_2H_5$	H	H	$o,p-Cl_2C_6H_3-$	$-CH_3$	149	62
70	$-C_2H_5$	H	$-CH_3$	C_6H_5-	$-CH_3$	129	46
71	$-C_2H_5$	H	$-CH_3$	2,5-dichlorfenyl	$-CH_3$	160	9
72	$-C_2H_5$	H	H	$m-CH_3O-C_6H_4-$	$-CH_3$	136	56
73	$-C_2H_5$	H	H	$p-CH_3O-C_6H_4-$	$-CH_3$	132	95
74	$-C_2H_5$	$-CH_3$	$-CH_3$	C_6H_5-	$-CH_3$	137	35
75	$-C_2H_5$	H	H	C_6H_5-	$-CH_3$	99	53
76	$-C_2H_5$	H	$-CH_3$	C_6H_5-	$-CH_3$	122	30
77	$-CH_3$	H	H	C_6H_5-	$-CH_3$	107	50
78	$-CH_3$	H	$-CH_3$	C_6H_5-	$-CH_3$	116	32
79	$-CH_3$	H	H	$p-Cl-C_6H_4$	$-CH_3$	156	42
80	$-CH_3$	H	H	$m-Cl-C_6H_4$	$-CH_3$	165	38

slouče- nina číslo	15				R ²	teplota tání (°C)	výtěžek (%) během přípravy
	R ⁸	R ⁵	R ⁶				
81	—CH ₃	H	H	o—F—C ₆ H ₄ —	—CH ₃	130	32
82	—CH ₃	H	H		—CH ₃	152	28
83	—CH ₃	H	H	m—F—C ₆ H ₄ —	—CH ₃	149	40
84	—C ₂ H ₅	H	H	o—CH ₃ O—C ₆ H ₄ —	—CH ₃	109	36
85	—CH ₃	H	H	C ₆ H ₅ —	—CH ₃	126	24
86	—CH ₃	H	H	m—NO ₂ —C ₆ H ₄ —	—CH ₃	183	43
87	—CH ₃	H	H	p—CH ₃ —C ₆ H ₄ —	—CH ₃	146	34

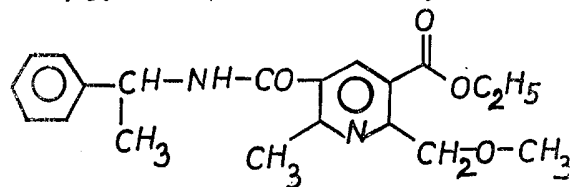
Sloučeniny obecného vzorce III, v němž R¹=H, R²=CH₃, R⁵=H, R⁶=CH₃, n=O

sloučenina číslo	R ³	R ⁴	teplota tání (°C)	výtěžek (%) během přípravy
88	—CH ₂ —O—CH ₃	—COOC ₂ H ₅	olej	30
89	—CH ₃	—CH ₂ —CN	146	88
90	—CH ₃	—CH ₂ —O—CH ₃	125	86
91	—CH ₃	—CH ₂ —O—C ₂ H ₅	130	76

Produkty v tabulkách IV a V, v nichž zbytky ve významu symbolů R⁵ a R⁶ jsou stejné, nemohou vykazovat optickou isomerii. V případě ostatních produktů jsou jak výchozí aminy tak výsledné sloučeniny vesměs racemické, s výjimkou sloučenin č. 59, 60 a 70, které jsou ve formě optických isomerů, protože jako výchozí látky pro tyto tři sloučeniny se používal vždy příslušný pravotočivý, levotočivý a opět levotočivý amin. Optické rotace $[\alpha]_D^{20}$ sloučenin č. 59, 60 a 70 jsou -16° , $+18^\circ$, respektive $+30^\circ$.

Příklad 5

Příprava 2-methyl-3-[N-(α -methylbenzyl)-karbamoyl]-5-ethoxykarbonyl-6-methoxymethylpyridinu (sloučenina č. 88) vzorce



Do tříhrdlé baňky s kulatým dnem, o obsahu 250 ml, se předloží 3,8 g ethyl-3-amino-4-methoxykrotonátu, 6 g (S)-N-(α -methylbenzyl)acetoacetamidu a 50 ml ethanolu. Po rozpuštění reakčních složek se přidají 4 ml 30 procentního (hmotnost/objem) vodného roztoku formaldehydu (tj. zhruba 40 mmol). Reakce se ukončí po jednohodinovém zahřívání pod zpětným chladičem na teplotu cca 80°C . Po ochlazení se reakční směs zahustí, zbytek se rozpustí ve 200 ml acetonu a oxi-

duje se přidáním roztoku 4 g (25 mmol) manganistanu draselného ve 100 ml vody.

Po ukončení reakce se vzniklý kysličník manganitý odfiltruje a promyje se methanolem. Organická fáze se zahustí a odparek se zfiltruje přes sloupec 150 g silikagelu, který se vymývá směsí stejných dílů ethylacetátu a hexanu.

Získá se 32 g (výtěžek 38 %) žádaného produktu ve formě žlutého viskózního oleje.

Ethyl-3-amino-4-methoxykrotonát používaný jako výchozí materiál se připraví reakcí koncentrovaného roztoku amoniaku s ethyl-methoxyacetátem v ethanolu.

Ethyl-methoxyacetát se připraví následujícím způsobem.

Do jednolitrové tříhrdlé baňky s kulatým dnem, opatřené mechanickým míchadlem, teploměrem, chladičem a přikapávací nálevkou, se předloží 47 g ethyl-terc.butylmalonátu, připraveného podle Organic Syntheses, Coll. Volume IV, str. 417. Přidá se nejprve 350 ml ethyletheru a pak 28,5 g (0,25 mol) ethoxidu hořečnatého, směs se 1 hodinu míchá za varu pod zpětným chladičem, načež se ochladí zhruba na 20°C a pomalu se k ní přidá methoxyacetylchlorid. Po skončení přidávání se reakční směs 1 hodinu zahřívá k varu pod zpětným chladičem.

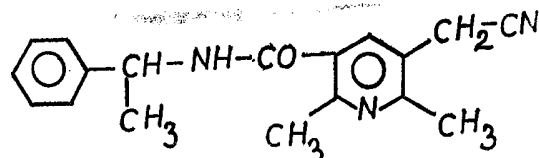
Výsledná směs se ochladí na 10°C a pak se hydrolyzuje 150 ml 2N kyseliny sírové. Organická fáze se oddekantuje, promyje se hydrogenuhlíčanem sodným, vodou a roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem sodným a odpaří se. Olejovitý odparek se rozpustí v 500 ml toluenu, k roztoku se při-

dá 1 g p-toluensulfonové kyseliny a směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem až do ukončení vývoje isobutenu a kysličníku uhlíčitěho. Po ochlazení, promytí roztokem hydrogenuhličitanu sodného a vysušení síranem sodným se organická fáze zahustí a zbytek se destiluje ve vakuu vodní vývěvy.

Tímto způsobem se získá 12 g (výtěžek 30 procent) sloučeniny č. 88.

Příklad 6

Příprava (S)-3-[N-(α -methylbenzyl)karbamoyl]-5-kyanmethyl-2,6-dimethylpyridinu (sloučenina č. 89) vzorce



Shora uvedená sloučenina se připravuje v několika stupních za použití (S)-3-[N-(α -methylbenzyl)karbamoyl]-5-methoxykarbonyl-2,6-dimethylpyridinu, popsaného výše jako sloučenina č. 78, jako výchozí látky.

Do tříhrdlé baňky s kulatým dnem, opatřené centrálním mechanickým míchadlem, chladičem, teploměrem a přikapávací nálevkou, se předloží 500 ml bezvodého tetrahydrofuranu, k němuž se přidá 14 g lithialuminiumhydridu. Po ochlazení na teplotu mezi 5 a 10 °C se pomalu přidá 50 g sloučeniny č. 78 ve 300 ml tetrahydrofuranu. Po skončení přidávání se reakční směs 45 minut míchá při teplotě 25 až 30 °C, pak se ochladí, hydrolyzuje se přidáním 14 ml vody, 14 mililitry 15% vodného roztoku hydroxidu sodného a nakonec 42 ml vody. Organická fáze se vysuší síranem sodným a zfiltruje se, čímž se získá 45 g (S)-3-[N-(α -methylbenzyl)karbamoyl]-5-hydroxymethyl-2,6-dimethylpyridinu o teplotě tání 141 °C.

45 g shora připraveného 5-hydroxymethylpyridinu v 1 litru methylenchloridu se předloží do tříhrdlé baňky s kulatým dnem opatřené přikapávací nálevkou, mechanickým míchadlem, chladičem a teploměrem, přidá se 32 g thionylchloridu a směs se 30 minut zahřívá k varu pod zpětným chladičem.

Po ochlazení se výsledná směs neutralizuje 170 ml 4N roztoku hydroxidu sodného, organická fáze se oddekantuje, vysuší a zahustí. Po vyčištění se získá 37,6 g (S)-3-[N-(α -methylbenzyl)karbamoyl]-5-chlormethyl-2,6-dimethylpyridinu o teplotě tání 165 °C.

V jednolitrové Erlenmeyerově baňce se za záhřevu na 50 °C rozpustí 12 g shora připraveného 5-chlormethylpyridinu v 500 ml ethanolu a k roztoku se přidá roztok 5,8 kg kyanidu sodného ve 100 ml vody.

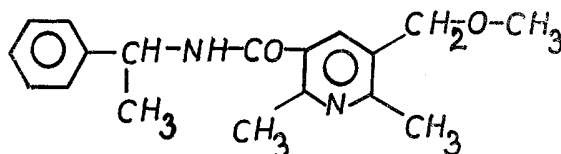
Po 24 hodinách při teplotě 50 °C se reakční směs zahustí ve vakuu a k odparku se přidá 300 ml methylenchloridu a 100 ml vody. Organická fáze se oddekantuje, vysuší se sí-

ranem sodným a odpaří se. Produkt se zfiltruje přes sloupec 150 g silikagelu, který se vymývá směsí methylenchloridu, ethyletheru a methanolu v poměru 10:10:1. Získá se 10,2 g (S)-3-[N-(α -methylbenzyl)karbamoyl]-5-kyanmethyl-2,6-dimethylpyridinu (sloučenina č. 88) ve formě bílých krystalů tajících při 146 °C.

Výtěžek, vztažený na 5-chlormethylpyridin, činí 82 %.

Příklad 7

Příprava (S)-3-[N-(α -methylbenzyl)karbamoyl]-5-methoxymethyl-2,6-dimethylpyridinu (sloučenina č. 90) vzorce



Do baňky s kulatým dnem o obsahu 250 mililitrů se předloží 21 g (S)-3-[N-(α -methylbenzyl)karbamoyl]-5-chlormethyl-2,6-dimethylpyridinu, jehož příprava je popsána v příkladu 6, v 50 ml bezvodého methanolu. Po rozpuštění se přidá roztok 5,00 g sodíku v 50 ml methanolu.

Po dvouhodinovém varu pod zpětným chladičem je reakce ukončena. Směs se zahustí a zbytek se znovu rozpustí ve 200 ml methylenchloridu a 100 ml vody. Organická fáze se oddekantuje a po vysušení se zahustí. Získá se 1,8 g žádaného produktu o teplotě tání 125 °C.

Příklad 8

Postupem podle příkladu 7 se za použití příslušných výchozích látek připraví (S)-3-[N-(α -methylbenzyl)karbamoyl]-5-ethoxymethyl-2,6-dimethylpyridin (sloučenina č. 91) o teplotě tání 130 °C.

Příklad 9

Herbicidní účinnost při preemergentním ošetření různých druhů rostlin

Příslušný počet semen se zasije do misek o rozměrech 9 × 9 × 9 cm, naplněných lehkou zemědělskou půdou. Počet semen se řídí druhem rostliny a velikostí semen.

Zasetá semena se pokryjí vrstvičkou půdy o tloušťce cca 3 mm. Po zvlhčení půdy se misky ošetří postřikem obsahujícím účinnou látku. Aplikuje se objem postřiku odpovídající 500 litrům/hektar, obsahující testovanou látku v příslušné koncentraci.

Používaná postřiková směs se připraví zředěním smáčitelného prášku o následujícím složení:

složka	% hmotnostní
testovaná účinná látka	20 %
inertní pevný nosič (kaolinit)	69 %
povrchově aktivní činidlo (defloku- lační činidlo): lignosulfonát vápenatý	5 %

povrchově aktivní činidlo (smáčedlo):

isopropylnaftalensulfonát sodný	1 %
nespěkaný kysličník křemičitý	5 %

Tento smáčitelný prášek se ředí vodou na žádanou koncentraci.

Shora uvedený smáčitelný prášek se připravuje tak, že se jednotlivé složky smísí a rozemelou v mikronisačním zařízení na průměrnou velikost částic nižší než 40 μm .

Podle koncentrace účinné látky v postřikovém preparátu činí aplikovaná dávka účinné látky 0,5 až 8 kg/ha.

Ošetřené misky se pak vloží do koryt určených k spodnímu zavlažování a 35 dnů se udržují při teplotě místnosti a 70% relativní vlhkosti vzduchu.

Po 35 dnech se zjistí počet živých rostlin v miskách ošetřených postřikovou směsí obsahující testovanou účinnou látku a počet živých rostlin v kontrolních miskách udržovaných ve stejných podmínkách, ale postřikovaných směsí neobsahující účinnou látku. Ze zjištěných údajů se vypočte procentická hodnota vyhubení ošetřených rostlin v porovnání s neošetřenými kontrolními rostlinami. 100% hodnota znamená, že došlo k úplnému zničení příslušného druhu rostlin, hodnota 0 % pak znamená, že počet živých rostlin v ošetřené misce je stejný jako počet živých rostlin v misce kontrolní.

K pokusům podle tohoto příkladu se používají následující druhy pokusných rostlin:

pokusná rostlina	používaná zkratka
------------------	-------------------

jednoděložné nežádoucí rostliny:

oves hluchý (<i>Avena fatua</i>)	AVE
------------------------------------	-----

rosička krvavá (<i>Digitaria sanguinalis</i>)	DIG
ježatka kuří noha (<i>Echinochloa crus-galli</i>)	ECH
jílek mnohokvětý (<i>Lolium multiflorum</i>)	LOL
bér (<i>Setaria faberii</i>)	SET
psárka polní (<i>Alopecurus myosuroides</i>)	ALO

dvojděložné nežádoucí rostliny:

merlík (<i>Chenopodium spec.</i>)	CHE
kopretina osenní (<i>Chrysanthemum segetum</i>)	CHR
lilek černý (<i>Solanum nigrum</i>)	SOL
hořčice rolní (<i>Sinapis arvensis</i>)	SIN
ptačinec žabinec (<i>Stellaria media</i>)	STE

jednoděložné užitkové rostliny:

pšenice (<i>Triticum sativum</i>)	TS
kukuřice (<i>Zea mays</i>)	ZM
ječmen (<i>Hordeum vulgare</i>)	HV
rýže (<i>Oryza sativa</i>)	OS

dvojděložné užitkové rostliny:

brukev zelná (<i>Brassica oleracea</i>)	BO
bavlník (<i>Gossypium barbadense</i>)	GB
fazol obecný (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	PV
sója (<i>Glycine max</i>)	GM
slunečnice (<i>Helianthus annuus</i>)	HA

Dosažené výsledky jsou uvedeny v níže uvedených tabulkách (preemergentní ošetření), v následujícím pořadí:

Tabulka VI — nežádoucí rostliny (sloučeniny obecného vzorce II)

Tabulka VII — užitkové rostliny (sloučeniny obecného vzorce II)

Tabulka VIII — nežádoucí rostliny (sloučeniny obecného vzorce III)

Tabulka IX — užitkové rostliny (sloučeniny obecného vzorce III).

Tabulka VI

Preemergentní aplikace na nežádoucí rostliny

slouč- nina číslo	dávka (kg/ha)	AVE	DIG	ECH	LOL	nežádoucí rostliny			SOL	SIN	STE	CHR
						SET	ALO	CHE				
1	8	100	100	100	100	100	90	100	98	100	100	30
2	2	0	100	50	80	100		100		85	100	
8	8	100		100	100			100		100		
2	2	0	100	0	0	100	10	100	100	100	100	90
0,5	0,5	0	100	0	0	80	0	98	100	0	90	80
2	2	20	90	30				100		100		
1	1	20		95	80			100		100		
5	5	20		100	90			100		100		
6	1	20		100	100			100		100		
8	8	100		100	100			100		100		
2	2	0	100	50	90	100	98	100	100	0	100	90
8	8	95		100	100			100		100		
1	1	0	100	0	0	100	0	100	100	98	100	60
8	8	95		100	100			100		100		
2	2	0	100	80	80	100	60	100	100	20	100	95
10	10	100		100	100			100		100		
12	12	0	100	50	30	98	30	100	100	0	100	80
1	1	0	100	0	0	98	10	100	100	0	100	60
0,5	0,5	0										
8	8	70		90	100			100		100		
13	13	100		100	100			100		100		
14	14	100		100	100			100		100		
15	15	100		100	100			100		100		
16	16	0	100	60	60	100	80	100	100	90	100	95
8	8	70	100	100	98			100	98	0	100	0
1	1	0		0	0	98	10	100		0		
2	2	20		50	30			100		100		
17	17	0	98	0	0	80	0	100	100	0	100	0
1	1	0										
8	8	100		100	100			100		100		
21	21	100		100	100			100		100		
8	8	100		100	100			100		100		
22	22	10	100	90	40	100	70	100	100	85	100	90
0,5	0,5	20		90	20			100		70		
8	8	0	100	15	0	100	0	100	100	10	60	80
4	4	100		100	100			100		100		
8	8	100	100	100	100	100	60	100	100	100	100	90
1	1	5		90	80							

slouč- nina číslo	dávka (kg/ha)	nežádoucí rostliny							STE	CHR
		AVE	DIG	ECH	LOL	SET	ALO	CHE		
25	8	80		100	100			100	100	
26	8	100		100	100			100		
27	1	0	100	80	50	100	80	100	100	90
28	2	90		100	95			100		
	8	90		100	70			100		
	0,5	0	95	0	0	95	10	98	100	0
29	8	20		100	20			100		
	2	0	100	20	0	98	5	100	100	0
30	8	0		20	20			100		
31	8	100		100	100			100		
	0,5	0	100	20	30	100	20	100	100	70

Tabulka VII

Preemergentní aplikace na užitkové rostliny

sloučenina číslo	dávka (kg/ha)	TS	ZM	HV	OS	užitkové rostliny BO	GB	PV	GM	HA
1	8	30	5	5	0		0	0	20	0
2	2									
8	8									
2	2	0	0	0	0		0	50	0	0
0,5	0,5	0	0	0	0	10	0	0	0	0
2	2									
1	1									
1	1									
8	8									
2	2	0	10	0	0		0	0	0	0
8	8									
1	1	0	0	0	0		0	0	0	0
2	2	0	10	5	15		0	0	0	0
8	8									
1	1	0	0	10	0		0	100	0	0
0,5	0,5	0	0	0	5	10	0	0	0	0
8	8									
8	8									
8	8									
1	1	0	0	0	10	20	0	30	5	0
8	8									
1	1	0	0	0	0		0	0	0	0
4	4	0	0	0	5		0	0	20	0
1	1	0	0	0	0	5	0	0	20	0
8	8									
10	10	10	30	0	10		0	30	0	0
0,5	0,5									
8	8									
4	4	0	0	0	0		30	30	50	0
8	8									
1	1	5	10	0	5		0	30	20	0
8	8									
1	1									
8	8	5	5	0	10	20	0	30	20	0

sloučenina číslo	dávka {kg/ha}	TS	ZM	HV	OS	užitkové rostliny BO	GB	PV	GM	HA
27	2							0		
28	0,5	0	0	0	30	5	0	0	20	0
29	2	0	0	0	10		0	0	10	0
30	8							0		
31	8							0		
	0,5	0	0	0	0		0	0	0	0

Tabulka VIII

Preemergentní aplikace na nežádoucí rostliny

sloučenina číslo	dávka (kg/ha)	AVE	DIG	ECH	LOL	nežádoucí rostliny SET	ALO	CHE	CHR	SOL	SIN	STE
51	8	100		100	100	100	40	100		100	100	100
52	2	0	100	20	30	100		100	95	100	80	100
	8	98		100	100	100		100		100	100	
53	1	0	100	50	85	100	95	100	80	100	80	100
	8	100		100	100	100		100		100	100	
54	1	0	100	60	40	100	60	100	80	100	0	100
	8	100		100	100	100		100		100	100	
	0,5	0	100	40	0	100	20	100	90	100	80	100
55	8	100		100	100	100	60	100	20	100	90	100
	0,5	0	100	60	15	100		100		100	100	
56	8	95		100	100	100		100		100	100	
57	8	100		100	100	100		100		100	100	
	0,5	0	100	20	10	100	30	100	30	100	60	100
58	8	100		100	100	100	70	100	95	100	98	100
	2	0	100	90	80	100		100		100	100	
59	8	60		100	90	100	0	100	60	100	95	100
	2	0	100	30	20	100		100		100	100	
60	8	100		100	100	100	80	100	90	100	30	100
	0,5	10	100	95	30	100		100		100	100	
61	8	95		100	100	100		100		100	100	
62	8	60		100	80	100		100		100	100	
	0,5	0	98	0	10	100	10	100	0	100	0	100
63	8	95		100	60	100		100		100	100	
64	8	100		100	100	100		100		100	100	
	2	95		100	100	100		100		100	100	

sloučenina číslo	dávka (kg/ha)	AVE	DIG	ECH	LOL	nežádoucí rostliny SET	ALO	CHE	CHR	SOL	SIN	STE
65	8	100		100	100			100			100	
66	2	98		100	100			100			100	
	8	40		98	40			100			100	
	2	20		95	20			100			100	
67	1	0	98	0	0	98	0	100	0	100	0	100
	8	50		100	90			100				
68	2	20		60	20			100			100	
	8	70		100	85			100			100	
	1	20		50	20			100			100	
69	8	100		100	100			100			100	
	2	0	98	30	15	100	70	100	0	100	0	100
70	1	30		98	70			100			100	
	8	100		100	100			100			100	
71	1	60		98	100			100			100	
72	8	10		90	10			100			100	
	8	90		90	100			100			100	
73	1	10		80	80			100			100	
	8	80		100	100			100			100	
74	1	20		80	80			100			95	
75	8	10		0	80			100			80	
	8	95		100	95			100			100	
76	2	0	100	80	30	100	20	100	98	100	100	100
	8	100		100	100			100			100	
77	1	10	100	90	60	100	70	100	90	100	100	100
	8	0		40	20			100			0	
88	8	100		100	100			100			100	
89	1	60		100	100			100			100	
	8	100		100	100			100			100	
90	1	95		100	95			100			100	
	8	100		100	100			100			100	
91	1	95		98	98			100			98	
	8	60		100	100			100			100	
	1	20		98	98			100			100	

Tabuľka IX

Preemergentní aplikace na užitkové rostliny

sloučenina číslo	dávka (kg/ha)	TS	ZM	HV	OS	užitkové rostliny BO	GB	PV	GM	HA
51	8	0	5	0	0		0	0	50	0
52	2						0	0		
53	8	20	0	15	0		0	0	0	0
54	1	0	0	0	15	10	0	0	0	0
55	8							30		
56	0,5	0	0	0	5		0	0	0	0
57	0,5	0	0	0	10		0	30	10	0
58	8							30		
59	0,5	0	0	0	0		0	0	0	0
60	2	5	10	0	30		0	0	0	0
61	0,5	0	20	0	0		0	30	0	0
62	8							70		
63	0,5	0	0	0	10	20	0	0	10	0
64	8									
65	2									
66	8									
67	2	0	0	0	10	0	0	0	50	0
68	1	0	0	0	5		0	0	0	0
69	1						30			
70	1	0	0	0	10		0	0	0	0
71	2	0	60	20	10		0	0	0	0
72	1							30		
73	1							30		
74	8							30		
75	2	0	20	10	0		0	0	20	0
76	1	5	20	0	20		0	50	0	0
77	8						0	0		

Příklad 10

Herbicidní účinnost při postemergentním ošetření různých druhů rostlin

Příslušný počet semen se zasije do misek o rozměrech 9 × 9 × 9 cm, naplněných lehkou zemědělskou půdou. Počet semen se řídí druhem rostliny a velikostí semen.

Zasetá semena se pokryjí vrstvičkou půdy o tloušťce cca 3 mm, nechají se vyklíčit a vypěstují se z nich rostliny o výšce 5 až 10 centimetrů.

Misky se pak ošetří postřikem obsahujícím účinnou látku. Aplikuje se objem postřiku odpovídající 500 litrům/hektar, obsahující testovanou látku v příslušné koncentraci.

Používaná postřiková směs se připravuje stejným způsobem jako v příkladu 9.

V závislosti na koncentraci účinné látky v postřikovém preparátu se účinná látka aplikuje v dávce 2 až 8 kg/ha.

Ošetřené misky se vloží do koryt určených

k spodnímu zavlažování a 30 dnů se udržují při teplotě místnosti a 70% relativní vlhkosti vzduchu.

Po 30 dnech se zjistí počet živých rostlin v miskách ošetřených postřikovou směsí obsahující testovanou účinnou látku a počet živých rostlin v kontrolních miskách udržovaných ve stejných podmínkách, ale postříkaných směsí neobsahující účinnou látku. Ze zjištěných údajů se vypočítá procentická hodnota vyhubení ošetřených rostlin v porovnání s neošetřenými kontrolními rostlinami. Hodnota 100 % znamená, že došlo k úplnému zničení příslušného druhu rostliny, hodnota 0 % pak znamená, že počet živých rostlin v ošetřené misce je stejný jako počet živých rostlin v misce kontrolní.

Dosažené výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách X a XII pro sloučeniny obecného vzorce II, a v tabulkách XI a XII pro sloučeniny obecného vzorce III.

V těchto tabulkách se pokusné rostliny označují shora uvedenými zkratkami.

Tabulka X

Postemergentní aplikace na nežádoucí a užitkové rostliny

sloučenina číslo	dávka (kg/ha)	AVE	nežádoucí a užitkové rostliny				PV
			ECH	LOL	CHE	SIN	
1	8	100	100	100	60	50	0
2	8	80	90	50	30	60	
4	8	30	90	30	20	40	
5	8	10	90	60	0	30	
6	8	20	95	80	0	30	
7	8	30	80	80	0	20	0
8	8	30	30	30	0	20	
10	8	50	100	80	0	0	
12	8	30	80	0	30	20	0
13	8	20	20	60	0	10	0
14	8	100	100	100	30	70	
15	8	70	100	90	20	90	
16	8	0	40	0	20	0	0
17	8	0	40	20	20	0	0
18	8	20	60	30	20	0	0
21	8	100	100	100	30	50	
22	8	98	100	100	80	100	
23	8	30	20	20	30	20	0
24	8	95	100	80	30	50	0
25	8	20	60	30	20	20	
26	8	30	100	30	20	30	0
27	8	0	95	70	20	20	0
28	8	20	100	20	30	80	0
29	8	0	90	20	20	30	
30	8	0	0	0	20	0	0
31	8	100	95	95	30	30	

228937

Tabulka XI

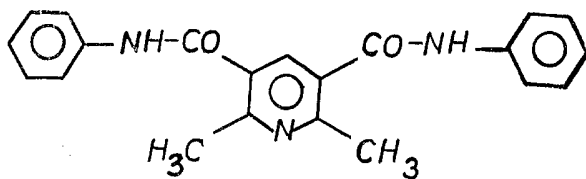
sloučenina číslo	dávka (kg/ha)	nežádoucí rostliny				
		AVE	ECH	LOL	SIN	CHE
51	8	20	30	40	0	0
52	8	40	95	90	0	0
53	8	70	100	90	30	20
54	8	60	100	80	90	30
55	8	30	100	20	20	20
56	8	0	70	20	0	0
57	8	100	100	98	30	30
58	8	50	100	90	80	30
59	8	70	100	40	30	30
60	8	98	100	100	90	80
61	8	20	100	30	90	20
62	8	20	98	50	70	30
63	8	10	100	30	100	80
64	8	0	98	95	30	20
65	8	95	100	100	70	100
	2	50	100	95	20	70
66	8	0	50	20	0	40
67	8	0	50	30	0	20
68	8	30	80	20	40	20
69	8	0	100	50	30	30
70	8	98	100	100	60	80
72	8	10	95	80	30	5
73	8	0	95	80	60	0
88	1	30	98	80	20	20
89	1	30	95	20	20	20
90	1	30	60	70	0	50
91	1	30	80	30	30	30

Tabulka XII

Postemergentní aplikace na nežádoucí a užitkové rostliny

sloučenina číslo	dávka [kg/ha]	TS	HV	OS	BO	GB	nežádoucí a užitkové rostliny					ECH	LOL	SET	ALO	SOL	STE
							PV	GM	HA	DIG							
10	8	5	15	10	10	0	0	30	0	90		80	60	100	90	100	20
14	2	0	20	0	0	20	0	5	5	60		0	0	20	60	10	100
15	4	0			20	0	0	5	0	60		80	0	80	10	90	0
21	1	10	10	10	0	20	0	0	5	20		80	20	60	95	80	100
22	1	0	5	5	0	0	0	10	20	95		95	20	100	70	80	0
53	4	0	0	0	20	0	0	0	10	80		90	10	85	60	95	10
54	4	0	5	5	20	0	0	20	0	80		60	0	80	10	30	10
60	1	0	20	5	0	0	0	0	5	100		90	10	95	0	90	0
61	4	0	0	0	0	0	0	0	0	20		30	10	90	10	5	0
63	4	0	0	0	0	0	0	5	0	0		60	0	20	0	90	60
65	2	0	0	0	10	0	0	0	5	20		80	10	100	100	100	40
70	1	0	20	10	0	0	0	0	0	50		80	5	10	80	10	80

K srovnávacím účelům byl proveden stejný test účinnosti při preemergentní a postemergentní aplikaci jako v příkladech 9 respektive 10 s 2,6-dimethyl-3,5-di(N-fenylkarbamoyl)pyridinem vzorce



známým z příkladu č. 8 zveřejněné evropské přihlášky vynálezu č. 0003105.

Tato srovnávací účinná látka byla aplikována jednak preemergentně (analogickým způsobem jako v příkladu 9) a jednak postemergentně (analogickým způsobem jako v příkladu 10) v dávce 8 kg/ha proti následujícím nežádoucím rostlinám:

oves hluchý (*Avena fatua*),
ježatka kuří noha (*Echinochloa crus-galli*),
jílek mnohokvětý (*Lolium multiflorum*),
hořčice rolní (*Sinapis arvensis*),
merlík (*Chenopodium spec.*).

Procentická hodnota vyhubení všech shora uvedených rostlin jak při preemergentní tak postemergentní aplikaci srovnávací účinné látky v dávce 8 kg/ha je 0 %, což znamená, že tato látka nevykazuje v daném případě vůbec žádnou herbicidní účinnost.

V porovnání s výše zmíněnou srovnávací látkou dokládají výsledky dosažené ve shora uvedených příkladech a uvedené v tabulkách VI až XII, vynikající herbicidní účinnost sloučenin podle vynálezu na většinu ošetřených nežádoucích rostlin, a to jak travnatých, tak dvouděložných rostlin, jakož i jejich selektivitu pro příslušné užitkové rostliny.

V praxi se sloučeniny podle vynálezu zřídka kdy používají samotné ale nejčastěji tvoří součást prostředků, které jsou předmětem vynálezu. Tyto prostředky, které lze použít jako herbicidní činidla, obsahují jako účinnou složku shora popsanou sloučeninu podle vynálezu, v kombinaci s pevnými nebo kapalnými nosiči upotřebitelnými v zemědělství a povrchově aktivními činidly, rovněž upotřebitelnými v zemědělství. K danému účelu je možno používat obvyklé inertní nosiče a obvyklá povrchově aktivní činidla.

Tyto prostředky mohou rovněž obsahovat všechny druhy jiných přísad, jako jsou například ochranné koloidy, adheziva, zahusťovadla, thioxotropní činidla, penetrační činidla, stabilizátory, komplexotvorná činidla, jakož i další známé účinné látky vykazující pesticidní vlastnosti (zejména insekticidy, fungicidy nebo herbicidy) nebo látky, které napomáhají růstu rostlin (zejména strojená hnojiva), nebo látky regulující růst rostlin. Obecně řečeno lze sloučeniny podle vynálezu kombinovat se všemi pevnými nebo kapal-

nými přísadami obvyklými způsoby používanými k přípravě pesticidních prostředků.

Používané dávkování sloučenin podle vynálezu se může měnit v širokých mezích a závisí zejména na povaze potíraných nežádoucích rostlin a na stupni zamoření užitkových plodin těmito nežádoucími rostlinami.

Popisované prostředky podle vynálezu obecně obsahují zhruba od 0,05 do 95 % (hmotnostní procenta) jedné nebo několika sloučenin podle vynálezu, zhruba 1 % až 94,95 % jednoho nebo několika pevných či kapalných nosičů a popřípadě zhruba od 0,1 do 20 % jednoho nebo několika povrchově aktivních činidel.

V souhlase s tím, co již bylo řečeno, se sloučeniny podle vynálezu obecně používají v kombinaci s nosiči a popřípadě s povrchově aktivními činidly.

Výrazem „nosič“ se ve smyslu tohoto vynálezu míní organický nebo anorganický, přírodní nebo syntetický materiál, s nímž se účinná látka kombinuje k usnadnění své aplikace na rostliny, semena nebo půdu. Tento nosič je tedy obecně inertní a musí být upotřebitelný v zemědělství — zejména musí být přijatelný pro ošetřované užitkové rostliny. Nosič může být pevný (hlinky, přírodní nebo syntetické silikáty, křemelina, pryskyřice, vosky, pevná strojená hnojiva apod.) nebo kapalný (voda, alkoholy, ketony, ropné frakce, aromatické nebo parafinické uhlovodíky, chlorované uhlovodíky, zkvalněné plyny apod.).

Povrchově aktivním činidlem může být emulgátor, dispergátor nebo smáčedlo ionogenního nebo neionogenního typu. Jako příklady zmíněných činidel je možno uvést soli polyakrylových kyselin, soli lignosulfonových kyselin, soli fenolsulfonových nebo naftalensulfonových kyselin, polykondenzační produkty ethylenoxidu s mastnými alkoholy, mastnými kyselinami nebo aminy mastné řady, substituované fenoly (zejména alkylfenoly nebo arylfenoly), soli esterů sulfonantárové kyseliny, deriváty taurinu (zejména alkyltauráty) a estery kyseliny fosforečné s kondenzačními produkty ethylenoxidu s alkoholy nebo fenoly. Přítomnost alespoň jednoho povrchově aktivního činidla je obecně nezbytná v případě, že účinná látka nebo/a inertní nosič nejsou rozpustná ve vodě a pokud nosným prostředím při aplikaci je voda.

Pro aplikaci se tedy sloučeniny obecného vzorce I obecně používají ve formě prostředků, které se mohou vyskytovat v široké paletě kapalných nebo pevných forem.

Jako prostředky v pevné formě je možno uvést popraše nebo prášky k pohazování (s obsahem sloučeniny obecného vzorce I až do 100 % a granuláty, zejména granuláty získané vytlačováním, lisováním, impregnací granulovaného nosiče nebo přípravou granulí z prášku. Obsah sloučeniny obecného vzorce I v těchto granulích se v poslední

zmíněných případech pohybuje mezi 0,5 a 80 %.

Jako formy kapalných prostředků nebo prostředků, které se při aplikaci upravují na kapalné preparáty, je možno uvést suspenzní koncentráty, smáčitelné prášky (nebo postřikové prášky) a pasty.

Suspenzní koncentráty, které je možno aplikovat postřikem, se připravují tak, aby vznikl stabilní tekutý produkt netvořící usazeninu, a obvykle obsahují od 10 do 75 % účinné látky, od 0,5 do 15 % hmotnostních povrchově aktivních činidel, od 0,1 do 10 % thixotropních činidel, od 0 do 10 % vhodných přísad, jako protipěnových přísad, inhibitorů koroze, stabilizátorů, penetračních činidel a adhesiv, a jako nosič vodu nebo organickou kapalinu, v níž je účinná látka jen velmi málo rozpustná nebo vůbec nerozpustná. Ve zmíněném nosiči mohou být rozpuštěny určité organické pevné látky nebo anorganické soli, kteréžto přísady mají za úkol bránit sedimentaci nebo působit jako činidla proti zmrznutí vody.

Smáčitelné prášky (nebo postřikové prášky) se obvykle připravují tak, aby obsahovaly 20 až 95 % účinné látky a kromě pevného nosiče obsahují 0 až 5 % smáčedla, 3 až 10 % dispergátoru a popřípadě 0 až 10 procent jednoho nebo několika stabilizátorů nebo/a jiných přísad, jako penetračních činidel, adhesiv, činidel proti spékání, barviv apod.

V následující části jsou uvedeny příklady různých složení smáčitelných prášků.

účinná látka	50 %
lignosulfonát vápenatý (deflokulační činidlo)	5 %
isopropyl-naftalensulfonát (anionické smáčedlo)	1 %
kysličník křemičitý proti spékání	5 %
kaolin (plnidlo)	39 %

Dále je uveden příklad složení 80% smáčitelného prášku.

účinná látka	80 %
natrium-alkylnaftalensulfonát	2 %
natrium-lignosulfonát	2 %
nespékavý kysličník křemičitý	3 %
kaolin	13 %

Další příklad smáčitelného prášku je uveden níže.

účinná látka	50 %
natrium-alkylnaftalensulfonát	2 %
methylcelulóza o nízké viskozitě	2 %
infusoriová hlina	46 %

Dále je uveden další příklad smáčitelného prášku.

účinná látka	90 %
natrium-dioktysulfosukcinát	0,2 %
syntetický kysličník křemičitý	9,8 %

Při přípravě dalšího postřikového prášku, tentokrát se 70% koncentrací, se používají následující složky.

účinná látka	700 g
natrium-dibutyl-naftylsulfonát	50 g
kondenzační produkt naftalensulfonové kyseliny, fenolsulfonové kyseliny	
a formaldehydu	30 g
kaolin	100 g
křída	120 g

Z níže uvedených složek se připravuje následující 40% postřikový prášek.

účinná látka	400 g
natrium-lignosulfonát	50 g
natrium-dibutyl-naftalensulfonát	10 g
kysličník křemičitý	540 g

Z následujících složek se připravuje další postřikový prášek o koncentraci 25 %.

účinná látka	250 g
lignosulfonát vápenatý	45 g
směs stejných hmotnostních dílů	
křídý a hydro/yethylcelulózy	19 g
natrium-dibutyl-naftalensulfonát	15 g
kysličník křemičitý	195 g
křída	195 g
kaolin	281 g

Z následujících složek se připravuje další 25% postřikový prášek.

účinná látka	250 g
isooktylfenoxy-polyoxyethylen-ethanol	25 g
směs stejných hmotnostních dílů	
křídý a hydroxyethylcelulózy	17 g
hlinitokřemičitan sodný	543 g
křemelina	165 g

V následující části je uvedeno složení 10% postřikového prášku.

účinná látka	100 g
směs sodných solí sulfatových nenasycených mastných kyselin	30 g
kondenzační produkt naftalensulfonové kyseliny a formaldehydu	50 g
kaolin	820 g

K přípravě těchto postřikových prášků nebo smáčitelných prášků se účinné látky důkladně promísí ve vhodné míchačce s dalšími složkami a směs se rozeře v mlýnu nebo jiném vhodném zařízení. Tímto způsobem se získají postřikové prášky s výhodnou smáčivostí a suspendovatelností. Tyto prášky je možno suspendovat v libovolné žádané koncentraci ve vodě a vzniklou suspenzi velmi výhodně používat, zejména k aplikaci na listy rostlin.

Namísto smáčitelných prášků je možno vyrábět pasty. Podmínky a způsoby výroby a

používání těchto past jsou obdobné podmínkám a způsobům výroby a používání smáčitelných prášků nebo postřikových prášků.

Jak již bylo uvedeno výše, spadají do rozsahu vynálezu také disperze, například preparáty získané zředěním smáčitelného prášku podle vynálezu vodou. Výrazem „postřiková směs“ se označují prostředky zředěné vodou ve formě, v níž se aplikují na užitkové rostliny.

Všechny tyto vodné disperze, vodné emulze nebo postřikové směsi je možno aplikovat libovolným vhodným způsobem, zejména postřikem, na užitkové rostliny, v nichž se mají plevely ničit, a to v dávkách pohybujících se obecně od 100 do 1200 litrů postřikové směsi na hektar.

Granule, které jsou určeny k aplikaci na půdu, se obvykle připravují tak, aby se jejich velikost pohybovala mezi 0,1 a 2 mm, přičemž je lze vyrábět aglomerací nebo impregnací. Granule s výhodou obsahují 1 až 25 % účinné látky a 0 až 10 % dalších přísad, jako stabilizátorů, látek umožňujících pomalé uvolňování účinné složky, pojidel a rozpouštědel.

Jako příklad je dále uvedeno složení granulátu.

účinná látka	50 g
epichlorhydrin	2,5 g
cetyl-polyglykolether	2,5 g
polyethylenglykol	35 g
kaolin	
(velikost částic 0,3 až 0,8 mm)	910 g

V tomto konkrétním případě se postupuje tak, že se účinná látka smísí s epichlorhydrinem, směs se disperguje v 60 g acetonu,

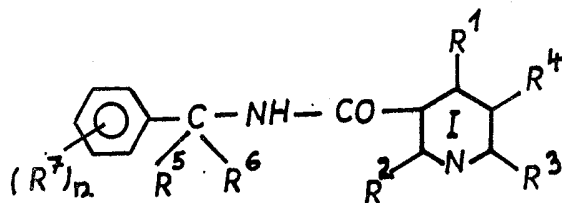
přidá se polyethylenglykol a cetyl-polyglykolether. Vzniklou disperzi se smočí kaolin, načež se aceton odpaří ve vakuu.

Jak již bylo uvedeno výše, popisuje vynález rovněž způsob hubení plevelů v užitkových rostlinách, zejména v bavlníku, slunečnici, pšenici a ječmeni, při němž se na rostliny nebo/a na půdu v oblasti, kde mají být zničeny plevely, aplikuje účinné množství alespoň jedné ze sloučenin podle vynálezu. V praxi se tyto sloučeniny používají ve formě shora popsaných herbicidních prostředků podle vynálezu. Obecně se dosahuje dobrých výsledků při aplikaci účinné látky v množství od 0,1 do 10 kg/ha, přičemž je pochopitelné, že volba aplikovatelného množství účinné látky závisí na rozsahu zamoření plevelem, na klimatických podmínkách a na ošetřované užitkové rostlině. Ošetření se obecně provádí buď před vzejitím užitkových a nežádoucích rostlin, nebo aplikací do půdy před setím užitkových rostlin se zapravením účinné látky do půdy (toto zapravování představuje tedy doplňkovou operaci k způsobu ošetření podle vynálezu), i když v určitých případech, v závislosti na použité sloučenině, lze dosáhnout dobrých výsledků i při ošetření postemergentním. Ošetřování podle vynálezu je možno různým způsobem modifikovat. Tak je možno aplikovat účinnou látku na půdu (bez zapravování nebo se zapravováním do půdy) před pěstováním užitkové rostliny.

Ošetření podle vynálezu se může provádět jak v kulturách jednoletých, tak vytrvalých užitkových rostlin, přičemž v posledně zmíněném případě se účinné látky podle vynálezu s výhodou aplikují lokalizovaným způsobem, například mezi řádky těchto užitkových rostlin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



(I)

ve kterém

každý ze symbolů R^1 , R^2 a R^3 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo alkoxyalkylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku,

R^4 znamená kyanoskupinu, kyanalkylovou skupinu se 2 až 6 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku nebo zbytek vzorce $-\text{COOR}^8$, kde R^8 představuje alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku,

R^5 a R^6 buď znamenají atom vodíku, nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nebo společně tvoří dvojvazný alkylenový zbytek se 2 až 5 atomy uhlíku, přičemž jeden ze symbolů R^5 a R^6 může rovněž znamenat kyanoskupinu,

R^7 představuje atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s nejvýše 6 atomy uhlíku, alkenyloxy skupinu s nejvýše 6 atomy uhlíku, přičemž tyto alkylové, alkoxylové, alkenylové a alkenyloxylové skupiny mohou být popřípadě substituovány halogenem, dále představuje

nitroskupinu, kyanoskupinu nebo aminoskupinu, popřípadě substituovanou jedním nebo dvěma stejnými či rozdílnými substituenty vybranými ze skupiny zahrnující alkylové skupiny s nejvýše 6 atomy uhlíku a zbytky vzorce $-\text{CO}-\text{R}^9$ znamená alkylovou skupinu s nejvýše 6 atomy uhlíku, alkoxykupinu s nejvýše 6 atomy uhlíku, alkylamino- nebo dialkylaminoskupinu, v nichž jednotlivé alkylové části nezávisle na sobě obsahují vždy nejvýše 6 atomů uhlíku, přičemž v případě, že je přítomno několik substituentů R^7 , mohou dva z nich společně tvořit alkylendioxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

n má hodnotu 0 nebo znamená celé kladné číslo o hodnotě nejvýše 5, přičemž, je-li n vyšší než 1, mohou být jednotlivé substituenty R^7 stejné nebo rozdílné, a

heterocyklickým zbytkem



je šestičlenný nenasycený dusík, obsahující heterocyklický kruh, který obsahuje 2 nebo 3 dvojné vazby.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I,

ve kterém

každý ze symbolů R^1 , R^2 a R^3 , které mohou být stejné nebo rozdílné, znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

R^4 představuje kyanoskupinu nebo zbytek vzorce $-\text{COOR}^8$, kde R^8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku,

R^5 a R^6 buď znamenají atom vodíku, nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, nebo společně tvoří dvojvazný zbytek se 2 až 5 atomy uhlíku, přičemž jeden ze symbolů R^5 a R^6 může rovněž znamenat kyanoskupinu,

R^7 představuje atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxykupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu s nejvýše 6 atomy uhlíku, alkenyloxykupinu s nejvýše 6 atomy uhlíku, přičemž tyto alkylové, alkoxylové, alkenylové a alkenyloxylové skupiny mohou být popřípadě substituovány halogenem, dále představuje nitroskupinu, kyanoskupinu nebo aminoskupinu, popřípadě substituovanou jedním nebo dvěma stejnými či rozdílnými substituenty vybranými ze skupiny zahrnující alkylové skupiny s nejvýše 6 atomy uhlíku a zbytky vzorce $-\text{CO}-\text{R}^9$, kde R^9 znamená alkylovou skupinu s nejvýše 6 atomy uhlíku, alkoxykupinu s nejvýše 6 atomy uhlíku, alkylamino- nebo dialkylaminoskupinu, v nichž jed-

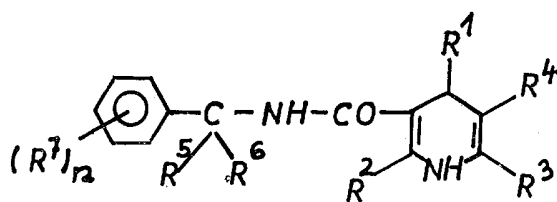
notlivé alkylové části nezávisle na sobě obsahují vždy nejvýše 6 atomů uhlíku,

n má hodnotu 0 nebo znamená celé kladné číslo o hodnotě nejvýše 5, a heterocyklickým zbytkem



je šestičlenný nenasycený dusík, obsahující heterocyklický kruh, který obsahuje 2 nebo 3 dvojné vazby.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce II

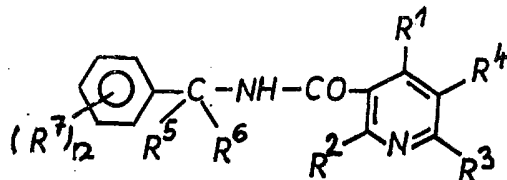


(II)

ve kterém

R^1 až R^7 a n mají význam jako v bodu 1.

4. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu obecného vzorce III



(III)

ve kterém

R^1 a R^7 a n mají shora uvedený význam.

5. Prostředek podle libovolného z bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I,

v němž

R^1 znamená atom vodíku,

R^2 a R^3 znamenají methylovou skupinu, methoxykupinu nebo methoxymethylovou skupinu,

R^4 představuje zbytek vzorce $-\text{COOR}^8$, kde R^8 obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku, nebo R^4 představuje kyanmethylovou nebo alkoxy-methylovou skupinu se 2 až 8 atomy uhlíku,

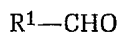
R^5 a R^6 znamenají atomy vodíku nebo jeden z nich znamená methylovou skupinu, nebo oba tyto symboly společně tvoří ethylenový řetězec,

R^7 představuje atom chloru nebo fluoru, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě halogensubstituovanou, nebo alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

n má hodnotu 0, 1 nebo 2.

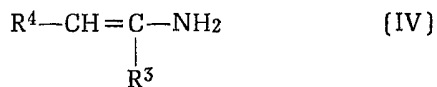
6. Prostředek podle libovolného z bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I ve formě optického isomeru majícího stejnou konfiguraci jako (1)- α -methylbenzylamin.

7. Způsob výroby účinných látek podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se aldehyd obecného vzorce



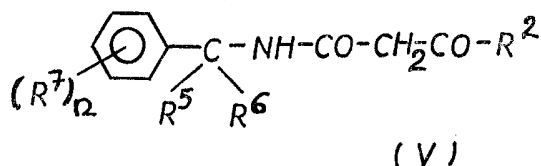
ve kterém

R^1 má shora uvedený význam, nechá reagovat s aminoethylenovým derivátem obecného vzorce IV



ve kterém

R^3 a R^4 mají shora uvedený význam, a s ketoamidem obecného vzorce V



v němž

R^2 , R^5 , R^6 , R^7 a n mají shora uvedený význam, při teplotě mezi 15 a 100 °C v přítomnosti inertního rozpouštědla, a výsledný produkt se popřípadě dehydrogenuje.

8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se výchozí aldehyd a sloučeniny obecných vzorců IV a V používají v koncentraci vyšší než 5 % hmotnostních, přičemž jejich vzájemné poměry se liší od stechiometrie o méně než 10 % molárních.

9. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se dehydrogenace provádí pomocí oxidačního činidla, jako kyseliny dusičné, kyseliny dusité, kyseliny chromové, jodu nebo síry.

10. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se dehydrogenace provádí záhřevem v atmosféře s obsahem kyslíku, popřípadě v přítomnosti dehydrogenačního katalyzátoru.