

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

197264
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 09 02 76
(21) (PV 820-76)

(32) [31] [33] Právo přednosti od
12 03 75 (557546), od 18 12 75 (642041)
a od 07 01 76 (647039) Spojené státy
americké

(40) Zveřejněno 31 07 79
(45) Vydáno 15 02 83

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/50
C 07 D 233/54

(72)
Autor vynálezu

MILLER GEORGE ALLEN, MAPLE GLEN,
CARLEY HAROLD EDWIN, CHALFONT,
OWEN RONALD PARRIS, WARMINSTER,
REED SAMUEL FRANKLIN, JR., HOLLAND a
CHAN HAK-FOON, DOYLESTOWN (Sp. st. a.)

(73)
Májitel patentu

ROHM AND HAAS COMPANY, PHILADELPHIA (Sp. st. a.)

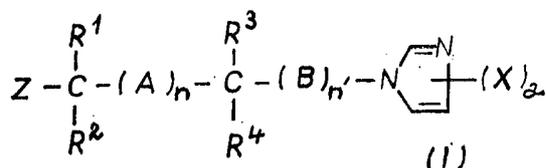
(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinných látek

1

Vynález se týká fungicidních prostředků obsahujících jako účinné látky deriváty imidazolu a způsobu výroby těchto účinných látek.

Imidazoly podle vynálezu vykazují kura-
tivní fungicidní vlastnosti a jsou jedinečné
proto, že hubí fytopatogenní houby v infi-
kovaných rostlinných tkáních a lze je tedy
používat až po zamoření houbami. Popiso-
vané sloučeniny mají rovněž jedinečné sys-
temické vlastnosti, přičemž se mohou v
rostlinných tkáních pohybovat směrem jak
vzhůru, tak i dolů. Uvedené sloučeniny mi-
moto vykazují, jsou-li aplikovány na rost-
liny před infekcí houbami, protektivní ú-
činky na fytopatogenní houby.

Předmětem vynálezu je fungicidní pro-
středek ve formě smáčitelného prášku, e-
mulgovatelného koncentráту, popraše, gra-
nulátu, aerosolu nebo tekutého emulzního
koncentráту, obsahující nosič, vyznačující
se tím, že jako účinnou látku obsahuje
0,000001 až 99 % hmotnostních derivátů
imidazolu obecného vzorce I,



197264

2

ve kterém

Z znamená fenylovou skupinu, popřípadě
substituovanou jedním, dvěma nebo třemi
substituenty nezávisle na sobě vybranými
ze skupiny zahrnující atomy chloru, bromu
a fluoru, alkylové skupiny s 1 až 4 atomy
uhlíku, trifluormethylovou skupinu, metho-
xyskupinu, methylthioskupinu, methylsulfo-
nylovou skupinu, nitroskupinu a aminosku-
pinu, dále znamená naftylovou skupinu, di-
fenylovou skupinu, pyridylovou skupinu, in-
dolylovou skupinu, thienylovou skupinu,
benzodioxanylovou skupinu, acenaftaleno-
vou skupinu nebo indanylovou skupinu,

R¹ představuje atom vodíku nebo kyano-
skupinu,

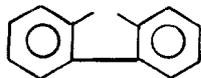
R² znamená atom vodíku, atom chloru,
alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku,
propenylovou skupinu, propinylovou skupi-
nu, cyklohexylovou skupinu, cyklohexenylo-
vou skupinu, fenylovou skupinu, ethylfeny-
lovou skupinu, fenylovou skupinu substitu-
ovanou chlorem nebo ethylem, benzylovou
skupinu, naftylovou skupinu nebo pyridiny-
lovou skupinu,

R³ představuje atom vodíku, alkylovou
skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, alkenylo-
vou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, hexy-
lovou skupinu, fenylovou skupinu, ethylfe-
nylovou skupinu, fenylovou skupinu substi-

tuovanou chlorem, fluorem nebo methylem, nebo benzylovou skupinu,

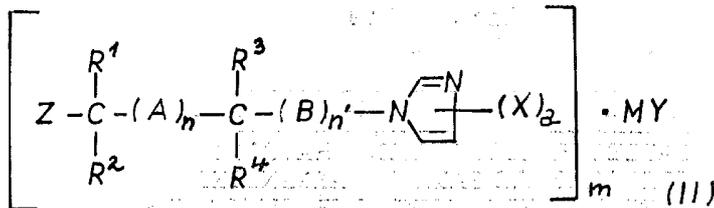
R^4 znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, nebo

Z a R^2 společně mohou tvořit seskupení vzorce



s tím, že znamenají-li R^1 , R^3 a R^4 atomy vodíku, pak R^2 nepředstavuje atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

A znamená methylenovou nebo 1,2-ethylenovou skupinu,



ve kterém

Z, A, B, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , n , n' , X a a mají shora uvedený význam,

M představuje kationt kovu, který může být vybrán ze skupin IIA, IVA, VA, IB, IIB, VIB, VIIB a VIII periodické soustavy prvků,

Y znamená solubilizační aniont odpovídajícího mocenství a

m má hodnotu 1 — 4.

Alkylové skupiny ve významu symbolů R^2 a R^3 mohou být přímé nebo rozvětvené, stejně jako alkenylové skupiny ve významu symbolu R^3 .

Výhodnými sloučeninami podle vynálezu jsou ty látky shora uvedených obecných vzorců I a II, v nichž n' má hodnotu 1. Ještě výhodnějšími sloučeninami podle vynálezu jsou ty látky shora uvedených obecných vzorců I a II, v nichž n' má hodnotu 1 a n hodnotu 0. Nejvýhodnějšími sloučeninami podle vynálezu jsou pak odpovídající látky, v nichž n' má hodnotu 1, n hodnotu 0, R^1 znamená atom vodíku, a má hodnotu 0, Z představuje substituovanou fenylovou skupinu obsahující 1 až 3 substituenty vybrané ze skupiny zahrnující alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, atomy chloru, fluoru, bromu a jodu, nitroskupinu, aminoskupinu a methylthioskupinu; a R^2 má shora uvedený význam.

Sloučeniny podle vynálezu je možno připravovat standardními syntetickými postupy. Mezi typické způsoby přípravy, které je možno použít k výrobě těchto sloučenin,

B představuje methylenovou, 1,2-ethylenovou nebo 1,4-butylenovou skupinu,

X znamená atom chloru, nitroskupinu, methylovou skupinu nebo butylovou skupinu,

a je číslo o hodnotě 0 až 2,

n má hodnotu 0 nebo 1,

n' má hodnotu 0 nebo 1,

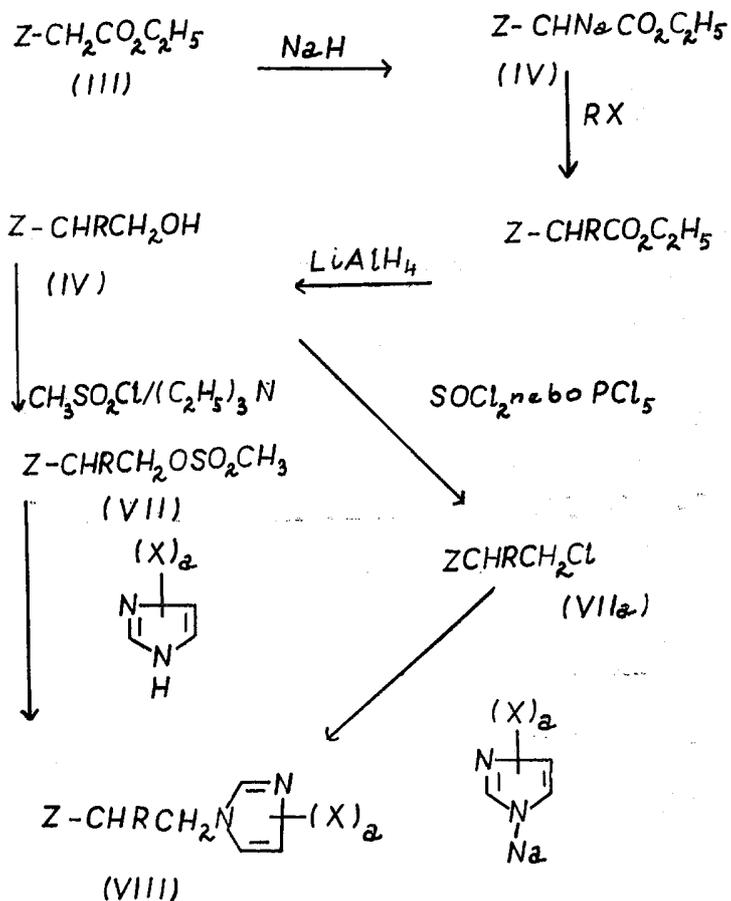
nebo jeho agronomicky upotřebitelné adiční soli s kyselinou nebo jeho komplexní soli s kovovou solí obecného vzorce MY, kde M je kationt kovu a Y je aniont odpovídajícího mocenství.

Komplexy shora uvedených imidazolů s kovovými solemi odpovídají obecnému vzorci II,

náleží následující obecné syntézy, v nichž všechny teploty, pokud není uvedeno jinak, jsou udávány ve stupních Celsia.

1-(β -Subst.alkyl)imidazol

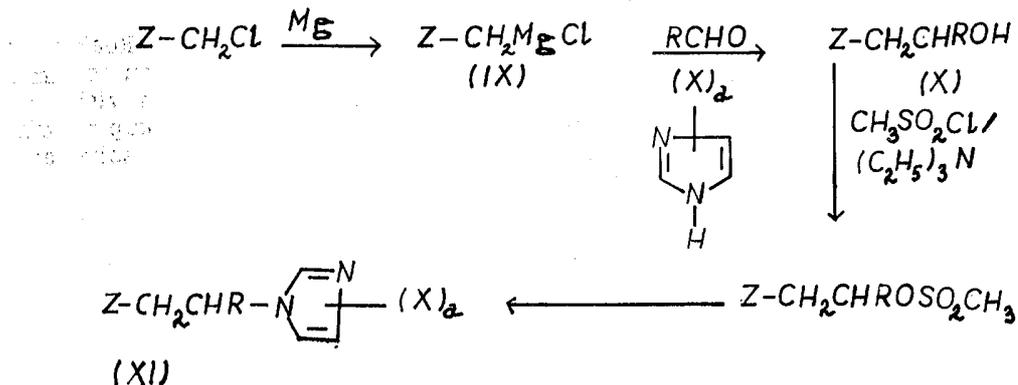
Nechá-li se příslušný acetát vzorce III reagovat s natriumhydridem v tetrahydrofuranu nebo dimethyletheru ethylenglykolu, vznikne odpovídající sodná sůl vzorce IV. Reakcí sodné soli vzorce IV s organickým halogenidem se získá ester vzorce V. Estery vzorce V se převádějí na odpovídající karbinoly vzorce VI redukcí vhodnými reakčními činidly, jako lithiualuminiumhydridem v etheru nebo bis-(2-methoxyethoxy)-aluminiumhydridem v benzenu. Následující reakcí sloučeniny vzorce VI s methansulfonylchloridem v přítomnosti triethylaminu v aromatickém uhlovodíkovém rozpouštědle, jako v benzenu nebo toluenu, se získá sulfonát vzorce VII. Reakcí sloučeniny vzorce VI s thionylchloridem nebo chloridem fosforečným v aromatickém uhlovodíku, jako v benzenu nebo toluenu, se získá chlorid vzorce VIIa. Reakce sloučeniny vzorce VII s nadbytkem imidazolu nebo reakce sloučeniny vzorce VIIa se sodnou solí imidazolu buď v nepřítomnosti, nebo v přítomnosti rozpouštědel, jako benzenu, dimethyletheru, ethylenglykolu, N,N-dimethylformamidu apod., vede k výsledným alkylovaným imidazolům vzorce VIII. Tento postup je možno popsat následujícím reakčním schématem:



1-(α -Subst.alkyl)imidazol

různým způsobem, ve smyslu následujícího reakčního schématu:

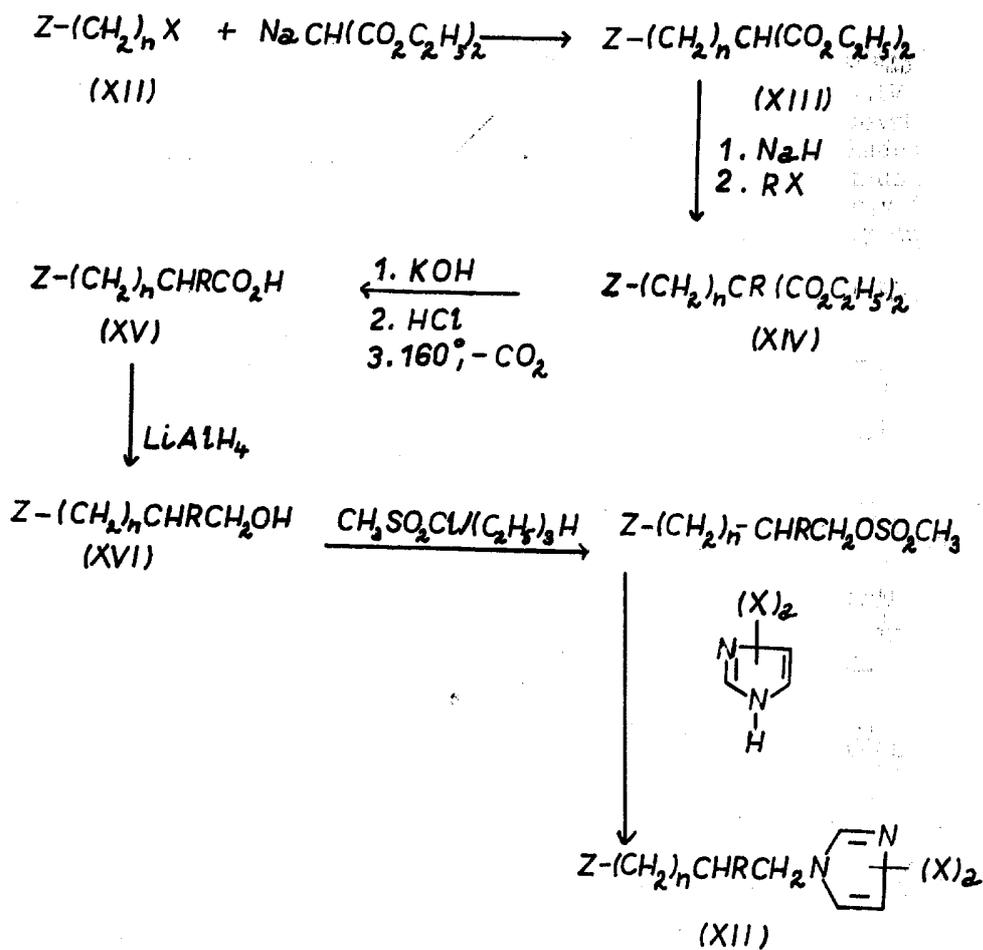
1-(α -subst.alkyl)imidazoly se připravují



Reakcí kovového hořčíku s příslušným organickým chloridem v etheru se připraví Grignardovo činidlo vzorce IX. Toto činidlo vzorce IX se pak podrobí reakci s odpovídajícím aldehydem za vzniku karbinolového derivátu vzorce X. Připraví se sulfonát nebo chlorid, který pak reakcí s imidazolem nebo s jeho sodnou solí, jak je popsáno výše, poskytne produkt vzorce XI.

Prodlužování methylenového řetězce — malonátový postup

K přípravě výchozích látek pro přípravu některých úzce příbuzných analogů, v nichž methylenový řetězec je prodloužen, se používá malonátová syntéza, prováděná ve smyslu následujícího schématu:



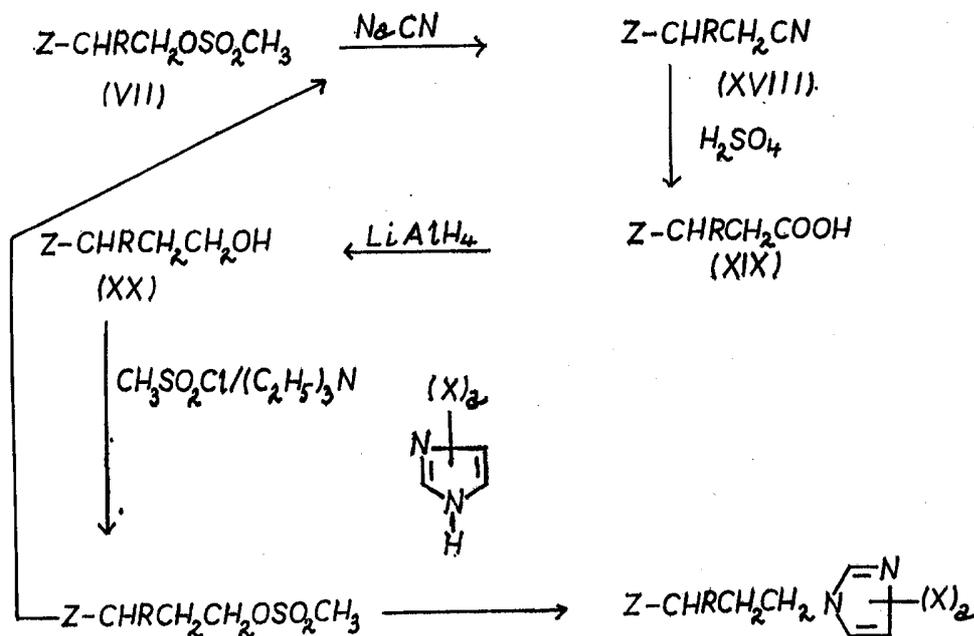
Reakcí alkylhalogenidu vzorce XII s natriummalonátem v rozpouštědle, jako v tetrahydrofuranu nebo dimethyletheru ethylenglykolu, vznikne substituovaný malonát vzorce XIII. Další reakcí sloučeniny vzorce XIII, nejprve s natriumhydridem v tetrahydrofuranu a pak přidáním příslušného organického halogenidu, se získá disub-

stituovaný ester vzorce XIV. Zásaditou hydrolyzou sloučeniny vzorce XIV a následujícím okyselením a dekarboxylací vznikne monokyselina vzorce XV. Redukcí sloučeniny vzorce XV lithiualuminiumhydridem se získá odpovídající karbinolový derivát vzorce XVI. Výsledný alkylovaný imidazol vzor-

ce XVII se pak připraví obvyklým způsobem.

Prodlužování methylenového řetězce

Methylenový řetězec je možno prodloužit postupem vycházejícím z methansulfonátu vzorce VII přes přípravu nitrilu vzorce XVIII, ve smyslu následujícího reakčního schématu:



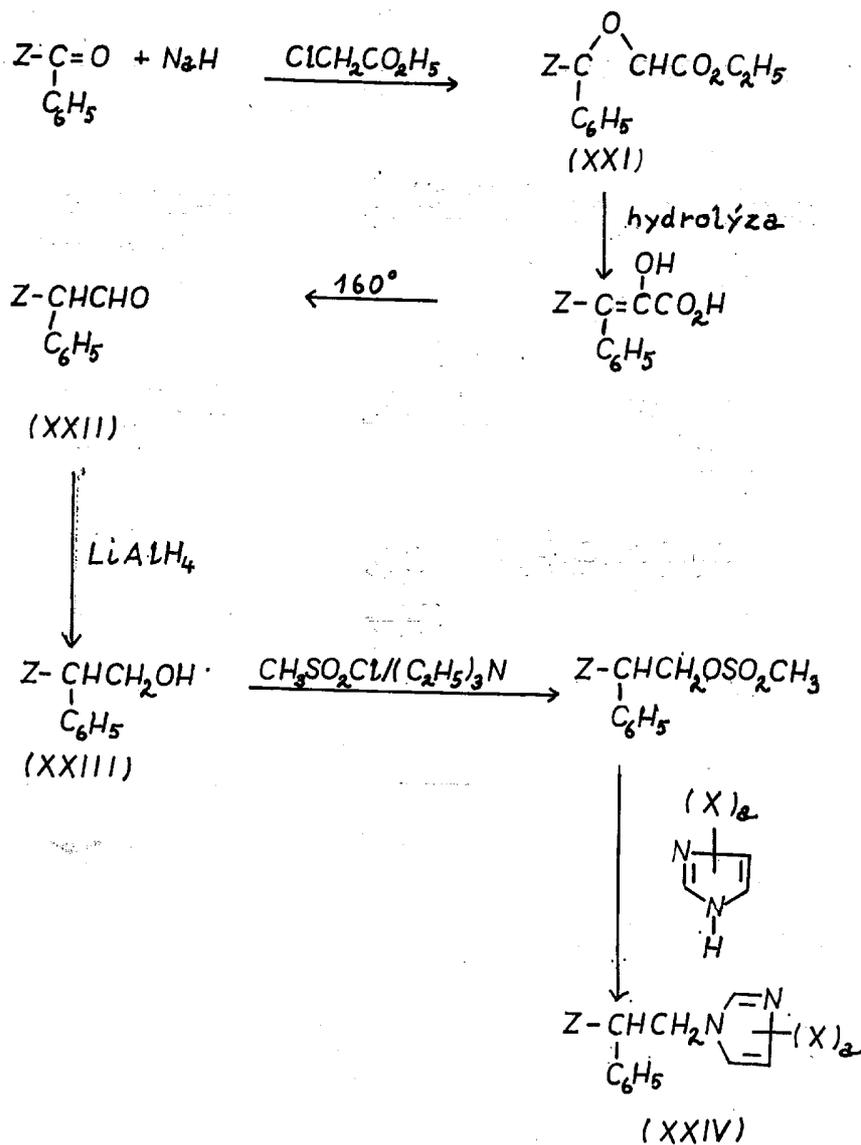
Na sulfonát vzorce VII v dimethylformamidu se působí kyanidem sodným v dimethylformamidu za vzniku nitrilového derivátu vzorce XVIII. Hydrolýzou sloučeniny vzorce XVIII ve vroucí 50% kyselině sírové se získá kyselina vzorce XIX, která následující redukcí lithiualuminiumhydridem poskytne alkohol vzorce XX. Žádaný derivát imidazolu se pak připraví obvyklým způsobem přes sulfonát nebo je možno sulfonát recyklovat k dalšímu prodloužení řetězce.

Fenylanalogy

Fenylsubstituované analogy se připravují

Darzenovou reakcí. Substituovaný benzofenon se podrobí reakci s chloroacetanem ethylnatým v přítomnosti natriumhydridu za vzniku glycidesteru vzorce XXI.

Hydrolýzou a následující dekarboxylací sloučeniny vzorce XXI se získá diarylacetaldehyd vzorce XXII. Tento aldehyd vzorce XXII se redukuje lithiualuminiumhydridem na odpovídající alkohol vzorce XXIII, který se pak obvyklým způsobem převede na výsledný derivát imidazolu vzorce XXIV. Postup je možno popsat následujícím reakčním schématem:

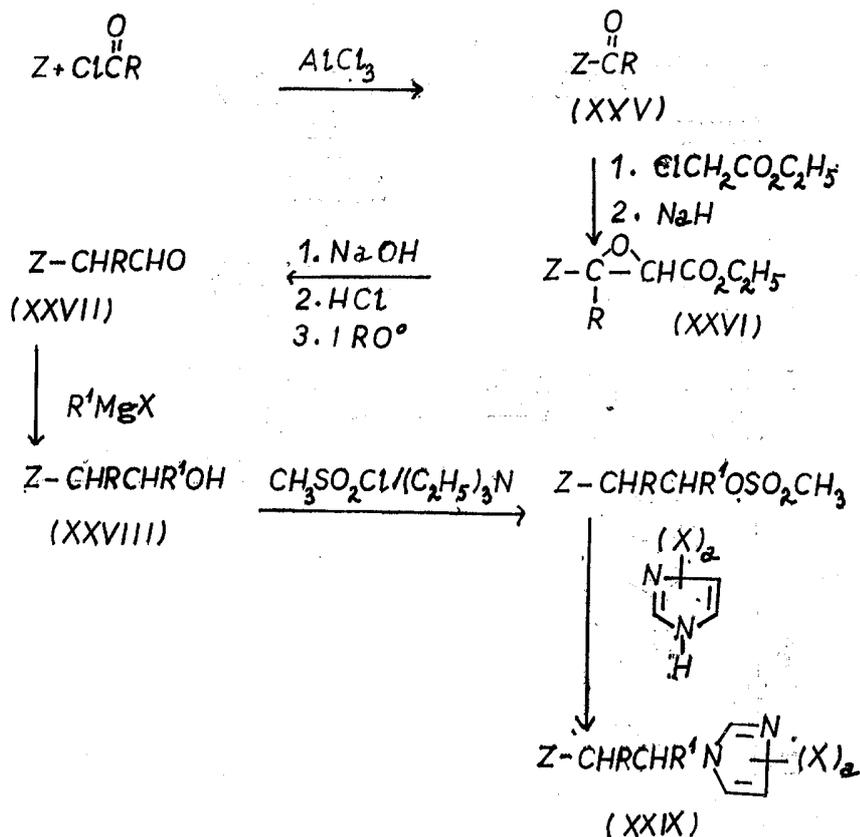


α,β -Disubstituovaný alkyimidazol

Friedel-Craftsovou acylací substituovaného aromatického uhlovodíku acylhalogenidem v přítomnosti chloridu hlinitého, buď bez halogenovaného uhlovodíku, nebo spolu s ním, se získá žádaný produkt vzorce XXV.

Reakcí sloučeniny vzorce XXV s nadbytkem chloroctanu ethylnatého a natriumhyd-

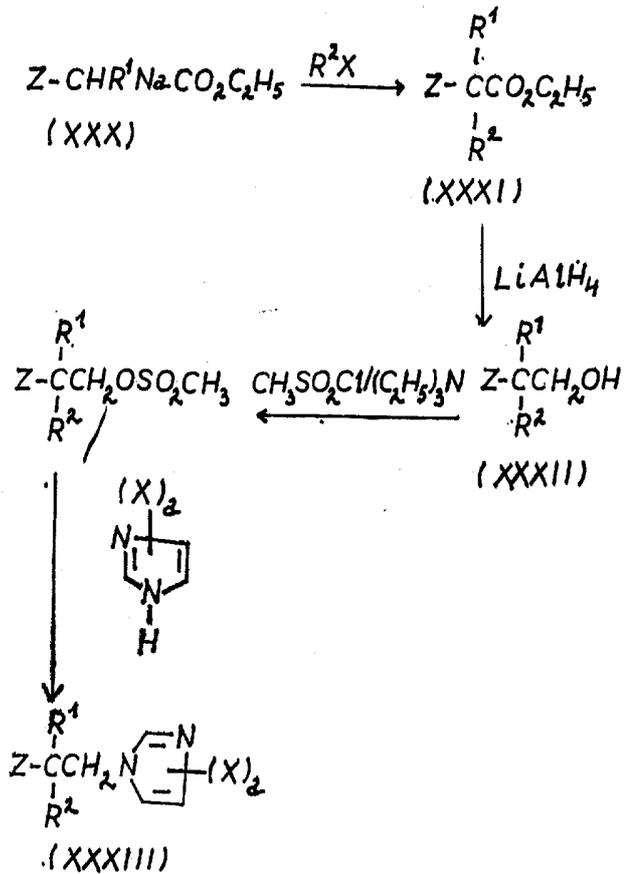
ridu se získá glycidester vzorce XXVI, který zmýdelněním působením báze a hydrolýzou horkou minerální kyselinou s následující dekarboxylací poskytne aldehyd vzorce XXVII. Grignardovou reakcí s alkyl- nebo arylmagnesiumhalogenidem se získá alkohol vzorce XXVIII. Přípravou sulfonátu a jeho shora zmíněnou reakcí s imidazolem se získá produkt vzorce XXIX. Postup je možno popsat následujícím reakčním schématem:



β,β -Disubstituovaný alkylimidazol

Nechá-li se shora popsaným způsobem připravený příslušný natriumalkylacetátový derivát vzorce XXX reagovat při zvýšené teplotě v rozpouštědle, jako v etheru, tetrahydrofuranu nebo dimethylformamidu, s jodalkanem, získá se žádaný trisubstituovaný acetát vzorce XXXI.

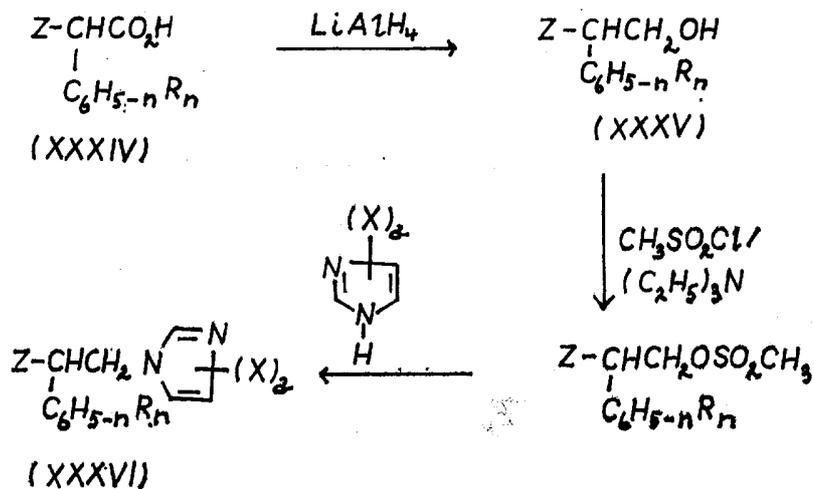
Redukcí sloučeniny vzorce XXXI lithium-aluminiumhydridem v bezvodém etheru se získá alkohol vzorce XXXII. Shora popsanou přípravou sulfonátu a následující reakcí s imidazolem se získá žádaný produkt vzorce XXXIII. Postup je možno popsat následujícím reakčním schématem:



Alternativní způsoby přípravy fenylanalogů

Redukcí substituované fenylacetic kyseliny vzorce XXXIV lithiálnímuminiumhydridem v tetrahydrofuranu se získá alkohol

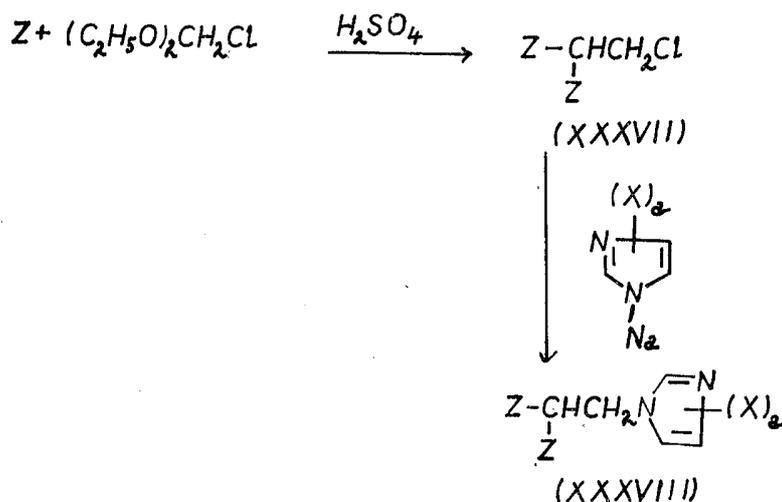
vzorce XXXV. Příprava sulfonátu a reakcí s imidazolem se získá žádaný produkt vzorce XXXVI. Postup je možno popsat následujícím reakčním schématem:



1-(β-subst.-diarylalkyl)imidazol

Reakcí diethylacetalu chloracetaldehydu se substituovaným aromatickým uhlovodíkem v přítomnosti kyseliny sírové při teplotě místnosti se získá substituovaný aryl-

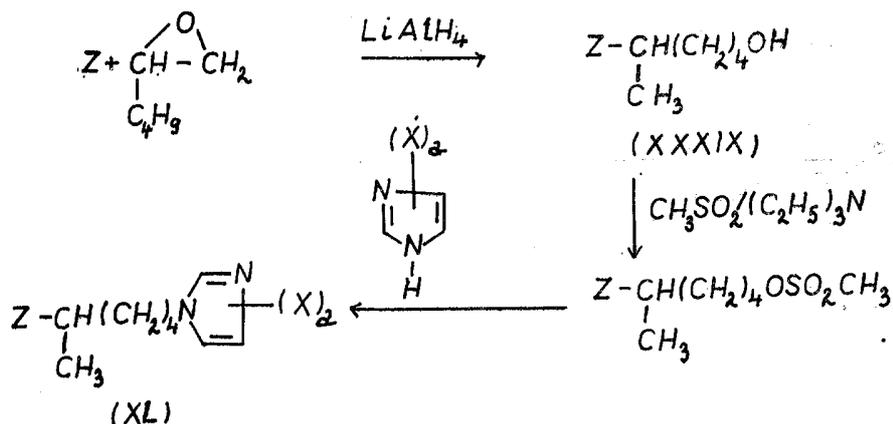
ethylchlorid vzorce XXXVII. Reakcí sloučeniny vzorce XXXVII se sodnou solí imidazolu, jak je popsáno výše, se získá žádaný produkt vzorce XXXVIII. Postup probíhá podle následujícího reakčního schématu:



1-[\epsilon-(Subst.aryl)hexyl]imidazol

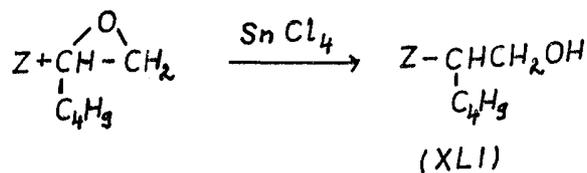
Působí-li se na substituovaný aromatický uhlovdík 1,2-epoxyhexanem v přítomnosti chloridu hlinitého, vznikne po přesmyku he-

xanol vzorce XXXIX. Přípravou methansulfonátu a následující reakcí s imidazolem se pak získá žádaný produkt vzorce XL. Postup je možno popsat následujícím reakčním schématem:



Působí-li se na benzen substituovaný skupinami působícími jako donory elektronů 1,2-epoxyhexanem v přítomnosti chloridu cí-

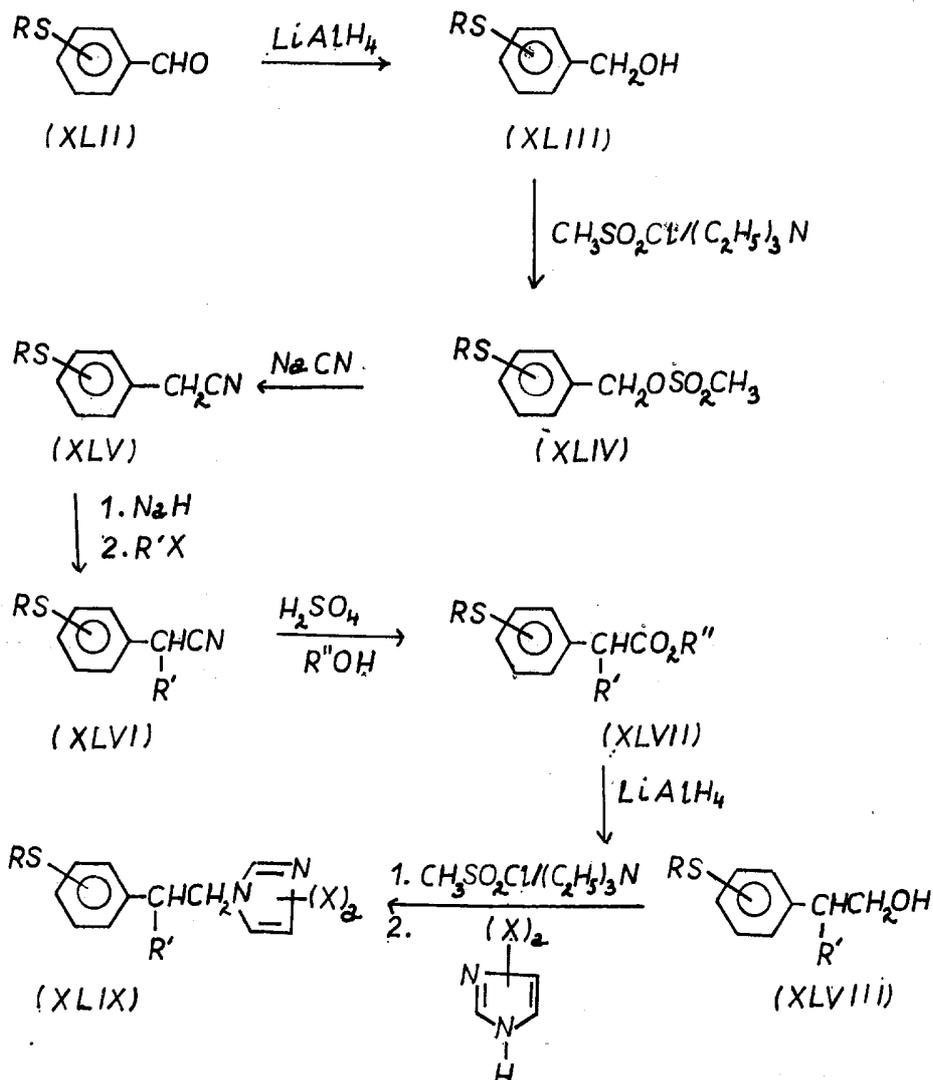
ničitého, získá se hexanol vzorce XLI. Reakci je možno popsat následujícím reakčním schématem:



Derivát imidazolu se pak připraví shora popsaným postupem přes methansulfonát.

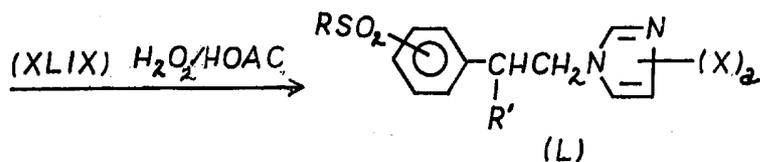
Alkylthio- a alkylsulfonylderiváty se připravují z aldehydu vzorce XLII postupem podle následujícího reakčního schématu:

1-[\beta-(Alkylthio- nebo alkylsulfonylsubst.fenyl)alkyl]imidazoly



Aldehyd vzorce XLII se lithiualuminiumhydridem redukuje na alkohol vzorce XLIII, který se reakcí s methansulfonylchloridem v přítomnosti triethylaminu převede na sulfonát vzorce XLIV. Reakcí methansulfonátu vzorce XLIV s kyanidem sodným se získá derivát benzylnitrilu vzorce XLV, jehož alkylaci prováděnou nejprve metylací natriumhydridem a následující reakcí s alkylhalogenidem se získá derivát α -alkylbenzylnitrilu vzorce XLVI. Hydrolýza nitrilu

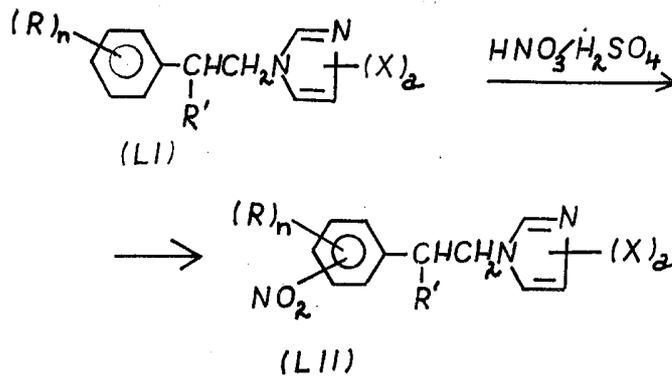
vzorce XLVI kyselinou sírovou v alkoholickém rozpouštědle vede k esteru α -alkylfenyloctové kyseliny vzorce XLVII, který redukcí lithiualuminiumhydridem poskytne fenethylalkohol vzorce XLVIII. Shora popsaným postupem přes methansulfonát se pak připraví výsledný imidazol. Oxiduje-li se imidazol vzorce XLIX peroxidem vodíku v kyselině octové, získá se alkylsulfonylderivát vzorce I. Tuto reakci popisuje následující reakční schéma:



1- $[\beta$ -(Nitrosubst.fenyl)alkyl]imidazol

Nitrosubstituované fenylderiváty vzorce

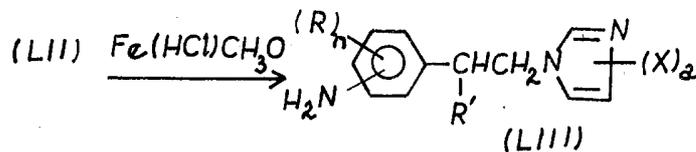
LI se získají nitrací nesubstituovaných nebo substituovaných analogů vzorce LI ve smyslu následujícího reakčního schématu:



1-[β-(Aminosubst.fenyl)alkyl]imidazol

Aminosubstituované fenylderiváty vzorce LIII se připraví redukcí nitrosubstituova-

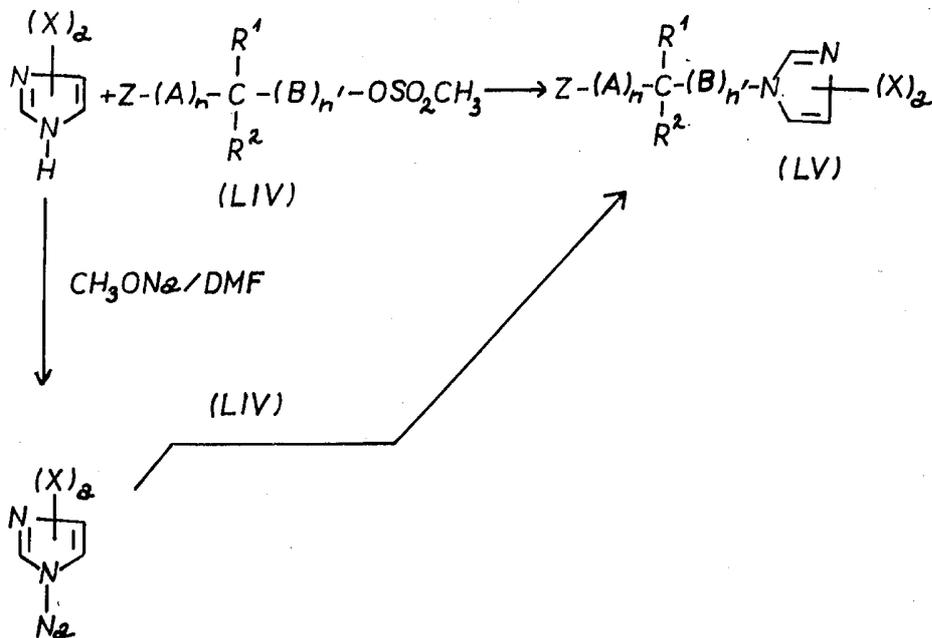
ných fenylderivátů. Tuto reakci je možno popsat následujícím reakčním schématem:



Substituované deriváty imidazolu

Analogy, v nichž jsou imidazolové kruhy substituované, odpovídající vzorci LV, se připraví reakcí příslušného methansulfonátu

vzorce LIV buď s nadbytkem substituovaného imidazolu, nebo se sodnou solí imidazolu, ve smyslu následujícího reakčního schématu:



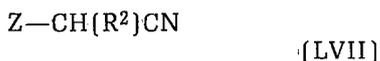
Arylkyanalkyl- a diarylkyanalkylimidazoly podle vynálezu je možno připravovat různými syntetickými postupy, včetně postupů následujících.

Aralkylkyanalkylimidazoly je možno získat alkylací arylacetonitrilu obecného vzorce LVI:

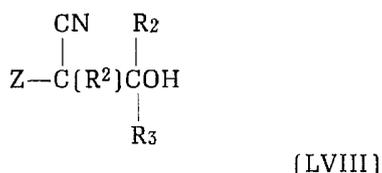


(LVI),

alkylhalogenidem a natriumhydridem v rozpuštědle, jako v etheru, tetrahydrofuranu, dioxanu apod., při teplotě zhruba od 20 do 100 °C, za vzniku aralkylacetonitrilu obecného vzorce LVII:

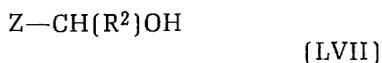


Aralkylacetonitril obecného vzorce LVII se hydroxyalkyluje reakcí s aldehydem nebo ketonem, který může být přímý, cyklický nebo rozvětvený, v rozpouštědle, jako v pyridinu, N,N-dimethylformamidu apod., při teplotě zhruba od 0 do 150 °C, po dobu cca 10 — 40 hodin, za vzniku alkoholu obecného vzorce LVIII:

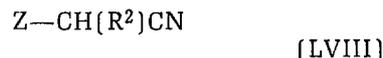


Vzniklý alkohol vzorce LVIII se za použití chloridu fosforečného nebo thionylchloridu v rozpouštědle, jako v benzenu, toluenu apod., při teplotě zhruba od 10 do 110 °Celsia, převede na chlorid. Alkohol lze rovněž převést na ester s methansulfonovou kyselinou, a to reakcí s methansulfonylchloridem v rozpouštědle, jako v benzenu, toluenu apod., při teplotě cca 10 až 110 °C. Jak chlorid, tak ester s methansulfonovou kyselinou je možno podrobit reakci s imidazolem buď v nepřítomnosti rozpouštědla, nebo v rozpouštědle, jako v N,N-dimethylformamidu, dimethylsulfoxidu, dimethyletheru diethylenglykolu apod., při teplotě cca 50 až 180 °C po dobu zhruba od 10 do 40 hodin, za vzniku žádaného produktu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém **a** a **b** mají hodnotu 0.

Diarylkyanalkylimidazoly je možno získat reakcí arylaldehydu s arylmagnesiumhalogenidem v bezvodém etherickém rozpouštědle, jako v etheru, tetrahydrofuranu, dioxanu apod., při teplotě cca 25 až 100 °C, trvající zhruba 1 až 24 hodiny a vedoucí k alkoholu obecného vzorce LVII:



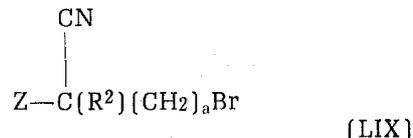
Alkohol vzorce LVII se reakcí s bromidem fosforitým nebo thionylchloridem v rozpouštědle, jako v benzenu, toluenu apod., při teplotě cca 25 až 110 °C, převede na halogenid. Alkohol lze rovněž převést na ester s methansulfonovou kyselinou, a to reakcí s methansulfonylchloridem v rozpouštědle, jako v benzenu, toluenu apod., při teplotě cca 25 až 110 °C. Halogenid nebo ester s methansulfonovou kyselinou lze pak podrobit reakci s kyanidem kovu v rozpouštědle, jako v dimethylsulfoxidu, N,N-dimethylformamidu apod., při teplotě cca 50 až 180 °C, trvající zhruba 4 až 24 hodiny a vedoucí k diarylacetonitrilu obecného vzorce LVIII:



Diarylacetonitril vzorce LVIII se hydroxyalkyluje zhruba desetihodinovou až čtyřicetihodinovou reakcí s aldehydem nebo ketonem v rozpouštědle, jako v pyridinu, N,N-dimethylformamidu apod., při teplotě cca 0 až 150 °C, za vzniku odpovídajícího alkoholu vzorce LVIII. Tento alkohol se shora popsaným způsobem převede na halogenid nebo methansulfonát. Jak halogenid, tak ester s methansulfonovou kyselinou je možno analogicky jako výše podrobit reakci s imidazolem, a to buď v nepřítomnosti rozpouštědla, nebo v rozpouštědle, jako je N,N-dimethylformamid, dimethylsulfoxid, dimethylether diethylenglykolu apod., při teplotě cca 50 až 180 °C. Reakce trvá zhruba 10 až 40 hodin a vede k žádanému produktu zhruba uvedeného obecného vzorce I, ve kterém R^1 znamená kyanoskupinu, R^2 představuje arylovou skupinu a **a**, **b** mají hodnotu 0.

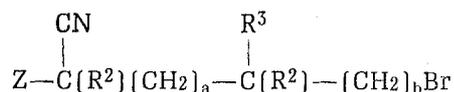
Sloučeniny podle vynálezu lze rovněž připravit za použití postupu, který popsali Markosza a Serafin v *Roczniki Chem.*, **39**, 1223 (1965); *ibid.* **40**, 1839 (1966), a Brändström a Junggren v *Tet. Letters*, 473 (1972), při němž se kvartérní amoniová sůl arylacetonitrilového karbaniontu (připravená působením 25 až 50% roztoku hydroxidu sodného na arylacetonitril obecného vzorce LVI a následující reakci s kvartérním amoniumhalogenidem) extrahuje do aprotického rozpouštědla, jako je chloroform nebo methylenchlorid, a alkyluje se přidáním alkylhalogenidu do tohoto roztoku, čímž se získá aralkylacetonitril vzorce LVII.

Karbaniont aralkylacetonitrilu nebo diarylacetonitrilu vzorce LVII je možno bromalkylovat dibromalkanem za podmínek analogických podmínkám, které popsali Markosza a Brändström, za vzniku bromidu vzorce LIX:



Bromid vzorce LIX se pak nechá zhruba 10 až 40 hodin reagovat s imidazolem buď v nepřítomnosti rozpouštědla, nebo v rozpouštědle, jako v N,N-dimethylformamidu, dimethylsulfoxidu, dimethyletheru diethylenglykolu apod., při teplotě cca 50 až 180 °Celsia, za vzniku žádaného produktu obecného vzorce I, ve kterém R^2 znamená atom vodíku a **b** má hodnotu 0.

Karbaniont aralkylacetonitrilu nebo diarylacetonitrilu vzorce LVII je možno bromalkylovat rozvětveným nebo arylsubstituovaným dibromalkanem za podmínek obdobných podmínkám, které popsali Markosza a Brändström, za vzniku bromidu vzorce LX:



(LX)

Tento bromid vzorce LX se pak nechá zhruba 10 až 40 hodin reagovat s imidazolem buď v nepřítomnosti rozpouštědla, nebo v rozpouštědle, jako v N,N-dimethylformamidu, dimethylsulfoxidu, dimethyletheru diethylenglykolu apod., při teplotě cca 50 až 180 °C, za vzniku žádaného produktu obecného vzorce I.

Zlepšený způsob přípravy aralkylkyanalkylimidazolů podle vynálezu spočívá v tom, že se k 50% vodnému roztoku hydroxidu sodného při teplotě místnosti přidá roztok arylacetonitrilu a alkylhalogenidu v dimethylsulfoxidu a k reakční směsi se pak přidá dibromalkan. V dobrém výtěžku se pak izoluje žádaný produkt vzorce LIX. Získaný bromid vzorce LIX se pak podrobí zhruba desetihodinové až čtyřicetihodinové reakci s imidazolem buď v nepřítomnosti rozpouštědla, nebo v přítomnosti malého množství vysokovracujícího rozpouštědla, při teplotě cca 50 až 180 °C, vedoucí k žádanému produktu obecného vzorce I.

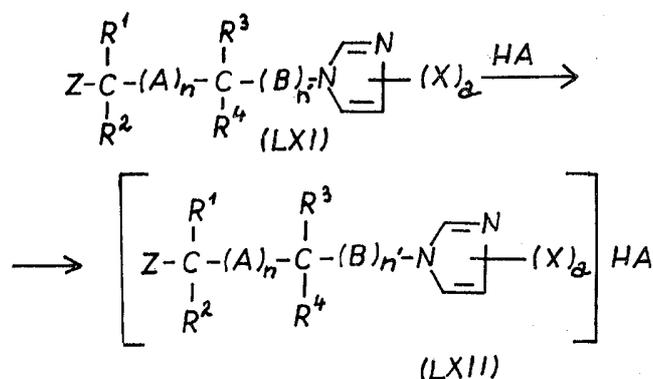
Diarylkyanalkylimidazoly podle vynálezu lze obdobně připravit tak, že se dibromalkan přidá k roztoku diarylacetonitrilu v dimethylsulfoxidu a 50% hydroxidu sodném a reakční teplota se zhruba 1 až 8 hodin udržuje na cca 20 až 50 °C. Výsledný bro-

mid se pak za použití shora popsaných reakčních podmínek převede na imidazol.

Adiční soli arylkyanalkyl- a diarylkyanalkylimidazolů podle vynálezu s kyselinami je možno připravit přidáním vodného, alkoholického nebo etherického roztoku organické nebo minerální kyseliny k vodnému, alkoholickému nebo etherickému roztoku sloučeniny obecného vzorce I. Vyloučená sraženina se odfiltruje a po promytí rozpouštědlem a vysušení poskytne žádanou adiční sůl s kyselinou. Mezi typické kyseliny, které je možno použít k shora popsané přípravě, náleží kyselina chlorovodíková, dusičná, bromovodíková, sírová, chloristá, fosforečná, octová, šfavelová, jablečná, vinná, citrónová apod.

Adiční soli s kyselinami

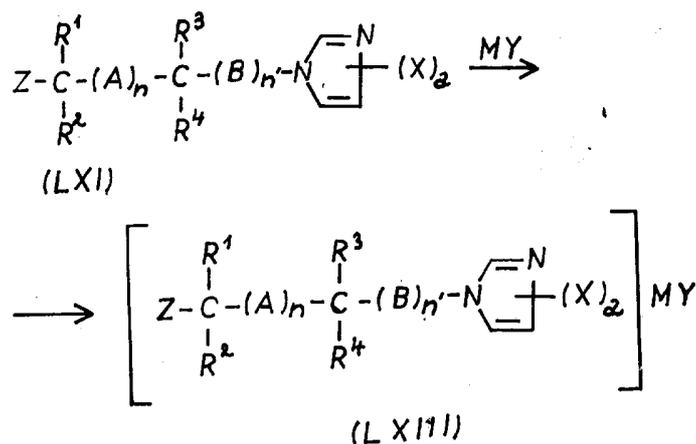
Soli aralkylimidazolových derivátů se připravují tak, že se k etherickému roztoku imidazolu vzorce LXI přidá ekvivalentní množství žádané anorganické nebo organické kyseliny rozpuštěné v etheru nebo alkoholu a odfiltrováním nebo nejprve zahuštěním a pak odfiltrováním se získá žádaná sůl. Reakce probíhá ve smyslu následujícího reakčního schématu:



Kovové komplexy

Komplexy aralkylimidazolových derivátů s kovovými solemi, odpovídající vzorci LXIII, se připravují tak, že se k alkoholickému nebo vodnému roztoku imidazolu vzorce

LXI přidá při teplotě cca 15 až 60 °C vodný nebo alkoholický roztok kovové soli. Sraženina se odfiltruje a po promytí rozpouštědlem a vysušení poskytne žádaný komplex s kovovou solí. Reakci je možno popsat následujícím reakčním schématem:



Mezi kovové soli, které je možno použít při shora uvedené reakci, náleží ty soli, které vznikají kombinací kationtu kovu, jako hořčíku, vápníku, barya, cínu, olova, mědi, zinku, kadmia, chromu, manganu, železa, kobaltu, niklu apod., a vhodného aniontu, jako aniontu chloridového, bromidového, jodidového, sulfátového, bisulfátového, fosfátového a nitrátového.

Přípravu imidazolů, jejich solí a jejich komplexů se solemi kovů podle vynálezu ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1

1-[β -(2,4-Dichlorfenyl)hexyl]imidazol

1. Ethyl- β -(2,4-dichlorfenyl)hexanoát

K 58,6 g (1,22 mol) 50% natriumhydridu v 1 litru bezvodého tetrahydrofuranu se při teplotě 40 °C přidá 50,0 g (0,215 mol) ethyl-2,4-dichlorfenylacetátu a směs se 10 minut míchá. Jakmile se začne vyvíjet plyný vodík, sníží se teplota směsi na 10 °C a přikape se dalších 200,0 g (0,858 mol) esteru. Po skončení přidávání se reakční směs nechá za míchání pozvolna ohřát na teplotu místnosti, pak se 1 hodinu zahřívá na 40 °C, načež se znovu ochladí na teplotu místnosti. K výsledné směsi se při teplotě 20 °C přidá 198,0 g (1,076 mol) 1-jodbutanu, po skončení přidávání se reakční směs 16 hodin míchá při teplotě 40 °C, pak se ochladí, zahustí a zbytek se vylíje do 1,5 litru vody. Vyloučený nerozpustný olej se oddělí, vodná vrstva se extrahuje etherem a extrakt se spojí s olejem. Etherický roztok se promyje nejprve 100 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové, pak 100 ml roztoku kyselého uhličitanu sodného a nakonec 100 mililitry vody, vysuší se a zahustí. Získá se 324,3 g surového produktu, který destilací poskytne 223,0 g (72 %) čistého esteru o bodu varu 115–120 °C/33,33 Pa. Identifikace produktu se provádí za pomoci IČ spek-

troscopie a jeho čistota se stanovuje plynovou chromatografií.

2. 2-(2,4-dichlorfenyl)-1-hexanol

K 11,7 g (0,308 mol) lithialuminiumhydridu v 1 litru bezvodého etheru se při teplotě 5–10 °C pozvolna přidá 140,0 g (0,486 mol) shora připraveného ethyl- β -(2,4-dichlorfenyl)hexanoátu. Po skončení přidávání se reakční směs za míchání nechá pomalu ohřát na teplotu místnosti a jakmile se začne bouřlivě vyvíjet plyný vodík, přidá se výsledná suspenze pomalu do vody s ledem. Po skončení přidávání se směs okyselí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, organická vrstva se oddělí a vodná vrstva se extrahuje etherem. Extrakt se spojí s organickou fází a získaný roztok se promyje vodou a zředěným roztokem kyselého uhličitanu sodného. Po vysušení bezvodým síranem hořečnatým se etherický roztok zahustí a zbytek se podrobí destilaci. Získá se 110,8 g (92 %) žádaného produktu o bodu varu 118–123 °C/26,66 Pa.

3. 2-(2,4-dichlorfenyl)hexyl-methansulfonát

K 24,7 g (0,1 mol) 2-(2,4-dichlorfenyl)-2-hexanolu a 13,8 g (0,12 mol) methansulfonylchloridu ve 200 ml benzenu se při teplotě 10 °C pomalu přidá 14,2 g (0,14 mol) triethylaminu. Po skončení přidávání se reakční směs za míchání během 30 minut nechá ohřát na teplotu místnosti, výsledná suspenze se 30 minut vaří pod zpětným chladičem, načež se ochladí a vylíje se do vody. Organický roztok se promyje nejprve zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, pak vodou a nakonec zředěným roztokem kyselého uhličitanu sodného. Po vysušení bezvodým síranem hořečnatým se odpařením benzenu získá 31,8 g (98 %) surového produktu. Identifikace produktu se provádí pomocí IČ a NMR spektroskopie a jeho čistota se stanovuje pomocí plynové chromatografie.

4. Reakce s imidazolem

K 27,2 g (0,4 mol) imidazolu se při teplotě 95 °C přidá 31,8 g (0,098 mol) 2-(2,4-dichlorfenyl)hexylmethansulfonátu a směs se 16 hodin míchá při teplotě 95 °C. Reakční směs se pak ochladí, vylije se do 500 ml vody, výsledná směs se 1 hodinu míchá, pak se organická fáze oddělí a vodná vrstva se extrahuje etherem. Etherický extrakt se spojí s organickou fází, roztok se promyje vodou, a po vysušení se zahustí. Získá se 24,4 g (88 %) žádaného produktu. Výsledný derivát imidazolu se identifikuje IČ a NMR spektroskopii a elementární analýzou. Podle plynové chromatografie je čistota produktu vyšší než 95 %.

Příklad 2

1-[β-(2,4-Dichlorfenyl)hexyl]imidazolhydrochlorid

Do roztoku 30,0 g (0,101 mol) 1-[β-(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazolu ve 200 ml etheru se uvádí suchý plynný chlorovodík až do kyselé reakce na lakmus. Odfiltrováním vyloučeného bezbarvého pevného produktu se získá 24,5 g žádaného hydrochloridu, který se identifikuje NMR spektroskopii.

Příklad 3

Komplexní sloučenina 1-[β-(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazolu s chloridem zinečnatým

Postup A:

K roztoku 2,0 g (0,0067 mol) 1-[β-(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazolu v 10 ml absolutního ethanolu se přikape roztok 0,46 g (0,0036 mol) chloridu zinečnatého ve 30 ml absolutního ethanolu. Reakční směs se 10 minut míchá při teplotě místnosti, načež se rozpouštědlo odpaří ve vakuu. Produkt je tvořen bílou sklovitou pevnou látkou. Produkt se identifikuje pomocí NMR-spektroskopie.

Postup B:

Ve 40 ml rozpouštědlového systému tvořeného směsí acetonu, methanolu a vody (1:1:2) se smísí 2,0 g (0,0067 mol) 1-[β-(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazolu a 0,92 g (0,0067 mol) chloridu zinečnatého. Tento prostředek je možno okamžitě aplikovat na listy rostlin.

Příklad 4

1-[β-(2,4-Dichlorfenyl)hexyl]imidazoloxalát

K roztoku 4 g (0,0135 mol) 1-[β-(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazolu v etheru se při-

kape roztok 1,7 g (0,0135 mol) kyseliny šťavelové v 10 ml methanolu, přičemž se okamžitě vytvoří bílá sraženina, která se odfiltruje a vysuší se ve vakuu. Získá se 3,37 g žádaného pevného produktu o bodu tání 126 až 128 °C.

Analogickým způsobem se připraví rovněž sloučeniny z příkladů 5 — 25, shrnuté do níže uvedené tabulky I.

Příklad 26

1-[β-(p-Methylthiofenyl)hexyl]imidazol

1. p-Methylthiofenylmethanol

K 19,8 g (0,521 mol) lithiualuminiumhydridu v 750 ml bezvodého etheru se při teplotě pod 10 °C pozvolna přidá 98 g (0,64 mol) p-methylmerkaptobenzaldehydu ve 250 mililitrech bezvodého etheru. Po skončeném přidávání se reakční směs 0,5 hodin míchá při teplotě 10 °C, načež se reakce přeruší pozvolným přidáním 100 ml acetonu, kterým se odstraní nezreagovaný lithiualuminiumhydrid.

Po přidání 500 ml vody se reakční směs okyselí přidáním koncentrované kyseliny chlorovodíkové, etherická vrstva se oddělí, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a zahustí se, čímž se získá 89,6 g surového produktu. Tento surový produkt poskytne po krystalizaci ze směsi etheru a hexanu 75,8 g žádaného produktu (výtěžek 76 %) o bodu tání 38 — 40 °C.

2. p-Methylthiofenylacetonitril

K 73,0 g (0,47 mol) p-methylthiofenylmethanolu a 59,6 g (0,52 mol) methansulfonylchloridu ve 250 ml benzenu se během 1 hodiny pozvolna přidá při teplotě pod 15 °C 59,6 g (0,59 mol) triethylaminu. Po skončeném přidávání se reakční směs 1 hodinu míchá, přičemž se nechá ohřát na teplotu místnosti.

Po přidání 400 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové se benzenová vrstva oddělí, promyje se 250 ml vody a po vysušení se zahustí, čímž se získá 74,7 g surového mesylátu.

Shora získaný zbytek se vnese do 25,5 g (0,52 mol) kyanidu sodného ve 300 ml dimethylsulfoxidu, směs se 1 hodinu míchá, pak se vylije do vody s ledem, vyloučený nažloutlý pevný materiál se odfiltruje a překrystaluje se ze směsi benzenu a hexanu. Získá se 60,8 g (79 %) žádaného produktu o bodu tání 44 — 45 °C.

3. 2-(p-Methylthiofenyl)hexannitril

K 12,5 g (0,25 mol) 50% natriumhydridu ve 300 ml bezvodého destilovaného tetrahydrofuranu se během 1 hodiny přidá 60,0 g (0,258 mol) p-methylthiofenylacetonitrilu. Reakční směs se 1 hodinu míchá,

načež se k ní pomalu přidá 48,8 g {0,265 mol} 1-jodbutanu. Po skončeném přidávání se výsledná směs míchá ještě 2 hodiny, pak se k ní přidá 500 ml vody, organická fáze se oddělí, promyje se vodou a zahustí se. Získá se 80,1 g surového produktu, který po destilaci poskytne 65,7 g (85 %) žádaného produktu o bodu varu 126 — 130 °C/1,33 Pa.

Postupem podle příkladu 68, odst. 2, 3, 4 a 5, se pak připraví příslušný derivát imidazolu.

Příklad 27

1-[β -(p-Methylsulfonylphenyl)hexyl]-imidazol

K 7,0 g {0,021 mol} soli 1-[β -(p-methylthiofenyl)hexyl]imidazolu s kyselinou dusičnou v 75 ml ledové kyseliny octové se při teplotě pod 10 °C přikape 8,0 g {0,083 mol} 35% peroxidu vodíku. Po skončeném přidávání se reakční směs nejprve 1 hodinu míchá, pak se 1 hodinu zahřívá na parní lázni, načež se vylíje do vody s ledem. Roztok se zalkalizuje hydroxidem sodným na lakmus a produkt se extrahuje etherem.

Přidáním kyseliny dusičné k etherickému extraktu se vyloučí sůl v olejovité formě. Tento materiál poskytne působením vodného roztoku hydroxidu sodného žádaný produkt. Extrakcí etherem a zahuštěním extraktu se získá 2,1 g (25 %) výsledného methylsulfonylderivátu.

Analogickým způsobem se připraví produkt z příkladu 28, uvedený v tabulce I.

Příklad 29

1-[β -(p-Nitrofenyl)hexyl]imidazol

K směsi 20 ml kyseliny dusičné a 10 ml kyseliny sírové se při teplotě 5 °C pozvolna přidá 10,0 g {0,044 mol} 1-(β -fenylhexyl)-imidazolu v 10 ml kyseliny sírové. Po skončeném přidávání se reakční směs vylíje do vody s ledem, přičemž se vyloučí olejovitý produkt. Kyselý roztok se odlije, zbylý olej se promyje vodou a zalkalizuje se zředěným roztokem hydroxidu sodného. Produkt se extrahuje etherem, extrakt se vysuší a přidáním kyseliny dusičné se z něho vysráží sůl, která po překrytání ze směsi acetonu a etheru taje při 98 — 100 °C. Výtěžek činí 4,8 g. Působením zředěného hydroxidu sodného na tuto sůl se získá žádaný produkt ve formě volné báze.

Příklad 30

1-[β -(p-Aminofenyl)hexyl]imidazol

K 5,0 g {0,0183 mol} 1-[β -(p-nitrofenyl)-hexyl]imidazolu v 50 ml methanolu se přidá 2,0 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové, roztok se uvede do varu pod zpětným chladičem a v pětiminutových interva-

lech se k němu přidají čtyři jednogramové podíly železných pilin. Po skončeném přidávání se výsledná suspenze 14 hodin míchá za varu pod zpětným chladičem, pak se reakční směs ochladí a vylíje se do vody. Organický materiál se extrahuje toluenem, extrakt se vysuší a po zahuštění poskytne 4,5 g surového produktu.

Olejovitý produkt se rozpustí v etheru a k roztoku se přidá kyselina dusičná, přičemž se vyloučí olejovitá sůl. Na olejovitý materiál se působí zředěným roztokem hydroxidu sodného, směs se extrahuje etherem, extrakt se vysuší a po zahuštění poskytne 3,5 g žádaného derivátu imidazolu.

Příklad 31

1-[β -(2,4-Dichlor-5-nitrofenyl)hexyl]-imidazol

K směsi 40 ml kyseliny dusičné a 10 ml kyseliny sírové se při teplotě pod 5 °C, přidá 14,8 g {0,0498 mol} 1-[β -(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazolu ve 30 ml kyseliny sírové. Reakční směs se 1/2 hodiny míchá, načež se vylíje do vody s ledem. Vyloučený mazlavý produkt se izoluje oddekantováním zředěného roztoku kyselin, zbytek se promyje a přidá se k němu roztok hydroxidu amonného.

Organický produkt se extrahuje etherem, extrakt se vysuší a uvede se do něho suchý plynný chlorovodík, přičemž se vysráží hydrochlorid, který se odfiltruje. Získá se 9,4 g surového produktu. Překrytáním 2,7 g tohoto materiálu z methanolu se získá 1,8 g vyčištěného hydrochloridu o bodu tání 99 až 100 °C.

Analogickým způsobem se připraví produkty z příkladů 32 — 45, shrnuté do níže uvedené tabulky I.

Příklad 46

1-[p-(2,4-Dimethylfenylfenyl)hexyl]-imidazol

1. 2-(2,4-Dimethylfenyl)-1-hexanol

K směsi 173 g {1,63 mol} m-xylenu a 78,0 g {0,30 mol} bezvodého chloridu cíničitého se za míchání pod dusíkem při teplotě 0 °C přikape 30,0 g {0,30 mol} 1,2-epoxyhexanu v 50 g m-xylenu. Průběh exotermní reakce se rychlostí přidávání reguluje tak, aby se teplota reakční směsi udržela na 3 °C. Po skončeném přidávání se reakční směs, která obsahuje celkem 223 g {2,0 mol} m-xylenu, 30 minut míchá při teplotě 0 °C, načež se vylíje do směsi ledu a koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Vodná fáze se oddělí od organické vrstvy, vodná fáze se extrahuje ethyletherem a extrakt se spojí s výše získanou organickou fází. Spojené roztoky se promyjí postupně vodou, roztokem kyselého uhlíčitanu sodného a

znovu vodou, vysuší se a ethyiether a nadbytek nezreagovaného m-xylenu se z rozpouštědlové směsi odpaří na rotační odparce. Zahuštěný zbytek se podrobí frakční destilaci ve vakuu. Třetí frakce, vroucí při 112 °C/66,66 Pa, je podle spektrálních a analytických údajů tvořena žádaným produktem. Výtěžek činí 35,6 g (57,6 % teorie).

2. 1-[β -(2,4-Dimethylfenyl)hexyl]-imidazol

Žádaný derivát imidazolu se z výše připraveného alkoholu připraví postupem podle příkladu 1, odst. 3 a 4.

Analogickým způsobem se získají rovněž produkty z příkladů 47 až 61, shrnuté do níže uvedené tabulky I.

Příklad 62

1-[α -(2,4-dimethoxyfenyl)hexyl]imidazol

1. 2-(2,4-dimethoxyfenyl)-1-hexanol

K směsi 27,6 g (0,20 mol) m-dimethoxybenzenu, 52,1 g (0,20 mol) bezvodého chloridu cíničitého a 200 ml methylenchloridu se pod dusíkem za míchání při teplotě 5 °C přikape 20,0 g (0,20 mol) 1,2-epoxyhexanu v 50 ml methylenchloridu. Exotermická reakce se rychlostí přikapávání reguluje tak, aby se reakční teplota udržela na 3 °C. Po skončení přidávání se reakční směs 30 minut míchá při teplotě 5 °C, načež se vylije do směsi ledu a koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Vrstvy se oddělí a vodná vrstva se extrahuje methylenchloridem. Spojené organické vrstvy se promyjí nejprve vodou, pak 5% roztokem kyselého uhlíčitanu sodného a nakonec znovu vodou. Vodná fáze z posledního promývání reaguje na pH papírech neutrálně. Methylenchlorid se odpaří na rotační odparce při teplotě lázně 40 °C a zbytek se podrobí frakční destilaci ve vakuu. Třetí frakce vroucí při 140 až 142 °C/26,66 Pa je podle NMR a IČ spekter tvořena žádaným produktem. Výtěžek činí 25,32 g (55 % teorie).

2. 1-[α -(2,4-dimethoxyfenyl)hexyl]-imidazol

Shora získaný alkohol se postupem podle příkladu 1, odst. 3, převede na methansulfonát. Při reakci tohoto methansulfonátu s imidazolem podle postupu popsaného v příkladu 1, odst. 4, však dojde k přesmyku za vzniku α -substituovaného produktu identifikovaného IČ a NMR spektroskopíí.

Analogickým způsobem se připraví sloučeniny z příkladů 63 až 65, shrnuté do níže uvedené tabulky I.

Příklad 66

1-[α -(2,4-Dichlorbenzyl)pentyl]imidazol

1. α -(2,4-Dichlorbenzyl)-1-pentanol

K 7,5 g (0,384 molu) hořčičkových hoblin ve 150 ml etheru se přidá 10,0 g (0,051 molu) α -2,4-trichlortoluenu a několik krystalů jodu. Po vymizení zbarvení způsobeného jodem se reakční směs uvede do varu pod zpětným chladičem a takovou rychlostí, aby směs neustále vřela, se k ní přidá 58,0 g (0,297 molu) dalšího α -2,4-trichlortoluenu v 50 ml etheru. Po skončení přidávání se reakční směs 2 hodiny vaří pod zpětným chladičem, pak se ochladí, přidá se k ní 17,0 g (0,197 molu) valeraldehydu, výsledná směs se znovu 2 hodiny vaří pod zpětným chladičem, pak se ochladí a vylije se do ledově chladné zředěné kyseliny chlorovodíkové. Organická fáze se oddělí, vodný roztok se extrahuje etherem a extrakt se spojí s organickou fází. Po promytí vodou se organický roztok vysuší bezvodým síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 57,2 g surového produktu, který destilací poskytne 11,3 g (23 %) žádaného produktu, jehož čistota se stanovuje plynovou chromatografií.

2. 1-(2,4-dichlorbenzyl)pentyl-methansulfonát

Titulní methansulfonát se připraví postupem podle příkladu 1 odst. 3. Produkt se identifikuje pomocí IČ spektroskopie a jeho čistota se stanovuje plynovou chromatografií.

3. 1-[α -(2,4-dichlorbenzyl)pentyl]imidazol

Titulní derivát imidazolu se připraví postupem podle příkladu 1, odst. 4. Produkt se identifikuje pomocí IČ a NMR spektroskopie, a elementární analýzy; čistota produktu je podle plynové chromatografie vyšší než 95 %.

Příklad 67

1-[β -(2,4-dichlorbenzyl)hexyl]imidazol

1. Ethyl- α -(2,4-dichlorbenzyl) malonát

K 4,6 g (0,095 molu) 50% natriumhydridu ve 250 ml bezvodého tetrahydrofuranu se za míchání přidá 16,0 g 0,1 molu) ethylmalonátu, výsledná suspenze se 1 hodinu míchá, pak se 3 hodiny vaří pod zpětným chladičem, načež se ochladí a přidá se k ní 17,5 g (0,09 molu) α -2,4-trichlortoluenu. Reakční suspenze se 16 hodin vaří pod zpětným chladičem, pak se ochladí a tetrahydrofuran se odpaří. Odparek se rozmíchá s vodou a vzniklý ester se extrahuje etherem. Etherický roztok se promyje vodou, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a zahustí se. Jako zbytek se získá surový produkt, který se zahřeje na 110 °C za tlaku 13,33 Pa. Po oddestilování nadbytku ethylmalonátu

zbude 27,1 g (94 %) žádaného produktu, jehož čistota je podle plynové chromatografie vyšší než 95 %.

2. Ethyl- α -butyl- α -(2,4-dichlorbenzyl)-malonát

K 6,7 g (0,14 molu) 50% natriumhydridu v 500 ml bezvodého tetrahydrofuranu se za varu pod zpětným chladičem přidá 44,2 g (0,139 molu) ethyl- α -(2,4-dichlorbenzyl)malonátu a výsledná suspenze se 16 hodin míchá za varu pod zpětným chladičem. Reakční směs se ochladí, přidá se k ní 26,6 g (0,14 molu) 1-jodbutanu a výsledná směs se za míchání 6 hodin vaří pod zpětným chladičem.

Rozpouštědlo se odpaří a odparek se rozmíchá s 500 ml vody. Vyloučený produkt se extrahuje etherem, etherický extrakt se promyje dvakrát vždy 100 ml vody, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a ether se odpaří. Získá se 60 g (více než 100 %) žádaného surového produktu, jehož čistota je podle plynové chromatografie 95 %.

3. α -(2,4-dichlorbenzyl)hexanová kyselina

K 45,0 g (0,40 molu) 50% hydroxidu sodného se přidá 52,4 g (0,14 molu) ethyl- α -butyl- α -(2,4-dichlorbenzyl)malonátu, směs se 16 hodin míchá za varu pod zpětným chladičem, načež se ochladí a promyje se dvakrát vždy 75 ml benzenu. K vodnému roztoku se přidá koncentrovaná kyselina chlorovodíková, olejovitý derivát kyseliny malonové se oddělí a vodný roztok se extrahuje xylenem. Extrakt se spojí s olejovou fází, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a zahřívá se k varu pod zpětným chladičem. Po 2 hodinách se xylene z reakční směsi oddestilovává tak dlouho, až teplota směsi vystoupí na 180 °C. Ochlazením zbývající směsi se získá 46,0 g surového produktu.

4. 2-(2,4-dichlorbenzyl)-1-hexanol

K 9,4 g (0,248 molu) lithiualuminiumhydridu v 600 ml tetrahydrofuranu se při teplotě pod 10 °C pomalu přidá 46,0 g surové α -(2,4-dichlorbenzyl)hexanové kyseliny. Reakční směs se za míchání nechá pozvolna ohřát na teplotu místnosti, po 2 hodinách se výsledná suspenze zahřeje k varu pod zpětným chladičem a 16 hodin se vaří pod zpětným chladičem, načež se ochladí a opatrně se vylije do vody s ledem k rozložení nadbytku lithiualuminiumhydridu. Výsledná směs se okyselí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, etherický roztok se oddělí a vodná fáze se extrahuje třikrát vždy 200 ml etheru. Extrakty se spojí s etherickým roztokem, promyjí se nejprve 100 ml zředěného roztoku kyselého uhličitánu sodného a pak 100 ml vody, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a ether se odpaří.

Získá se 35,9 g surového alkoholu, který destilací poskytne 34,2 g (93 %) čistého alkoholu o teplotě varu 86,8 °C/20 Pa. Produkt se identifikuje pomocí IČ spektroskopie a jeho čistota se stanovuje plynovou chromatografií.

5. 2-(2,4-dichlorbenzyl)hexyl-methansulfonát

Titulní methansulfonát se připraví postupem popsaným v příkladu 1, odst. 3. Produkt se identifikuje IČ spektroskopii a jeho čistota se stanovuje plynovou chromatografií.

6. 1- β -(2,4-dichlorbenzyl)hexyl]imidazol

Titulní imidazol se připraví postupem popsaným v příkladu 1, odst. 4. Produkt se identifikuje IČ spektroskopii, NMR spektroskopii a elementární analýzou a jeho čistota je podle plynové chromatografie vyšší než 95 %.

Příklad 68

1- α -(2,4-dichlorfenyl)heptyl]imidazol

1. 2-(2,4-dichlorfenyl)hexylkyanid

K suspenzi 11,3 g (0,23 molu) kyanidu sodného ve 100 ml suchého dimethylformamidu se přikape roztok 50 g (0,154 molu) 2-(2,4-dichlorfenyl)hexyl-methansulfonátu v 50 ml dimethylformamidu. Reakční směs se přes noc míchá při teplotě 70 °C, pak se vylije do 500 ml vody a extrahuje se etherem. Spojené etherické extrakty se promyjí nejprve vodou a pak nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku. Získá se 37 g surového produktu, který vyčištěním vakuovou destilací poskytne 33,9 g (86 %) očekávaného produktu o teplotě varu 107,5 až 110 °C/6,66 Pa.

2. 2-(2,4-dichlorfenyl)heptanová kyselina

Směs 15 g (0,0596 molu) 2-(2,4-dichlorfenyl)hexylkyanidu a 100 ml 50% kyseliny sírové se přes noc zahřívá na 110 °C, pak se ochladí a zředí se 500 ml vody. Vodná směs se extrahuje etherem, spojené etherické extrakty se vysuší síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku. Získá se 15,02 g (93,7 %) bílého pevného produktu o teplotě tání 65 až 68 °C.

3. 3-(2,4-dichlorfenyl)-1-heptanol

K suspenzi 2,07 g (0,0545 molu) lithiualuminiumhydridu ve 100 ml etheru se přikape roztok 15 g (0,054 molu) 2-(2,4-dichlorfenyl)heptanové kyseliny v 50 ml etheru. Výsledná směs se 3 hodiny míchá při teplotě místnosti, načež se nadbytek lithium-

aluminiumhydridu rozloží opatrným přidáním nejprve 100 ml nasyceného roztoku chloridu amonného a pak 100 ml zředěného roztoku kyseliny sírové. Etherická vrstva se od vodné vrstvy oddělí a vodná fáze se znovu extrahuje etherem. Spojené etherické vrstvy se promyjí nejprve 10% kyselinou sírovou, pak vodou, nasyceným roztokem kyselého uhličitanu sodného a nakonec nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří za sníženého tlaku. Získá se 12 g olejovitého zbytku, který dalším vyčištěním vakuovou destilací poskytne 10,2 g (72 %) žádaného produktu o teplotě varu 120 až 125 °C/3,33 Pa.

4. 3-(2,4-dichlorfenyl)heptyl-methansulfonát

K 10,2 g (0,039 molu) 3-(2,4-dichlorfenyl)-1-heptanolu a 4,8 g (0,042 molu) methansulfonylchloridu ve 100 ml benzenu se při teplotě 10 °C pozvolna přidá 4,4 g (0,043 molu) triethylaminu. Po skončeném přidávání se reakční směs za míchání nechá během 30 minut ohřát na teplotu místnosti, výsledná suspenze se třicet minut vaří pod zpětným chladičem, načež se ochladí a vylije se do vody. Organický roztok se promyje nejprve zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, pak vodou a nakonec zředěným roztokem kyselého uhličitanu sodného. Po vysušení bezvodým síranem hořečnatým se benzen odpaří, čímž se získá 10,6 g surového methansulfonátu.

5. 1-[α -(2,4-dichlorfenyl)heptyl]imidazol

K 10,6 g (0,160 molu) imidazolu se při teplotě 95 °C přidá 10,5 g (0,042 molu) surového 3-(2,4-dichlorfenyl)heptyl-methansulfonátu. Reakční směs se 16 hodin míchá při teplotě 95 °C, pak se ochladí a vylije se do 500 ml vody. Po jednohodinovém míchání se organický materiál oddělí, vodná vrstva se extrahuje etherem, etherický extrakt se spojí s organickou fází a po promytí vodou se vysuší. Zahuštěním se získá 10,6 g surového produktu.

Příklad 69

1-[β -(2,4-dichlorfenyl)fenethyl]imidazol

1. α -(2,4-dichlorfenyl)fenylacetaldehyd

K 47,1 g (0,188 molu) 2,4-dichlorbenzofenonu a 36,2 g (0,289 molu) chloroctanu ethylnatého se při teplotě 15 °C pomalu přidá 14,9 g (0,31 molu) 50% natriumhydridu. Reakční směs se za míchání nechá přes noc ohřát na teplotu místnosti, pak se vnese do vody s ledem a okyselí se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Organický materiál se extrahuje třikrát vždy 200 ml benzenu, extrakty se spojí, promyjí se dvakrát vždy

100 ml vody a vysuší se bezvodým síranem hořečnatým. Benzen se odpaří a surový zbytek se přidá k 35,3 g (0,53 mol) 85% hydroxidu draselného ve 350 ml vody. Směs se 20 hodin vaří pod zpětným chladičem, pak se ochladí a promyje se dvakrát vždy 200 ml benzenu. Vodný roztok se okyselí, přičemž se organická kyselina vyloučí ve formě oleje. Olej se oddělí a vodný roztok se extrahuje dvakrát vždy 200 ml etheru. Extrakty se spojí s olejovitým produktem, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a po zahuštění poskytnou 30,7 g hydroxykyseliny. Tento zbytek se rozloží tříhodinovým záhřevem na 140 °C, čímž se získá 24,3 g žádaného surového aldehydu, který destilací poskytne 16,3 g (33 %) aldehydu o teplotě varu 128 až 137 °C/6,66 Pa.

2. β -(2,4-dichlorfenyl)fenethanol

K 2,4 g (0,0615 molu) lithiualuminiumhydridu ve 140 ml bezvodého tetrahydrofuranu se při teplotě 0 °C přikape 16,3 g (0,0615 molu) α -(2,4-dichlorfenyl)fenylacetaldehydu v 60 ml bezvodého tetrahydrofuranu. Po skončeném přidávání se reakční směs míchá nejprve 2 hodiny při teplotě 0 °C, pak 16 hodin při teplotě místnosti, načež se 2 hodiny vaří pod zpětným chladičem a po ochlazení se vylije do vody s ledem. Výsledná směs se okyselí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a organický materiál se extrahuje dvakrát vždy 200 ml etheru. Extrakty se spojí, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a zahustí se. Získá se 15,5 g surového produktu, který destilací poskytne 10,6 g (65 %) vyčištěného žádaného alkoholu o teplotě varu 125 až 139 °C/3,33 Pa. Produkt se identifikuje IČ spektroskopii a jeho čistota se stanovuje plynovou chromatografií.

3. β -(2,4-dichlorfenyl)fenethyl-methansulfonát

Titulní produkt se připraví postupem podle příkladu 1, odst. 3. Produkt se identifikuje IČ spektroskopii a jeho čistota se stanovuje plynovou chromatografií.

4. 1-[β -(2,4-dichlorfenyl)fenethyl]imidazol

Titulní derivát imidazolu se připraví postupem popsaným v příkladu 1, odst. 4. Překrystalováním produktu ze směsi etheru a acetonu se získá 2,6 g (32 %) hydrochloridu o teplotě tání 197 až 198 °C.

Příklad 70

1-[ε -(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazol

1. 5-(2,4-dichlorfenyl)-1-hexanol

Suspenze 735 g (5,0 molů) m-dichlorbenzenu a 162 g (1,1 molu) bezvodého chlori-

du hlinitého se za použití chladicí lázně tvořené vodou s ledem ochladí na 10 °C a během 1 hodiny se k ní přikape 100 g (1,0 mol) 1,2-epoxyhexanu, přičemž se teplota reakční směsi udržuje pod 15 °C. Výsledná směs se nechá ohřát na teplotu místnosti a v míchání se pokračuje přes noc. Reakční směs se pak vylíje za míchání do čtyřlitrové baňky obsahující led a 50 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Vodná vrstva se oddělí od organické vrstvy a vodná fáze se extrahuje třikrát vždy 150 ml etheru. Spojené organické extrakty se dvakrát promyjí vždy 50 ml vody, vysuší se síranem hořečnatým, rozpouštědlo se odpaří a zbytek se podrobí vakuové destilaci. Získá se 114 g (46 %) žádaného produktu o teplotě varu 160 až 172 °C/13,33 Pa.

2. 1-[ε-(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazol

Shora získaný primární alkohol se obvyklým způsobem převede na sulfonát a pak na derivát imidazolu.

Příklad 71

1-[α-methyl-β-(2,4-dichlorfenyl)hexyl]-imidazol

1. 2,4-dichlorvalerofenon

K 48,0 g (0,398 molu) valerylchloridu ve 100,0 g (0,880 molu) m-dichlorbenzenu se při teplotě pod 5 °C po částech přidá 66,7 g (0,5 molu) chloridu hlinitého. Po skončeném přidávání se reakční směs 2 hodiny míchá, přičemž se nechá pozvolna ohřát na teplotu místnosti, pak se 3 hodiny vaří pod zpětným chladičem, načež ještě 16 hodin míchá při teplotě místnosti. Reakční směs se vylíje do vody s ledem, okyselí se kyselinou chlorovodíkovou, vyloučený olej se oddělí a vodná fáze se extrahuje dvakrát vždy 200 ml etheru. Olejovitý materiál se spojí s extrakty, promyje se vodou a po vysušení se zahustí. Získá se 122,2 g surového produktu, který destilací poskytne 55,2 g (60 %) žádaného produktu o teplotě varu 89 až 93 °C/6,66 Pa.

2. α-(2,4-dichlorfenyl)hexanal

K 50,0 g (0,216 molu) 2,4-dichlorvalerofenonu ve 42,4 g (0,346 molu) chloroctanu ethylnatého se při teplotě 0 °C během 4 hodin po částech přidá 8,7 g (0,363 molu) natriumhydridu. Po skončeném přidávání se reakční směs 2 hodiny míchá, přičemž se nechá pozvolna ohřát na teplotu místnosti. Výsledná směs se vylíje vo vody s ledem, okyselí se kyselinou chlorovodíkovou, organický materiál se extrahuje etherem, extrakt se vysuší a zahustí se. Získá se 89,2 g surového glycidesteru, k němuž se přidá 40,0 g (0,607 molu) 85% hydroxidu draselného ve 400 ml vody a směs se 2 hodiny zahřívá na parní lázni. Zásaditý roztok se

promyje benzenem a okyselí se kyselinou chlorovodíkovou. Vyloučený olej se extrahuje etherem, etherický roztok se vysuší a zahustí. Zbytek se rozpustí v xylenu a roztok se 6 hodin vaří pod zpětným chladičem, přičemž se vyvíjí kysličník uhličitý. Odpařením výsledného roztoku k suchu se získá 32,4 g surového aldehydu, který destilací poskytne 16,6 g (31 %) žádaného produktu o teplotě varu 112 až 117 °C/26,66 Pa.

3. 3-(2,4-dichlorfenyl)-2-heptanol

K 14,3 g (0,088 molu) methylmagnesiumjodidu v 75 ml etheru se při teplotě pod 10 °C pomalu přidá 14,5 g (0,059 molu) α-(2,4-dichlorfenyl)hexanal. Po skončeném přidávání se reakční směs 1 hodinu míchá, pak se 2 hodiny vaří pod zpětným chladičem a po ochlazení se vylíje do vody. Výsledná směs se okyselí kyselinou chlorovodíkovou a vyloučený olej se extrahuje etherem. Vysušením a zahuštěním etherického roztoku se získá 11,7 g (76 %) surového produktu.

4. 3-(2,4-dichlorfenyl)-2-heptylmethansulfonát

Titulní methansulfonát se připraví postupem popsaným v příkladu 1, odst. 3. Produkt se identifikuje IČ spektroskopii a jeho čistota se stanovuje plynovou chromatografií.

5. 1-[α-methyl-β-(2,4-dichlorfenyl)hexyl]-imidazol

Titulní derivát imidazolu se připraví postupem popsaným v příkladu 1, odst. 4. Produkt se identifikuje IČ spektroskopii a jeho čistota se stanovuje plynovou chromatografií, podle které je produkt tvořen zhruba stejnými podíly isomerních produktů.

Příklad 72

1-[β-butyl-β-(2,4-dichlorfenyl)hexyl]-imidazol-hydrochlorid

1. Ethyl-α-butyl-α-(2,4-dichlorfenyl)-hexanoát

K 4,3 g (0,09 molu) 50% natriumhydridu ve 200 ml bezvodého tetrahydrofuranu se přidá 23,6 g (0,0816 molu) ethyl-α-(2,4-dichlorfenyl)hexanoátu, reakční směs se 72 hodiny vaří pod zpětným chladičem, pak se 72 hodiny míchá při teplotě místnosti, načež se k ní přidá 16,6 g (0,09 molu) jodbutanu. Výsledná směs se 24 hodiny vaří pod zpětným chladičem, pak se ochladí, vylíje se do vody s ledem a vyloučený olej se oddělí. Vodná fáze se extrahuje etherem, extrakt se spojí s olejovitým materiálem, etherický roztok se vysuší a zahustí. Získá se 14,2 g surového produktu, který destilací

poskytne 13,3 g žádaného esteru o teplotě varu 150 až 170 °C/33,33 Pa.

2. 2-butyl-2-(2,4-dichlorfenyl)-1-hexanol

Titulní alkohol se připraví postupem popsaným v příkladu 1, odst. 2. Získá se 4,8 g čistého produktu, destilujícího při 133 až 138 °C/6,66 Pa a identifikovaného NMR spektroskopii.

3. Reakce s imidazolem

Žádaný imidazol se připraví postupy podle příkladu 1, odst. 3 a 4, přes odpovídající methansulfonát. Finální produkt o hmotnosti 1,5 g (28 %) taje po překrytlování ze směsi acetonu a etheru při 103 až 105 °C a jeho identifikace se provádí NMR spektroskopii a elementární analýzou.

Příklad 73

1-[β,β -bis(p-chlorfenyl)ethyl]imidazol

1. 2,2-bis(p-chlorfenyl)ethanol

K 15,1 g (0,397 molu) lithialuminiumhydridu v 750 ml bezvodého tetrahydrofuranu se při teplotě pod 5 °C během 2 hodin po částech přidá 95,0 g (0,338 mol) bis-(p-chlorfenyl)octové kyseliny. Po skončeném přidávání se reakční směs 4 hodiny míchá při teplotě 5 °C, pak se nechá přes noc ohřát na teplotu místnosti a pozvolna se vylíje do vody s ledem, přičemž dochází k vývoji vodíku. Výsledná směs se okyselí kyselinou chlorovodíkovou, organická fáze se oddělí, vodná fáze se extrahuje dvakrát vždy 200 ml etheru a extrakty se spojí s organickou fází. Vysušením etherického roztoku a následujícím zahuštěním se získá 74,9 gramu surového produktu, který destilací poskytne 35,3 g (39 %) žádaného produktu o teplotě varu 157 až 162 °C/6,66 Pa.

2. Příprava derivátu imidazolu

Žádaný derivát imidazolu o teplotě tání 80 až 82 °C se připraví obvyklým způsobem.

Příklad 74

1-[β -(o- a p-chlorfenyl)-p-chlorfenethyl]-imidazol

1. 2-(o- a p-chlorfenyl)-p-chlorfenethylchlorid

K směsi 12,5 ml 30% olea ve 25 ml kyseliny sírové se při teplotě pod 35 °C přikape 11,6 g (0,76 molu) diethylacetalu chloracetaldehydu ve 34,0 g (0,30 molu) chlorbenzenu. Po skončeném přidávání se reakční směs 1 hodinu míchá, nechá se ohřát na teplotu místnosti, pak se vylíje do vody s ledem a extrahuje se dvakrát vždy 200 ml etheru.

Extrakty se vysuší a zahustí se, čímž se získá 17,3 g žlutooranžového surového produktu. Tento materiál poskytne destilací 9,8 g produktu ve formě isomerů, o teplotě varu 165 až 168 °C/53,33 Pa.

2. Reakce s imidazolem

K 75 ml methanolu se přidá 1,05 (0,0453 molu) sodíku a k vzniklému roztoku se přidá 3,1 g (0,0458 molu) imidazolu. Reakční směs se odpaří k suchu a k vlhkému pevnému zbytku se přidá 50 ml N,N-dimethylformamidu. Výsledný roztok se zahřeje na 130 °C, zbývající methanol se oddestiluje, k zbylému roztoku v dimethylformamidu se přidá 8,7 g (0,0305 molu) 2-(o- a p-chlorfenyl)-p-chlorfenethylchloridu, reakční směs se 48 hodin zahřívá na 130 °C, pak se ochladí, vylíje se do vody s ledem a organický materiál se extrahuje etherem. Etherický extrakt se ochladí a uvádí se do něj plynný chlorovodík. Vzniklá olejovitá sůl se oddělí a přidá se k ní roztok kyselého uhlíčitánu sodného. Výsledná směs se extrahuje etherem, etherický roztok se vysuší a po zahuštění poskytne 0,6 g žádaného produktu.

Příklad 75

1-[β,β -tetramethylen- β -(2,4-dichlorfenyl)-ethyl]imidazoliumnitrát

1. α,α -tetramethylen-2,4-dichlorbenzylkyanid

Do tříhrdlé baňky o objemu 500 ml se předloží 200 ml 25% roztoku hydroxidu sodného a 4 g tetraethylamoniumbromidu. K vzniklé suspenzi se pod dusíkem přikape roztok 33,5 g (0,2 molu) 2,4-dichlorbenzylkyanidu a 43 g (0,2 molu) 1,4-dibrombutanu ve 200 ml methylenchloridu. Po skončeném přidávání se reakční směs 1,5 hodiny vaří pod zpětným chladičem, pak se vylíje do vody a vrstvy se oddělí. Vodná vrstva se extrahuje 100 ml methylenchloridu, spojené organické extrakty se promyjí vodou a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Vakuovou destilací zbylého nahloutlého oleje se získá 30,4 g (63 %) čistého produktu o teplotě varu 130 až 140 °C/26,66 Pa, jehož identifikace se provádí za použití NMR spektroskopie.

2. α,α -tetramethylen-2,4-dichlorfenyloctová kyselina

Směs 14 g (0,06 molu) α,α -tetramethylen-2,4-dichlorbenzylkyanidu, 160 ml 40% roztoku hydroxidu draselného a 120 ml diethylenglykolu se 3 dny vaří pod zpětným chladičem. Reakční směs se vylíje do vody a extrahuje se etherem. Vodná vrstva se okyselí kyselinou chlorovodíkovou, směs se promyjí vodou a nasyceným roztokem chlo-

ridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 12,4 g surové kyseliny, která po překrystalování ze směsi hexanu a benzenu poskytne 8 g čisté kyseliny o teplotě tání 136 až 138 °C.

3. 2,2-tetramethylen-2-(2,4-dichlorfenyl)-ethylalkohol

K suspenzi 3 g (0,08 mol) lithiama⁺amini-
umhydridu ve 300 ml bezvodého etheru se pod dusíkem přikape 13 g (0,05 mol) α,α -tetramethylen-2,4-dichlorfenyloctové kyseliny v 50 ml etheru. Reakční směs se 1 hodinu vaří pod zpětným chladičem, načež se nadbytek lithiualuminiumhydridu opatrně rozloží přikapáním 10% kyseliny chlorovodíkové k reakční směsi. Vzniklé dvě vrstvy se oddělí a vodná vrstva se extrahuje etherem. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 9,8 g žádaného alkoholu, k jehož identifikaci se používá NMR spektroskopie.

4. 2,2-tetramethylen-2-(2,4-dichlorfenyl)-ethyl-methansulfonát

K směsi 9,8 g (0,4 molu) 2,2-tetramethylen-2-(2,4-dichlorfenyl)ethylalkoholu a 5 g (0,04 mol) methansulfonylchloridu ve 30 ml benzenu se přikape 5 g (0,05 molu) triethylaminu. Reakční směs se přes noc míchá při teplotě místnosti, vyloučená sraženina se odfiltruje, benzenový roztok se promyje nejprve vodou a pak zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, načež se vysuší bezvodým síranem hořečnatým. Odpařením rozpouštědla se získá 12 g žádaného produktu, jehož identifikace se provádí za použití NMR spektroskopie.

5. 1-[β,β -tetramethylen- β -(2,4-dichlorfenyl)-ethyl]imidazol

Směs 12 g (0,037 molu) 2,2-tetramethylen-2-(2,4-dichlorfenyl)ethylmethansulfonátu, 10 g (0,15 molu) imidazolu a 1 ml dimethylformamidu se 24 hodiny zahřívá na 140 °C. Reakční směs se vylije do vody a extrahuje se etherem. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou, vysuší se síranem hořečnatým, sušící činidlo se odfiltruje a k etherickému roztoku se přikape koncentrovaná kyselina dusičná. Vyloučená bílá sraženina se odfiltruje a vysuší se ve vakuu. Získá se celkem 3,7 g žádané soli o teplotě tání 176 až 179 °C, k jejíž identifikaci se používá NMR spektroskopie.

Analogickým způsobem se připraví rovněž produkty z příkladů 76–100, shrnuté do níže uvedené tabulky I.

Příklad 101

1-[β -(2,4-dichlorfenyl)hexyl]-4-nitroimidazol

K 1,3 g (0,0307 molu) hydroxidu sodného ve 150 ml methanolu se přidá 3,5 g (0,0307 molu) 4-nitroimidazolu a roztok se zahřívá, přičemž se z něho oddestilovává methanol. Ke koncentrátu se přidá 100 ml dimethylformamidu a výsledný roztok se k odstranění nadbytku methanolu a vody zahřívá na 120 °C. Vzniklý dimethylformamidový roztok se ochladí na teplotu pod 90 °C a přidá se k němu 10,0 g (0,0307 molu) 2-(2,4-dichlorfenyl)hexylmethansulfonátu. Reakční směs se 2 hodiny zahřívá na teplotu do 145 °C, pak se ochladí a vylije se do vody. Organický materiál se extrahuje etherem, extrakt se vysuší a odpaří. Zbytek o váze 11,2 g se trituruje s hexanem a pak se rozpustí ve 25 ml methanolu. Methanolicke roztok se pozvolna vylije do vody, přičemž se tvoří pryskyřičnatý pevný produkt, který se odfiltruje a po vysušení překrystaluje ze směsi acetonu a hexanu. Získá se 4,2 g (41 %) žádaného produktu o teplotě tání 67 až 69 °C.

Příklad 102

1-[β -(2,4-dichlorfenyl)hexyl]-4,5-dichlorimidazol

Do 100 ml methanolu se přidá 1,7 g (0,0735 molu) sodíku a po jeho rozpuštění se přidá 10 g (0,0735 molu) 4,5-dichlorimidazolu. Směs se míchá až do vzniku roztoku, načež se methanol odpaří. Vlhký zbytek se vnese do 50 ml dimethylformamidu a roztok se k odstranění zbývajícího methanolu a vody zahřívá až do 125 °C. Výsledný roztok se ochladí na teplotu pod 100 °C a přidá se k němu 2,5 g (0,0735 molu) 2-(2,4-dichlorfenyl)hexylmethansulfonátu. Reakční směs se 2 hodiny zahřívá na 130 °C, pak se ochladí, vylije se do vody a organický materiál se extrahuje třikrát vždy 200 ml benzenu. Spojené extrakty se promyjí dvakrát vždy 50 ml vody, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a zahustí se. Získá se 15,8 g surového produktu, který se rozpustí v etheru a do roztoku se uvádí suchý plyný chlorovodík. Etherický roztok se od vyloučeného oleje odlije a olejovitý materiál se dvakrát trituruje vždy se 150 ml etheru. K olejovitému zbytku se pak přidá 10% roztok hydroxidu sodného a směs se extrahuje dvakrát vždy 200 ml etheru. Etherický roztok se vysuší a po zahuštění poskytne 12,6 g (47 %) olejovitého produktu.

Příklad 103

1-[β -(2,4-dichlorfenyl)hexyl]-3-butylimidazoliumjodid

5,0 g (0,0168 molu) 1-[β -(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazolu se spolu se 3,1 g (0,0168 molu) 1-jodbutanu 2 hodiny zahřívá na parní lázni. Reakční směs se ochladí, trituruje se třikrát vždy s 50 ml etheru a olejovitý zby-

tek se odpaří k suchu. Získá se 5,3 g (66 %) olejovitého produktu.

Příklad 104

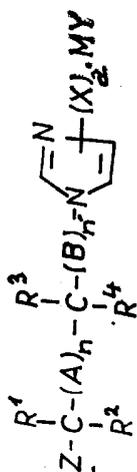
1-[β -(2,4-dichlor-5-nitrofenyl)hexyl]-nitroimidazol

K 20,0 g (0,067 molu) 1-[β -(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazolu ve 40 ml kyseliny sírové se pomalu přidá 80 ml kyseliny dusičné a 40 ml kyseliny sírové. Reakční směs se 14 hodin zahřívá na parní lázni, pak se ochladí a vylije se do vody. Kyselý vodný roztok se odlije od vyloučeného oleje, zbytek se promyje dvakrát vždy 75 ml vody,

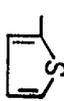
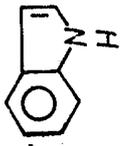
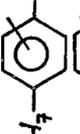
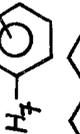
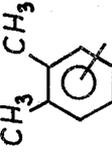
vyjme se směsí acetonu a benzenu, roztok se vysuší a zahustí, čímž se získá 14,9 g surového produktu. K vyčištění se 3,0 g surového produktu rozpustí v horkém methanolu a roztok se ochladí. Vysrážený produkt se odfiltruje a po vysušení poskytne 1,6 g žádaného derivátu nitroimidazolu.

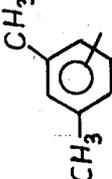
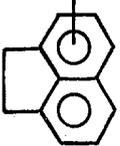
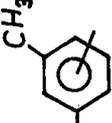
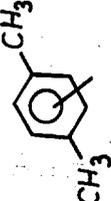
V následujících tabulkách I a II jsou uvedeny sloučeniny připravené postupy popsanými v předchozích příkladech, jakož i fyzikální konstanty těchto látek. Zmíněné tabulky slouží pouze k bližší ilustraci jednotlivých typů sloučenin spadajících do rozsahu vynálezu, v žádném případě však rozsah vynálezu neomezují.

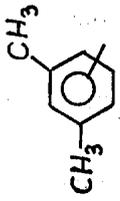
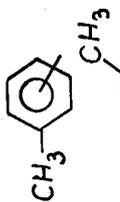
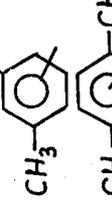
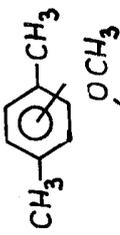
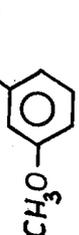
TABULKA I



Příklad číslo	Z	(A) _n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(B) _r	(X) _a	MY
1	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
2	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	HCl
3	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	1/2 ZnCl ₂
4	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	C ₂ H ₂ O ₄
5	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	1/2 CuBr ₂
6	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	1/2 CuSO ₄
7	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	1/2 CoCl ₂
8	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	1/2 NiSO ₄
9	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	1/2 FeCl ₂
10	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	1/2 Cr(NO ₃) ₃
11	2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	HCl
12	2-CH ₃ C ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
13	3-CH ₃ C ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	HCl
14	4-CH ₃ C ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
15	4-CH ₃ O—C ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
16	C ₆ H ₅	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
17	4-ClC ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	HCl
18	4-ClC ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
19	3-ClC ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
20	2-ClC ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
21	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	HCl
22	2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
23	3-CF ₃ C ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
24	4-FC ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
25	4-BrC ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	HCl
26	4-CH ₃ SO ₂ C ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
27	4-CH ₃ SO ₂ C ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	HNO ₃
28	4-(t-C ₄ H ₉)C ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—

Příklad číslo	Z	(A) _n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(B) _{nr}	(X) _a	MY
29	4-NO ₂ C ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
30	4-NH ₂ C ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
31	2,4-Cl ₂ -5-NO ₂ C ₆ H ₂	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	HCl
32	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
33	3,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
34	C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
35		—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
36		—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	2. HNO ₃
37		—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	C ₂ H ₂ O ₄
38		—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
39		—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
40	<i>i</i> -C ₃ H ₇ - 	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
41	<i>i</i> -C ₃ H ₇ - 	—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
42		—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
43		—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
44		—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—

Příklad číslo	Z	(A) _n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(B) _{n'}	(X) _a	MY
45		—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
46		—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
47		—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
48		—	H	C ₄ H ₉ n	H	H	—	—	—
49	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	—CH ₂ CH=CH ₂	H	H	—	—	HNO ₃
50	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	4-ClC ₆ H ₄ CH ₂ -	H	H	—	—	—
51	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄ F-4	H	H	—	—	HCl
52	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₆ H ₁₁	H	H	—	—	2H ₂ O · HCl
53		—	H	CH ₃	H	H	—	—	—
54		—	H	CH ₃	H	H	—	—	—
55		—	H	C ₂ H ₅	H	H	—	—	HNO ₃
56		—	H	C ₂ H ₅	H	H	—	—	—
57		—	H	C ₂ H ₅	H	H	—	—	—

Příklad číslo	Z	[A] _n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	[X] _a	[X] _a	MY
58		—	H	C ₂ H ₅	H	H	—	—	—
59		—	H	C ₆ H _{13n}	H	H	—	—	—
60		—	H	C ₆ H _{13n}	H	H	—	—	—
61		—	H	C ₆ H _{13n}	H	H	—	—	—
62		—	H	H	C ₄ H _{9n}	H	—	—	—
63	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	—	H	H	C ₆ H _{13n}	H	—	—	—
64	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	—	H	H	C ₂ H ₅	H	—	—	—
65	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	—	H	H	C ₄ H _{9n}	H	—	—	—
66	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	H	C ₄ H _{9n}	H	—	—	—
67	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	H	C ₄ H _{9n}	H	—	—	—
68	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H _{9n}	H	H	—	—	HCl
69	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₆ H ₅	H	H	—	—	—
70	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	CH ₃	H	H	—	—	—
71	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H _{9n}	CH ₃	H	—	—	—
72	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	C ₄ H _{9n}	C ₄ H _{9n}	H	H	—	—	HCl
73	4-ClC ₆ H ₄	—	H	4-ClC ₆ H ₄	H	H	—	—	—
74	4-ClC ₆ H ₄	—	H		H	H	—	—	—
75	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	—	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	H	H	—	—	HNO ₃

Příklad číslo	Z	(A) _n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(B) _n	(X) _a	MY
76	4-CH ₃ C ₆ H ₄	—	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	—	—	HCl
77	4-BrC ₆ H ₄	—	H	C ₄ H ₉	H	H	—	—	HCl
78	4-ClC ₆ H ₄	—	H	4-ClC ₆ H ₄	H	H	—	—	HCl
79	4-ClC ₆ H ₄	—	H	2-ClC ₆ H ₄	H	H	—	—	HCl
80	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	CH ₂	H	H	C ₄ H ₉	H	CH ₂	—	HCl
81	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	H	H	H	—	—	HNO ₃
82	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	CH ₃	H	H	—	—	HCl
83	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	CH ₃	H	H	—	—	—
84	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₂ H ₅	H	H	—	—	—
85	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₆ H ₁₃ n	H	H	—	—	—
86	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₈ H ₁₇ n	H	H	—	—	—
87	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₁₀ H ₂₁ n	H	H	—	—	—
88	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	—	—	—
89	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₆ H ₅ CH ₂ -	H	H	—	—	—
90	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ -	H	H	—	—	—
91	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₆ H ₉	H	H	—	—	HCl
92	C ₆ H ₅	—	H	C ₆ H ₅	H	H	—	—	HCl
93	4-Cl-C ₆ H ₄	—	H	C ₆ H ₅	H	H	—	—	—
94	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₆ H ₅	CH ₃	H	—	—	—
95	C ₆ H ₅	—	H	H	C ₄ H ₉	H	—	—	—
96	C ₆ H ₅	—	H	H	CH ₃	H	—	—	—
97	C ₆ H ₅	—	H	H	CH ₃	H	—	—	—
98	2- nebo 4-ClC ₆ H ₄	—	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₂	—	HCl
99	4-Cl-C ₆ H ₄	—	H	CH ₃	H	H	—	—	HCl
100	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	CH ₃	CH ₃	H	H	—	—	—
101	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	CH ₃	H	H	—	—	—
102	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉	H	H	—	—	—
103	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	—	H	C ₄ H ₉	H	H	—	—	H ₂ O
104	2,4-Cl ₂ -5-NO ₂ C ₆ H ₂	—	H	C ₄ H ₉	H	H	—	—	—
								2-CH ₃	—
								-NO ₂	—
								4,5-Cl ₂	—
								3-C ₄ H ₉ n	—
								-NO ₂	—

TABULKA II

Elementární analýza, vypočteno (nalezeno)

Příklad číslo	bod tání	C	H	Cl	N	O	další
1		60,64 (60,62)	6,16 (6,10)	24,01 (23,86)	9,16 (9,42)		
2	139—141	51,48 (53,99)	5,60 (5,74)	30,30 (31,87)	7,89 (8,40)		
3	57—63	48,75 (49,31)	4,94 (4,97)	29,70 (29,11)	6,88 (7,67)		7,58 Zn=(8,95)
4	126—128	54,22 (52,73)	5,33 (5,21)	19,20 (18,31)	7,56 (7,23)	14,16 (16,53)	
5	219—221	38,00 (44,06)	3,92 (4,44)	16,26 (17,34)	5,87 (6,85)		13,00 Cu=(7,77)
6	61—64	52,35 (47,79)	5,38 (4,81)	21,08 (18,81)	7,51 (7,43)	5,49 (8,49)	4,70 Cu=(8,43)
7	53—58	49,68 (49,75)	5,16 (5,01)	7,10 (7,73)	28,45 (29,37)		7,60 Co=(8,14)
8	107—113	45,75 (48,05)	4,87 (4,84)	18,96 (15,23)	6,91 (7,47)	10,54 (8,53)	5,23 Ni=(4,23)
9	45—50	49,77 (49,96)	5,13 (5,03)	30,12 (29,49)	6,92 (7,77)		5,70 Fe=(7,74)
10	44—49	40,67 (43,28)	4,81 (4,36)	16,78 (17,03)	10,14 (11,78)	18,97 (17,29)	3,2 Cr=(6,24)
11	154—156	53,63 (53,99)	5,74 (5,74)	31,79 (31,87)	8,26 (8,39)		
12		77,93 (79,29)	9,21 (9,15)	—	11,32 (11,56)		
13		78,36 (79,29)	9,11 (9,15)	—	11,75 (11,56)		
14	126—128	68,65 (68,92)	8,47 (8,32)	12,21 (12,71)	9,75 (10,05)		
15		72,99 (74,40)	8,42 (8,58)	—	11,20 (10,84)	7,35 (6,17)	
16		77,36 (78,90)	8,70 (8,83)	—	11,87 (12,27)		
17	72—73	56,82 (60,21)	6,26 (6,74)	22,24 (23,70)	8,91 (9,36)		
18		66,80 (68,56)	7,25 (7,29)	14,72 (13,49)	9,52 (10,66)		
19		66,08 (68,56)	7,19 (7,29)	12,78 (13,49)	10,25 (10,66)		
20	103—106	56,76 (60,21)	6,32 (6,74)	22,09 (23,70)	8,23 (9,36)		
21		60,25 (60,61)	6,27 (6,10)	24,91 (23,85)	8,30 (9,42)		
22		78,06 (79,64)	9,46 (9,44)	—	10,83 (10,93)		
23		63,31 (64,85)	6,34 (6,46)	—	10,84 (9,45)		18,62 F=(19,23)
24		72,06 (73,14)	8,05 (7,77)	—	10,20 (11,37)		7,96 F=(7,71)
25		51,62 (52,42)	6,00 (5,87)	9,15 (10,32)	7,62 (8,15)		22,76 Br=(23,25)
26	108—110	56,48 (56,95)	6,81 (6,87)	—	13,06 (12,45)	13,89 (14,22)	9,32 S=(9,50)
27		62,06 (62,71)	7,48 (7,24)	—	8,57 (9,14)	10,86 (10,44)	9,62 S=(10,47)
28		79,96 (80,23)	10,06 (9,92)	—	9,75 (9,85)		
29		65,40 (65,91)	7,19 (7,01)	—	15,42 (15,37)	12,53 (11,71)	
30		73,64 (74,03)	8,92 (8,70)	—	16,84 (17,27)		

197264

Příklad číslo	bod tání	C	H	Cl	N	O	další
31	99—100	45,37 (45,41)	5,11 (5,06)	26,73 (26,81)	10,55 (10,59)	11,72 (12,09)	
32		78,23 (79,64)	9,85 (9,44)	—	10,77 (10,93)		
33		78,97 (79,64)	9,79 (9,44)	—	10,54 (10,93)		
34		79,73 (82,85)	7,71 (7,95)	—	8,75 (9,20)		
35		66,46 (66,62)	7,79 (7,74)	—	11,70 (11,95)		13,42 S=(13,68)
36	103—105	47,38 (47,32)	6,06 (5,96)	—	19,96 (19,71)	26,24 (27,01)	
37	128—130	61,90 (62,27)	6,49 (6,60)	—	11,88 (11,46)	20,59 (21,83)	
38		81,47 (82,00)	8,17 (7,95)	—	9,41 (10,05)		
39		78,95 (82,00)	7,80 (7,95)	—	9,25 (10,05)		
40		78,20 (80,23)	9,99 (9,92)	—	9,34 (9,85)		
41		74,50 (79,94)	9,51 (9,69)	—	9,67 (10,36)		
42		79,63 (80,55)	9,48 (9,01)	—	9,87 (10,44)		
43		76,36 (79,64)	9,50 (9,44)	—	10,32 (10,93)		
44		76,82 (79,64)	9,46 (9,44)	—	10,13 (10,93)		
45		77,50 (78,28)	9,30 (9,15)	—	10,46 (11,56)		
46		78,81 (79,64)	9,73 (9,44)	—	10,36 (10,93)		
47		78,30 (82,00)	8,49 (7,95)	—	9,19 (10,05)		
48		81,12 (82,85)	8,21 (7,95)	—	9,68 (9,20)		
49	108—110	48,87 (48,85)	4,44 (4,39)	20,94 (20,60)	11,92 (12,21)	13,44 (13,95)	
50		58,68 (59,12)	4,54 (4,13)	28,86 (29,09)	7,44 (7,66)		
51	152—153	57,04 (57,08)	4,58 (4,54)	26,60 (26,61)	7,17 (7,01)		4,50 F=(4,75)
52		52,05 (51,55)	5,62 (5,85)	26,82 (26,85)	7,78 (7,07)		
53		74,45 (78,46)	8,90 (8,46)	—	11,92 (13,09)		
54		76,82 (77,96)	8,23 (8,05)	—	13,75 (13,99)		
55	111—112	62,28 (63,35)	7,16 (6,98)	—	13,87 (13,85)		
56		78,48 (78,90)	9,18 (8,83)	—	11,56 (12,27)		
57		77,14 (78,46)	8,54 (8,46)	—	12,96 (13,09)		
58		77,71 (78,90)	9,84 (8,83)	—	11,74 (12,27)		
59		79,35 (80,23)	10,03 (9,92)	—	9,14 (9,85)		
60		79,47 (79,94)	9,70 (9,69)	—	9,27 (10,36)		
61		78,29 (80,23)	9,88 (9,92)	—	8,85 (9,85)		
62		70,60 (70,80)	8,10 (9,39)	—	9,90 (9,72)		

197264

Příklad číslo	bod tání	C	H	Cl	N	O	další
63		78,80 (80,48)	10,21 (10,13)	—	8,93 (9,39)		
64		76,70 (79,28)	9,29 (9,15)	—	10,94 (11,56)		
65		79,75 (79,94)	9,96 (9,69)	—	10,20 (10,36)		
66		59,93 (60,61)	6,14 (6,10)	22,52 (23,86)	9,10 (9,43)		
67		61,31 (61,74)	6,86 (6,48)	23,28 (22,78)	8,62 (9,00)		
68		60,46 (61,74)	6,21 (6,48)	23,99 (22,78)	8,13 (9,00)		
69	197—198	58,82 (57,73)	4,38 (4,28)	28,44 (30,07)	8,04 (7,92)		
70		60,39 (60,62)	6,46 (6,10)	23,50 (23,86)	8,94 (9,42)		
71		61,33 (61,74)	6,42 (6,48)	23,10 (22,78)	8,34 (9,00)		
72	103—105	54,93 (58,55)	6,54 (6,98)	25,44 (27,29)	6,70 (7,19)		
73	80—82	64,59 (64,37)	4,44 (4,45)	21,81 (22,35)	8,65 (8,83)		
74							
75	176—179	49,78 (50,29)	4,78 (4,78)	20,07 (19,79)	11,60 (11,79)	13,86 (13,40)	
76	195—197	69,42 (72,94)	6,81 (6,77)	11,15 (11,33)	8,75 (8,96)		
77		57,40 (58,64)	6,01 (6,23)	—	8,25 (9,12)	28,58	
78	248—250	58,00 (57,73)	4,11 (4,28)	29,89 (30,07)	7,69 (7,92)	Br = (26,01)	
79		63,38 (64,30)	4,60 (4,41)	22,11 (22,40)	8,03 (8,85)		
80	137—138	56,40 (56,44)	6,54 (6,41)	28,83 (29,40)	7,97 (7,75)		
81	109—111	43,13 (43,42)	3,74 (3,61)	22,98 (23,35)	13,99 (13,81)		
82	163—166	49,20 (49,42)	4,54 (4,49)	36,07 (36,47)	9,60 (9,61)		
83		56,68 (56,49)	4,88 (4,74)	27,37 (27,79)	11,11 (10,98)		
84		56,95 (58,01)	5,33 (5,24)	26,26 (26,34)	10,02 (10,41)		
85		61,92 (62,77)	6,84 (6,82)	22,27 (21,80)	8,57 (8,61)		
86		63,16 (64,59)	7,23 (7,42)	19,54 (20,07)	7,17 (7,93)		
87		65,32 (66,00)	8,05 (7,86)	18,35 (18,65)	5,84 (7,35)		
88		57,92 (60,60)	6,36 (6,07)	23,16 (23,90)	9,25 (9,43)		
89		64,42 (65,27)	5,01 (4,87)	21,85 (21,41)	8,13 (8,46)		
90		64,31 (66,19)	5,31 (5,25)	20,75 (20,54)	7,71 (8,11)		
91	175—177	54,33 (57,08)	5,39 (5,35)	28,91 (29,73)	7,38 (7,83)		
92	83—85	62,62 (71,70)	6,38 (6,02)	11,98 (12,45)	8,88 (8,94)		
93		71,38 (72,21)	5,41 (5,35)	12,81 (12,54)	9,90 (9,91)		

Příklad Číslo	bod tání	C	H	Cl	N	O	další
94		55,59 (56,49)	4,96 (4,74)	27,14 (27,79)	11,30 (10,98)		
95		76,62 (78,90)	8,67 (8,83)	—	12,52 (12,27)		
96		76,58 (77,38)	7,57 (7,58)	—	15,08 (15,04)		
97	165 (rozklad)	58,92 (65,95)	6,64 (7,24)	15,61 (14,98)	12,56 (11,83)		
98		65,70 (66,52)	6,74 (6,44)	15,09 (15,10)	11,58 (11,93)		
99	168—175	53,56 (57,58)	6,15 (5,95)	25,16 (26,15)	11,13 (10,33)		
100		58,73 (61,74)	6,70 (6,47)	23,79 (22,78)	7,86 (9,00)		
101	67—69	50,65 (50,05)	4,90 (5,23)	19,39 (19,70)	11,63 (11,67)	13,54 (13,33)	
102		50,55 (49,21)	4,83 (4,40)	38,62 (38,74)	6,59 (7,65)		
103		47,67 (47,42)	5,98 (5,66)	15,39 (14,73)	5,87 (5,82)		24,39 I=(26,37)
104		46,60 (46,53)	4,20 (4,17)	18,34 (18,31)	14,37 (14,47)	17,00 (16,53)	

Analogickým způsobem se připraví rovněž sloučeniny z příkladů 105 — 118, shrnuté do níže uvedené tabulky.

Příklad 119

1-[2-Kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazolhydrochlorid

a) α -n-Butyl-2,4-dichlorbenzylkyanid

0,3 mol natriumhydridu ve formě 50% disperze v minerálním oleji se k odstranění minerálního oleje promyje 100 ml suchého n-hexanu, propláchne se suchým dusíkem a suspenduje se ve 250 ml čerstvě destilovaného tetrahydrofuranu. K této suspenzi natriumhydridu se při teplotě místnosti přikape roztok 55,8 g (0,3 mol) 2,4-dichlorbenzylkyanidu ve 100 ml tetrahydrofuranu. Po skončeném přidávání se teplota směsi udržuje ještě 0,5 hodiny na 30 °C, pak se přikape roztok n-butyljodidu, výsledná směs se přes noc míchá pod dusíkem při teplotě 40 °C, pak se vylije do 1 litru vody a extrahuje se třikrát vždy 200 ml etheru. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou, zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, nasyceným roztokem kyselého uhličitánu sodného a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 71 g surového hnědě zbarveného produktu, který se dále čistí vakuovou destilací. (105 — 107° Celsia/13,33 Pa). Získá se 61,7 g (85 %) žádaného produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

b) 2-Kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)-1-hexanol

K ledem chlazenému roztoku 5 g (0,02

mol) α -n-butyl-2,4-dichlorbenzylkyanidu ve 20 ml pyridinu, obsahujícímu suspenzi paraformaldehydu (2,4 g, 0,08 mol), se za míchání přidá 1 ml benzyltriethylamoniumhydroxidu. Směs se míchá pod dusíkem 16 hodin při teplotě místnosti, pak se vylije do 300 ml vody a extrahuje se etherem. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou, nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 5,6 g žádaného produktu ve formě hustého oleje. Produkt se identifikuje NMR spektroskopii.

c) 2-Kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)hexylmethansulfonát

K směsi 2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)-1-hexanolu (5,6 g, 0,02 mol) a 2,9 g (0,025 mol) methansulfonylchloridu ve 200 ml benzenu se při teplotě 10 °C přikape 2,8 g (0,027 mol) triethylaminu. Reakční směs se 30 minut míchá při teplotě místnosti a pak se dalších 30 minut zahřívá na parní lázni. Vyloučená sraženina se odfiltruje, filtrát se promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, vodou, nasyceným roztokem kyselého uhličitánu sodného a nasyceným roztokem chloridu sodného a vysuší se síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědla se získá 6,3 g žádaného produktu.

d) 1-[2-Kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazolhydrochlorid

Směs 100 g (0,29 mol) 2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)hexylmethansulfonátu, 100 g imidazolu (1,5 mol) a 5 ml N,N-dimethylformamidu se přes noc za míchání zahřívá na 135 °C. Reakční směs se vylije do vody a extrahuje se etherem. Spojené etherické ex-

trakty se vysuší síranem hořečnatým, sušící činidlo se odfiltruje a do etherického roztoku se uvádí suchý plynný chlorovodík. Odfiltrováním a vysušením vyloučené bílé sraženiny se získá 70,4 g (68 %) žádaného produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

Analogickým způsobem se připraví rovněž sloučeniny z příkladů 120 — 127, shrnuté do níže uvedené tabulky.

Příklad 128

Komplex 1-[2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)-hexyl]imidazolu s chloridem zinečnatým

K ethanolickému roztoku 3 g (0,01 mol) 1-[2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazolu se přidá roztok 0,63 g (0,01 mol) chloridu zinečnatého v 10 ml absolutního ethanolu. Vyloučená bílá sraženina se odfiltruje a po promytí ethanolem a vysušení poskytne 3,1 g žádaného produktu o bodu tání 196 — 193 °C, identifikovaného NMR spektroskopii.

Analogickým způsobem se připraví rovněž sloučeniny z příkladů 129 — 134, shrnuté do níže uvedené tabulky.

Příklad 135

1-[2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)decyl]-imidazolhydrochlorid

a) α -n-oktyl-2,4-dichlorbenzylkyanid

0,13 molu natriumhydridu ve formě 50% disperze v minerálním oleji se promyje 100 ml suchého n-hexanu k odstranění minerálního oleje, pak se propláchne suchým dusíkem a suspenduje se ve 250 ml čerstvě destilovaného tetrahydrofuranu. K získané suspenzi natriumhydridu se při teplotě místnosti přikape roztok 25 g (0,13 molu) 2,4-dichlorbenzylkyanidu ve 100 ml tetrahydrofuranu. Po skončeném přidávání se teplota směsi udržuje ještě 0,5 hodiny na 30 °C, pak se přidá 27 g (0,14 mol) n-oktylbromidu, reakční směs se přes noc míchá pod dusíkem při teplotě 40 °C, pak se vylije do 1 litru vody a extrahuje se třikrát vždy 200 ml etheru. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou, zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, nasyceným roztokem kyselého uhličitánu sodného a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří, čímž se získá 39,8 g (100 %) žádaného produktu.

b) 2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)-1-dekanol

K ledem chlazenému roztoku 40 g (0,14 molu) α -n-oktyl-2,4-dichlorbenzylkyanidu ve 250 ml pyridinu, obsahujícímu suspenzi paraformaldehydu (21 g, 0,7 molu), se za míchání přidá 1 ml benzyltriethylamoniumhydroxidu. Směs se 72 hodiny míchá pod

dusíkem při teplotě místnosti, pak se vylije do 2 litrů vody a extrahuje se etherem. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou, nasyceným roztokem chloridu sodného a vysuší se síranem hořečnatým. Po odpaření rozpouštědla se získá 40 g žádaného produktu ve formě hustého oleje.

c) 2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)decyl-methansulfonát

K směsi 40 g (0,12 molu) 2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)-1-dekanolu a 15,3 g (0,13 molu) methansulfonylchloridu ve 2 litrech benzenu se při teplotě 10 °C přikape 14,8 g (0,14 molu) triethylaminu. Reakční směs se nejprve 30 minut míchá při teplotě místnosti a pak se dalších 30 minut zahřívá na parní lázni. Vyloučená sraženina se odfiltruje, filtrát se promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, vodou, nasyceným roztokem kyselého uhličitánu sodného, nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 41,3 g žádaného produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

d) 1-[2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)decyl]-imidazolhydrochlorid

Směs 41,3 g (0,1 molu) 2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)decylmethansulfonátu, 27,7 gramu (0,4 molu) imidazolu a 1,5 ml N,N-dimethylformamidu se 24 hodiny zahřívá za míchání na 130 °C. Reakční směs se vylije do vody a extrahuje se etherem, spojené etherické extrakty se promyjí vodou, vysuší se síranem sodným a do etherického roztoku se uvede suchý plynný chlorovodík. Vyšrážený bílý produkt poskytne po odfiltrování a vysušení 11,7 g (28 %) žádaného produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

Příklad 131

1-[2-kyan-2-(4-chlorfenyl)propyl]imidazolhydrochlorid

a) 2-kyan-2-(4-chlorfenyl)-1-propanol

K ledem chlazenému roztoku 50 g (0,3 molu) obchodně dostupného α -methyl-4-chlorbenzylkyanidu v 500 ml pyridinu, obsahujícímu suspenzi paraformaldehydu (36 gramů, 1,2 molu), se za míchání přidá 1 ml benzyltriethylamoniumhydroxidu. Reakční směs se 72 hodiny míchá pod dusíkem při teplotě místnosti, pak se vylije do vody a extrahuje se etherem. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 58,4 g hustého olejovitého produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

b) 2-kyan-2-(4-chlorfenyl)propyl-methansulfonát

K směsi 68 g (0,3 molu) 2-kyan-2-(4-chlorfenyl)-1-propanolu a 37,5 g (0,33 molu) methansulfonylchloridu ve 2 litrech benzenu se při teplotě 10 °C přikape 36 g (0,36 molu) triethylaminu. Reakční směs se nejprve 30 minut míchá při teplotě místnosti a pak se dalších 30 minut zahřívá na parní lázni. Vyloučená sraženina se odfiltruje, filtrát se promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, vodou, nasyceným roztokem kyselého uhličitanu sodného a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 63 g žádaného produktu.

c) 1-[2-kyan-2-(4-chlorfenyl)propyl]-imidazolhydrochlorid

Směs 63 g (0,23 molu) 2-kyan-2-(4-chlorfenyl)propylmethansulfonátu, 62,6 g (0,9 molu) imidazolu a 3 ml N,N-dimethylformamidu se 24 hodiny zahřívá za míchání na 130 °C. Reakční směs se vylije do vody a extrahuje se etherem. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou, vysuší se síranem hořečnatým a do etherického roztoku se uvádí suchý plynný chlorovodík. Odfiltrováním a vysušením vyloučené bílé sraženiny se získá 38 g (58,6 %) žádaného produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

Příklad 132

1-[2-kyan-2-(2-chlorfenyl)-2-(4-chlorfenyl)-ethyl]imidazoliumnitrát

a) 2,4'-dichlorbenzhydrol

K 12,7 g (0,52 molu) hořčičkových hoblin ve 200 ml bezvodého etheru se přidá 10,0 g (0,052 molu) p-bromchlorbenzenu a směs se zahřeje k varu pod zpětným chladičem. Jakmile nastartuje Grignardova reakce, zahřívání se přeruší a k směsi se přidá dalších 80,0 g (0,47 molu) p-bromchlorbenzenu v 80 ml etheru takovou rychlostí, aby směs neustále vřela. Po skončeném přidávání se reakční směs 2 hodiny vaří pod zpětným chladičem, pak se k ní pozvolna přidá 73,4 gramu (0,52 molu) o-chlorbenzaldehydu, výsledná směs se 2 hodiny vaří pod zpětným chladičem, ochladí se, vylije se do vody s ledem, vzniklá směs se okyselí kyselinou chlorovodíkovou a organická fáze se oddělí. Vodná vrstva se extrahuje etherem a extrakt se přidá k organické fázi. Výsledný roztok se promyje vodou, vysuší se bezvodým síranem hořečnatým a zahustí se na mazlavý zbytek, který krystalizací z petrol-etheru poskytne 109,4 g (83 %) žádaného produktu o teplotě tání 68 až 70 °C.

b) 2,4'-dichlordifenylbromethan

K 109,4 g (0,432 molu) 2,4'-dichlorbenzhydrolu ve 125 ml benzenu se při teplotě 10 °C pomalu přidá 68,4 g (0,253 molu) bro-

midu fosforitého. Po skončeném přidávání se reakční směs ještě 2 hodiny míchá, načež se benzen odpaří za atmosférického tlaku až do teploty 115 °C (měřeno v reakční směsi). Odparek se ochladí, vylije se do vody s ledem, směs se 15 minut míchá, načež se organické materiály extrahují třikrát vždy 100 ml etheru. Extrakty se spojí, promyjí se roztokem chloridu sodného a po vysušení bezvodým síranem hořečnatým se zahustí. Získá se 116,5 g surového produktu, který destilací poskytne 97,2 g (69 %) čistého výsledného brommethanu o teplotě varu 140 až 145 °C/13,33 Pa.

c) 2,4'-dichlordifenylacetonitril

K 85,0 g (0,27 molu) shora připraveného brommethanderivátu se při teplotě 125 °C přidá 25,5 g (0,285 molu) bezvodého kyaniidu měďného. V důsledku probíhající exotermní reakce vystoupí teplota směsi na 140 °Celsia. Reakční směs se znovu ochladí na 125 °C, 1 hodinu se míchá při teplotě 125 °C, načež se další hodinu zahřívá na 150 °C. Výsledná směs se ochladí, rozmíchá se s 200 ml benzenu, nerozpustný pevný produkt se odfiltruje a filtrát se odpaří k suchu. Získá se 70,6 g surového produktu, který destilací poskytne 63,3 g (90 %) žádaného derivátu acetonitrilu o teplotě varu 140 až 144 °C/13,33 Pa.

d) 2-kyan-2-(2-chlorfenyl)-2-(4-chlorfenyl)-ethanol

K ledem chlazenému roztoku 20 g (0,08 molu) 2,4'-dichlordifenylacetonitrilu ve 100 mililitrech pyridinu, obsahujícímu suspenzi p-formaldehydu (9,2 g, 0,3 molu) se přidá 1 ml benzyltriethylamoniumhydroxidu. Reakční směs se 60 hodin míchá pod dusíkem při teplotě místnosti, pak se vylije do 1,5 litru vody a extrahuje se etherem. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 18 g hustého olejovitého produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

e) 2-kyan-2-(2-chlorfenyl)-2-(4-chlorfenyl)-ethylmethansulfonát

K směsi 18 g (0,06 molu) 2-kyan-2-(2-chlorfenyl)-2-(4-chlorfenyl)ethanolu a 7,8 gramu (0,07 molu) methansulfonylchloridu ve 200 ml benzenu se při teplotě 10 °C přikape 7,5 g (0,08 molu) triethylaminu. Reakční směs se míchá nejprve 30 minut při teplotě místnosti a pak se dalších 30 minut zahřívá na parní lázni. Vyloučená sraženina se odfiltruje, filtrát se promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, vodou, nasyceným roztokem kyselého uhličitanu sodného a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouš-

tědlo se odpaří. Získá se 22 g žádaného produktu o teplotě tání 124 až 127 °C, identifikovaného NMR spektroskopii.

f) 1-[2-kyan-2-(2-chlorfenyl)-2-(4-chlorfenyl)ethyl]imidazoliumnitrat

Směs 22 g (0,06 molu) 2-kyan-2-(2-chlorfenyl)-2-(4-chlorfenyl)ethylmethansulfonátu, 16,3 g (0,24 molu) imidazolu a 1 ml N,N-dimethylformamidu se 24 hodiny za míchání zahřívá na 150 °C. Reakční směs se vylije do vody a extrahuje se etherem, spojené etherické extrakty se promyjí vodou a vysuší se síranem hořečnatým. Do etherického roztoku se za intenzivního míchání vnese nadbytek koncentrované kyseliny dusičné, vyloučená sraženina se odfiltruje a po promytí etherem se vysuší. Získá se 10,8 gramu (44,4 %) žádaného produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

Analogickým postupem se připraví rovněž sloučeniny z příkladů 136–140, shrnuté do níže uvedené tabulky.

Příklad 141

1-[2-kyan-2-(2-pyridyl)-2-fenylethyl]-imidazol

a) 2-kyan-2-(2-pyridyl)-2-fenylethanol

K ledem chlazenému roztoku 50 g (0,26 molu) obchodně dostupného fenyl-2-pyridylacetonitrilu ve 350 ml pyridinu, obsahujícímu suspenzi paraformaldehydu (31 g, 1,0 mol), se přidá za míchání 1 ml benzyltriethylamoniumhydroxidu. Směs se 24 hodiny míchá pod dusíkem při teplotě místnosti, pak se vylije do vody a extrahuje se etherem. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 58 g hustého olejovitého produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

b) 2-kyan-2-(2-pyridyl)-2-fenylethylmethansulfonát

K směsi 25 g (0,1 molu) 2-kyan-2-(2-pyridyl)-2-fenylethanolu a 14 g (0,11 molu) methansulfonfylchloridu v 600 ml benzenu se při teplotě 10 °C přikape 13,5 g (0,12 molu) triethylaminu. Reakční směs se nejprve 30 minut míchá při teplotě místnosti a pak se ještě 30 minut zahřívá na parní lázni. Vyloučená sraženina se odfiltruje, filtrát se promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, vodou, nasyceným roztokem kyselého uhličitánu sodného a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 14,2 g žádaného produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

c) 1-[6-kyan-2,4-dichlorfenyl]decylimidazol

Směs 14,2 g (0,036 molu) 6-kyan-6-(2,4-dichlorfenyl)decylbromidu, 10 g (0,15 molu) imidazolu a 5 ml N,N-dimethylformamidu se 24 hodiny zahřívá na teplotu 120 °C. Reakční směs se vylije do vody a extrahuje se etherem. Spojené etherické extrakty se vysuší síranem hořečnatým, zfiltrují se a do etherického roztoku se uvádí suchý plynný chlorovodík tak dlouho, dokud se nepřestane tvořit olejovitá sraženina. Rozpouštědlo se oddekantuje, olejovitý zbytek se vyjme acetonem a neutralizuje se zředěným hydroxidem amonným. Vyčištěná volná báze se extrahuje etherem, extrakt se vysuší síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 6,5 g (47,8 %) žádaného produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

Analogickým způsobem se připraví rovněž produkty z příkladů 142–144, shrnuté do níže uvedené tabulky.

Příklad 145

1-[2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)-4-fenylbutyl]imidazoliumnitrat

a) α -fenethyl-2,4-dichlorbenzylkyanid

0,13 molu natriumhydridu ve formě 50% disperze v minerálním oleji se promytím 100 ml suchého N-hexanu zbaví minerálního oleje, pak se propláchne suchým dusíkem a suspenduje se ve 250 ml čerstvě destilovaného tetrahydrofuranu. K získané suspenzi natriumhydridu se při teplotě místnosti přikape roztok 25 g (0,13 molu) 2,4-dichlorbenzylkyanidu ve 100 ml tetrahydrofuranu. Po skončeném přidávání se teplota směsi udržuje ještě 0,5 hodiny na 30 °C, pak se přikape roztok 26 g (0,14 molu) fenethylbromidu, reakční směs se přes noc míchá pod dusíkem při teplotě 40 °C, pak se vylije do 1 litru vody a extrahuje se třikrát vždy 200 ml etheru. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou, zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, nasyceným roztokem kyselého uhličitánu sodného a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým, rozpouštědlo se odpaří a zbytek se podrobí destilaci. Získá se 26,6 g (70,5 %) žádaného produktu o teplotě varu 144 až 156 °C/4 Pa, identifikovaného NMR spektroskopii.

b) 2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)-4-fenyl-1-butanol

K ledem chlazenému roztoku 26,5 g (0,09 molu) α -fenethyl-2,4-dichlorbenzylkyanidu ve 200 ml pyridinu, obsahujícímu suspenzi paraformaldehydu (11 g, 0,35 molu), se přidá 1 ml benzyltriethylamoniumhydroxidu. Reakční směs se 24 hodiny míchá pod dusíkem při teplotě místnosti, pak se vylije do

1 litru vody a extrahuje se etherem. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 25,4 g hustého olejovitého produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

c) 2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)-4-fenylbutylmethansulfonát

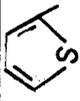
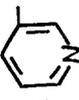
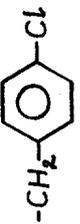
K směsi 25,4 g (0,08 molu) 2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)-4-fenyl-1-butanolu a 10 g (0,09 molu) methansulfonylchloridu v 1 litru benzenu se při teplotě 10 °C přikape 9,6 gramu (0,09 molu) triethylaminu. Reakční směs se nejprve 30 minut míchá při teplotě místnosti a pak se dalších 30 minut zahřívá na parní lázni. Vyloučená sraženina se odfiltruje, filtrát se promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, vodou, nasyceným roztokem kyselého uhličitanu sodného a nasyceným roztokem chloridu sodného, vysuší se síranem hořečnatým a rozpouštědlo se odpaří. Získá se 25,1 g žádaného produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

d) 1-[2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)-4-fenylbutyl]imidazoliumitrát

Směs 25 g (0,063 molu) 2-kyan-2-(2,4-dichlorfenyl)-4-fenylbutyl-methansulfonátu, 17 g (0,25 molu) imidazolu a 1 ml N,N-dimethylformamidu se 24 hodiny zahřívá za míchání na 150 °C. Reakční směs se vylije do vody a extrahuje se etherem. Spojené etherické extrakty se promyjí vodou, vysuší se síranem hořečnatým a do etherického roztoku se za intenzivního míchání vnese nadbytek koncentrované kyseliny dusičné. Vyloučená sraženina se odfiltruje a po promytí etherem a vysušení poskytne 17,5 g (64 %) žádaného produktu identifikovaného NMR spektroskopii.

Analogickým postupem se připraví rovněž sloučeniny z příkladů 146—162, shrnuté do níže uvedené tabulky.

V následující tabulce III je uveden přehled sloučenin připravených způsobem podle vynálezu, jejichž teploty tání a elementární analýzy jsou uvedeny v následující tabulce IV. Rozsah vynálezu se nijak neomezuje na sloučeniny uvedené v těchto tabulkách.

Příklad číslo	Z	R ²	R ⁵	R ⁴	a	b	[X] _c · M
126		C ₄ H ₉ n	H	H	0	0	—HNO ₃
127	Z =  2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ 4-ClC ₆ H ₄ 4-ClC ₆ H ₄ 4-ClC ₆ H ₄ 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₄ H ₉ n C ₄ H ₉ n C ₄ H ₉ n CH ₃ C ₆ H ₅ CH ₃ 2-ClC ₆ H ₄ 4-ClC ₆ H ₄ H C ₈ H ₁₇ n	H H H H H H H H H H H	H H H H H H H H H H H	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	— — —1/2ZnCl ₂ —HCl —HCl —HCl —HNO ₃ —HNO ₃ —HCl —HCl
128							
129							
130							
131							
132							
133							
134							
135							
136		2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	0	0	—
137		2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	0	0	—HCl
138		2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	0	0	—
139		2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	0	0	—HNO ₃
140		2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	0	0	—HNO ₃
141		2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	0	0	—
142		2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	0	0	—HNO ₃
143		2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	0	0	—HNO ₃
144		 —CH ₂ —	H	H	0	0	—
145		2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	0	0	—HNO ₃

Příklad číslo	Z	R ²	R ³	R ⁴	a	b	(X) _c · M
146	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃		H	H	0	0	—
147	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃		H	H	0	0	—HNO ₃
148	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	H	2(1)	0(1)	—HCl
149	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₄ H ₉ n	H	H	1	0	—
150	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₄ H ₉ n	H	H	2(1)	0(1)	—
151	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₄ H ₉ n	H	H	3(2)	0(1)	—
152	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₄ H ₉ n	H	H	4(2)	0(2)	—
153	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	C ₃ H ₇ m	H	0	0	—
154	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₄ H ₉ n	C ₆ H ₅	H	0	0	—
155	4-Cl ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	C ₆ H ₅	H	0	0	—
156	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₄ H ₉ n	H	H	0	0	4,5-Cl—
157	C ₆ H ₅	C ₄ H ₉ n	H	H	0	0	2-CH ₃ · HNO ₃
158	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₄ H ₉ n	H	H	0	0	—HClO ₄
159	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₄ H ₉ n	H	H	0	0	—(COOH) ₂
160	C ₆ H ₅	C ₄ H ₉ n	H	H	0	0	—(COOH) ₂
161	C ₆ H ₅	C ₄ H ₉ n	H	H	0	0	4-NO ₂ —
162	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	0	0	—

197264

197264

TABULKA IV

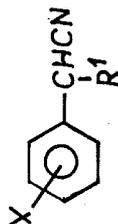
Příklad číslo	Teplota tání (°C)	C		H		Halogen		N		O		S		Kov (jiný prvek) vyp. nal.	
		vyp.	nal.	vyp.	nal.	vyp.	nal.	vyp.	nal.	vyp.	nal.	vyp.	nal.	vyp.	nal.
105	olej	75,86	73,66	7,56	7,50										
106	160 — 162	66,31	65,26	6,96	6,77	12,23	12,34	16,59	16,17						
107	125 — 127	61,80	62,10	6,71	6,73			14,50	14,47						
108	165 — 167	67,20	66,49	7,30	7,34	11,67	11,31	16,96	17,13	14,53	14,10				
109	165 — 168	67,20	64,44	7,30	7,31	11,67	11,38	13,83	13,54						
110	136 — 138	48,62	48,92	4,84	5,00	20,22	20,35	14,17	14,03	12,14	11,87				(F: 6,17/6,88)
111	172 — 174	62,43	61,84	6,22	6,36	11,51	11,58	13,65	13,63						
112	olej	63,54	63,02	5,65	5,38	17,74	18,87	13,08	11,86						
113	43 — 45	80,20	78,43	7,04	7,10			12,75	11,69						
114	212 — 214	69,44	66,05	8,16	8,31	10,25	10,10	12,15	11,51						
115	122 — 126	63,85	62,13	6,93	6,54	11,09	10,86	13,14	12,34	4,98	7,60				
116	113 — 115	57,40	54,09	5,72	5,86	10,59	10,94	16,73	15,96	9,56	13,00				
117	40 — 45	77,30	76,68	6,49	6,90			11,76	10,55	4,46	6,64				
118	83 — 85	59,63	59,42	5,31	5,16	22,00	21,94	13,04	12,96						
119	170 — 172	53,58	53,35	5,06	5,05	29,65	29,92	11,71	11,52						
120	141 — 143	49,88	49,55	4,17	4,63	18,41	18,75	14,54	14,34	12,46	12,71				
121	148 — 150	62,77	63,12	7,02	7,01			16,27	16,17	13,94	14,20				
122	olej	66,45	65,32	7,33	7,45			12,23	11,83	13,97	15,77				
123	210 — 212	61,17	60,40	6,04	5,92	10,62	10,39	12,58	13,44	9,58	10,18				
124	olej	79,17	77,76	6,98	7,20			13,85	13,23						
125	250 (rozklad)	70,24	67,40	4,59	4,82			13,65	12,55						
126	93 — 97	52,16	52,58	5,62	5,71	11,52	10,71	17,37	17,17	14,88	15,07	9,94	10,40	8,31	8,80
127	olej	70,83	68,32	7,13	6,98			20,02	20,63						
128	196 — 198	49,22	48,91	4,38	4,22	27,24	26,84	10,76	10,86						
129	223 — 225	69,79	68,54	5,21	5,11	11,44	12,40	13,56	13,27						
130	231 — 236	63,03	62,75	5,70	5,85	14,31	14,48	16,96	16,81						
131	212 — 214	55,31	54,74	4,64	4,58	25,11	25,45	14,88	15,35						
132	170 — 173	53,35	52,00	3,48	3,65	17,50	17,85	13,83	10,90	11,84	12,74				
133	192 — 194	53,35	53,51	3,48	3,76	17,50	17,28	13,83	13,21	11,84	12,27				

Příklad číslo	Teplota tání (°C)	C		H		Halogen		N		O		S		Kov (jiný prvek)	
		vyp.	nal.	vyp.	nal.	vyp.	nal.	vyp.	nal.	vyp.	nal.	vyp.	nal.	vyp.	nal.
134	157 — 159	47,63	45,58	3,33	3,95	35,15	33,37	13,89	12,99						
135	139 — 141	57,91	57,86	6,31	6,24	25,64	25,34	10,12	9,96						
136	137 — 139	62,07	62,31	5,50	5,59	20,36	20,24	12,07	12,12						
137	> 250	56,19	56,19	5,24	5,40	27,65	27,26	10,92	11,08						
138	55 — 57	62,44	61,61	4,95	5,01	20,48	20,23	12,14	11,99						
139	154 — 156	48,79	48,89	3,82	3,96	19,20	19,86	15,17	14,59	13,00	12,55				
140	149 — 152	49,06	47,59	3,29	3,21	19,31	19,23	15,26	15,40	13,07	13,41				
141	olej	74,43	72,36	5,14	5,14			20,42	20,11						
142	160 — 163	53,35	52,19	3,48	3,51	17,50	17,83	13,83	12,93	11,84	12,07				
143	183 — 184	54,43	54,43	3,84	3,77	16,91	17,07	13,36	13,07	11,44	11,41				
144	49 — 61	58,41	57,43	3,61	3,56			10,75	10,11						
145	153 — 156	55,44	55,62	4,19	4,21	16,36	17,46	12,93	12,32	11,08	10,15				
146	40 — 42	61,87	61,02	4,15	4,50	18,26	18,54	10,82	10,61						
147	168 — 171	58,86	58,99	3,86	3,98	15,10	14,97	11,93	11,17	10,22	10,75				
148	olej	57,16	55,85	4,45	4,48	24,10	23,50	14,28	13,65						
149	189 — 192	54,78	54,94	5,41	5,43	28,54	28,16	11,36	11,44						
150	olej	61,72	59,35	6,04	6,22	20,24	19,30	12,00	10,98						
151	olej	62,64	61,13	6,36	6,60	19,46	19,53	11,53	10,66						
152	olej	63,49	61,07	6,66	6,75	18,74	19,00	11,11	9,90						
153	134 — 137	58,46	58,31	4,91	4,82	23,01	23,01	13,63	13,33						
155	62 — 65	70,91	69,82	5,01	5,28	11,02	11,01	13,06	12,19						
156	olej	49,13	48,06	3,87	4,11	36,26	36,31	10,74	11,36						
157	121 — 123	61,80	61,40	6,71	6,78			16,96	17,04	14,53	14,37				
158	224 (rozklad)	45,60	45,58	4,27	4,33			9,96	10,00						
159	130 (rozklad)	52,43	51,46	4,65	4,50	17,20	16,54	10,19	9,98	15,52	17,93				
160	149 — 151	62,96	59,14	6,16	5,70			12,24	11,07	18,64	23,30				
161	127 — 128	64,41	64,28	6,08	5,90			18,78	18,65	10,73	10,97				
162	78 — 80	82,49	80,65	5,48	5,36			12,02	12,18						

[F: 4,89/5,28]

Některé aralkyl- a diarylalkylnitridy, používané jako výchozí látky při přípravě sloučenin podle vynálezu, jsou dostupné obchodně. V následující tabulce V jsou uvedeny některé reprezentativní aralkyl- a diarylalkylnitridy připravené metodami podle vynálezu, spolu se svými body tání nebo varu a elementárními analýzami.

TABULKA V



X	R ¹	Empirický vzorec	Teplota varu/Pa (teplota tání)	Vyp.	Nal.	Vyp.	Nal.	Vyp.	Nal.	Vyp.	Nal.	Vyp.	Nal.
2,4-Cl ₂	C ₄ H ₉ n	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₂ N	105 — 107/13,33	59,52	59,53	5,41	5,60	29,28	28,84	5,78	5,80		
H	C ₄ H ₉ n	C ₁₂ H ₁₅ N	75/4	83,19	83,43	8,73	8,90	—	—	8,08	8,30		
2,6-Cl ₂	C ₄ H ₉ n	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₂ N	164 — 184/4	59,52	59,88	5,41	5,73	29,28	29,35	5,78	5,65		
2,4-Cl ₂	C ₆ H ₄	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ N	147 — 165/4	64,15	64,04	3,46	3,53	27,05	26,86	5,34	4,85		
2,4-Cl ₂	COx C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₉ Cl ₂ NO ₂	107 — 115/6,66	51,19	51,68	3,51	3,72	27,47	27,21	5,43	5,41	12,40	12,44
2,4-Cl ₂	COCH ₃	C ₁₀ H ₇ Cl ₂ NO	(130 — 131°)	52,66	52,73	3,09	3,00	31,09	30,96	6,14	6,14	7,01	7,30
4-Cl	4-ClC ₆ H ₄	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ N	(80 — 83°)	64,15	63,65	3,46	3,41	27,05	27,26	5,34	5,03		
2,4-CH ₃	C ₄ H ₉ n	C ₁₄ H ₁₉ N	100 — 104/6,66	83,53	83,20	9,51	9,80			6,96	7,22		
2-CH ₃	C ₄ H ₉ n	C ₁₅ H ₁₇ N	69 — 78/6,66	83,37	83,42	9,15	9,08			7,48	7,70		

Komplexy shora uvedených imidazolů se solemi kovů je možno připravit tak, že se stechiometrické množství soli kovu, rozpouštěně ve vhodném rozpouštědle, přikape za míchání k roztoku 1-substituovaného aralkylimidazolu v podobném vhodném rozpouštědle. Reakční směs se krátkou dobu míchá a pak se rozpouštědlo odpaří za sníženého tlaku, čímž se získá příslušný komplex 1-substituovaného aralkylimidazolu s kovovou solí. Identifikace a stanovení čistoty produktu se provádí pomocí elementární analýzy.

Komplexy se solemi kovů lze rovněž připravit tak, že se stechiometrická množství (nebo nadbytek) soli kovu a 1-substituovaného aralkylimidazolu smísí v potřebném množství rozpouštědla, obsahujícího vhodné pomocné látky, těsně před postříkem rostlin. Pomocnými látkami, které mohou být přítomny v takovýchto prostředcích připravovaných těsně před použitím, jsou například detergenty, emulgátory, smáčedla, látky usnadňující distribuci, dispergátory, pojidla, adheziva a podobné látky používané při aplikacích agrochemikálií.

Mezi rozpouštědla použitelná při těchto postupech náleží všechna polární rozpouštědla, jako jsou například voda, methanol, ethanol, isopropanol nebo ethylenglykol, a všechna aprotická dipolární rozpouštědla, jako například dimethylsulfoxid, acetonitril, dimethylformamid, nitromethan nebo aceton.

Kationty kovových solí použitelných při těchto postupech mohou být vybrány ze skupiny zahrnující kationty vápníku, hořčíku, manganu, mědi, niklu, zinku, železa, kobaltu, cínu, kadmia, rtuti, chromu, olova, barya apod.

Jako anionty vyrovnávající náboj kationtu v těchto kovových solích je možno použít libovolné vhodné anionty, jako například aniont chloridový, bromidový, jodidový, sulfátový, bisulfátový, fosfátový, nitrátový, chloristanový, uhličitanový, bikarbonátový, hydrosulfidový, hydroxidový, acetátový, oxalátový, jablečnanový, citrátový apod.

Bylo rovněž zjištěno, že namísto solí kovů je možno k stejnému účelu a se stejným výsledkem použít i libovolné fungicidy obsahující kovy. Mezi typické fungicidy s obsahem kovu, použitelné k těmto účelům, náleží

a) dithiokarbamáty a jejich deriváty, jako dimethyldithiokarbamát železitý (ferbam), dimethyldithiokarbamát zinečnatý (ziram) ethylen-bis-dithiokarbamát manganatý (maneb) a jeho koordinační produkt se zinečnatým iontem (manzoceb) a ethylen-bis-dithiokarbamát zinečnatý (zineb);

b) fungicidy na bázi mědi, jako kysličník mědný, naftenát mědnatý a bordóská jiča;

c) různé fungicidy, jako fenymerkuriacetát, N-ethylmerkuri-1,2,3,6-tetrahydro-3,6-endomethano-3,4,5,6,7,7-hexachlorftalimid, fenymerkuri-monoethanolamoniumlaktát,

sloučeniny s obsahem niklu a kyanamid vápenatý.

Sloučeniny podle vynálezu a jejich komplexy se solemi kovů mají vynikající účinnost jako systemické protektivní nebo/a kurativní fungicidy a vykazují vysoké účinky proti určitým fytopatogenním houbám. Některé z těchto látek jsou zvláště účinné proti plísni šedé (*Botrytis cinerea*) na bobech a fazolích, chorobě vyvolávané houbou *Piricularia oryzae* na rýži, plísni bramborové (*Phytophthora infestans*) na mladých rostlinách rajčat, padlí rdesnovému (*Erysiphe polygoni*) na rostlinách fazolu, hnědé skvrnitosti ječmene (*Helminthosporium teres*) na ječmeni, peronospoře révy vinné (*Plasmopara viticola*) na mladých rostlinách révy vinné, hnití citrusových plodů způsobenému houbou *Penicillium digitatum*, strupovitostí jabloní (*Venturia inaequalis*) na jabloňových semenáčcích, padlí travnímu (*Erysiphe graminis*) na pšenici, černání obilek pšenice vyvolávanému houbou *Alternaria tenuis*, černé hnilobě vinné révy (*Guignardia bidwellii*) na mladých rostlinách vinné révy, padlí řepnému (*Erysiphe cichoracearum*) na okurkách a proti organismu odpovědnému za tvorbu aflatoxinu (*Aspergillus flavus*).

Kurativní fungicidní vlastnosti sloučenin podle vynálezu jsou jedinečné v tom, že zmíněné sloučeniny hubí houbu *Helminthosporium teres* v infikovaných rostlinných tkáních. Tuto vlastnost nemá žádný ze známých fungicidů běžně používaných k potírání chorob vyvolaných houbami druhu *Helminthosporium*. Jedinečné jsou rovněž systemické vlastnosti popisovaných sloučenin, protože látky podle vynálezu se mohou v rostlinné tkáni pohybovat jak akropetálně (směrem k vegetačnímu vrcholu), tak basipetálně (směrem ke kořenům).

Popisované sloučeniny ve formě volných bází je možno použít k potírání houby *Helminthosporium oryzae* (hnědí skvrnitost rýže) přenosné semenem, což je vlastnost, která nebyla zjištěna u žádných jiných fungicidů s výjimkou organických sloučenin rtuti.

Sloučeniny podle vynálezu ve formě volných bází vykazují jak u jednoděložných, tak i u dvouděložných rostlin vlastnosti regulátorů růstu, přičemž nejvýraznější účinek spočívá v brzdění růstu rostlin. V některých, případech, zejména u dvojděložných rostlin, mohou být tyto vlastnosti regulátorů růstu považovány za nepříznivé a v takovýchto případech je možno regulační vlastnosti na růst rostlin a fyto toxicitu potlačit převedením derivátů imidazolu na komplexy s prvky vybranými ze skupin IIA, IVA, VA, IB, IIB, VIB, VIIB a VIII periodické soustavy prvků.

Předběžné hodnocení fungicidní účinnosti sloučenin podle vynálezu se provádí tak, že se příslušná sloučenina upraví na prostředek o koncentraci 300 ppm účinné látky a

tímto prostředkem se do stékání postřikají rostliny, přičemž se používá cca 1000 litrů postřiku na hektar.

Obecný postup testování fungicidní účinnosti se pak provádí tak, že se rostliny pěstované v miskách v příslušném růstovém stadiu, kdy je možno hodnotit jejich onemocnění houbovými chorobami, postřikají na pohyblivém pásu testovaným preparátem a nechají se oschnout. Ošetřené rostliny se pak inokulují sporama hub a podrobí se inkubaci až do vyvinutí choroby, načež se zjistí nebo vypočte potlačení choroby. Po-

tlačení choroby v procentech se vyjadřuje za pomoci stupnice A — E, kde mají jednotlivé hodnoty následující významy:

- A = 97—100% potlačení choroby,
 B = 90—96% potlačení choroby,
 C = 70—89% potlačení choroby,
 D = 50—69% potlačení choroby,
 E = neúčinná dávka nebo preparát (nižší než 50% potlačení choroby).

Potlačení choroby v % se vypočítává z následujícího vztahu:

$$\text{potlačení choroby v \%} = \frac{\text{rozsah choroby na neošetřených rostlinách} - \text{rozsah choroby na ošetřených rostlinách}}{\text{rozsah choroby na neošetřených rostlinách}} \times 100$$

V následující tabulce VI jsou uvedeny výsledky shora popsaných testů fungicidní účinnosti některých sloučenin podle vynálezu a jejich solí, aplikovaných v koncentraci 300 ppm. Houby používané k těmto testům jsou v tabulce označovány symboly s následujícími významy:

HT = *Helminthosporium teres* (hnědá skvrnitost ječmene),

- BC = *Botrytis cinerea* (plíseň šedá),
 EP = *Erysiphe polygoni* (padlí rdesnové),
 PV = *Plasmopara viticola* (peronospora révy vinné),
 PI = *Phytophthora infestans* (plíseň bramborová),
 PO = *Piricularia oryzae*,
 PG = *Puccinia graminis* f. sp. *tritici* (rez travní),
 PR = *Puccinia recondita* (rez pšeničná).

TABULKA VI

sloučenina z příkladu číslo	HT	BC	EP	PV	PI	PO	PG	PR
1	A	B	A	B	E	B	—	A
2	A	B	A	A	B	A	—	A
3	A	A	A	A	B	B	—	A
4	E	B	A	A	A	B	—	A
5	A	C	A	A	B	E	—	A
6	A	A	A	B	B	E	—	A
7	A	A	A	A	A	A	—	A
8	A	A	A	A	B	B	—	A
9	A	A	A	A	A	A	—	A
10	A	A	A	A	B	A	—	A
11	E	E	A	B	B	B	—	A
12	A	E	A	E	B	A	—	A
13	E	E	A	—	E	E	—	E
14	A	E	A	B	A	—	—	E
15	A	E	A	B	E	B	—	C
16	A	E	E	E	C	A	—	C
17	A	E	A	B	A	E	—	B
18	A	E	A	A	A	E	—	A
19	E	E	A	B	B	B	—	A
20	A	E	A	B	A	E	—	A
21	A	B	A	B	B	B	—	A
22	A	E	A	A	A	B	—	A
23	E	E	E	E	E	—	E	—
24	A	C	A	C	E	—	C	—
25	A	C	A	E	E	—	E	—
26	E	C	A	E	E	—	E	—
27	—	E	E	E	—	—	E	—
28	—	E	A	E	B	—	B	—
29	A	C	A	C	E	—	C	—
30	E	E	B	C	E	A	A	—
31	E	C	A	E	E	—	E	—
32	B	A	A	E	E	—	C	—

sloučenina z příkladu číslo	HT	BC	EP	PV	PI	PO	PG	PR
33	E	C	A	C	B	—	E	—
34	E	C	A	C	E	—	B	—
35	A	E	A	C	E	—	E	—
36	E	E	A	E	E	—	E	—
37								
38	A	E	A	B	A	—	B	—
39								
40	A	E	A	E	E	—	E	—
41	E	C	A	E	—	—	E	—
42	E	E	A	C	A	—	C	—
43	E	C	A	C	E	—	E	—
44	E	E	A	B	E	—	E	—
45	E	E	A	E	E	A	E	—
46	A	E	A	A	E	—	C	—
47	A	C	E	E	E	—	C	—
48	A	C	A	A	E	A	A	—
49	E	B	E	C	E	—	B	—
50	A	B	A	B	E	—	A	—
51	B	A	A	B	B	—	B	—
52	A	A	A	B	E	A	A	—
53	E	E	A	E	E	E	C	—
54	E	E	A	E	E	—	E	—
55	E	E	A	E	E	—	E	—
56	A	E	A	E	E	—	E	—
57	E	C	A	E	E	—	E	—
58	A	A	E	E	E	C	E	—
59	A	E	A	E	E	B	B	—
60	E	C	A	E	E	B	E	—
61	E	C	A	E	E	—	E	—
62	A	C	A	E	C	—	C	—
63	E	B	E	C	—	—	C	—
64	A	E	A	E	E	—	C	—
65	A	E	A	E	A	B	E	—
66	B	C	A	A	A	A	—	C
67	A	D	A	A	B	A	—	A
68	A	E	B	A	B	E	—	C
69	A	A	A	B	A	A	—	A
70	A	E	E	B	B	B	—	E
71	A	E	A	A	B	A	—	A
72	E	B	A	E	E	B	—	A
73	A	B	B	E	B	B	—	A
74	A	A	A	A	A	E	—	A
75	A	A	A	A	A	A	—	B
76	E	E	A	B	B	B	—	E
77	E	E	A	C	E	—	E	—
78	A	A	A	E	B	B	—	A
79	E	B	A	B	—	B	—	A
80	A	E	A	B	C	B	—	A
81	E	E	A	E	E	E	—	E
82	A	C	A	A	C	E	—	E
83	A	C	A	A	B	E	—	B
84	A	E	A	E	E	E	—	B
85	E	C	A	E	E	A	—	A
86	A	C	A	E	E	B	—	A
87	A	C	E	E	E	B	—	A
88	E	E	A	E	E	B	—	A
89	E	C	A	B	B	B	—	A
90	E	B	A	B	B	B	—	A
91	A	B	A	B	B	B	—	A
92	E	E	A	E	B	B	—	E
93	A	E	A	E	B	B	—	A
94	A	E	A	E	E	—	—	A
95	E	E	A	E	E	—	—	A
96	E	E	E	E	E	E	—	E
97	E	E	E	E	E	B	—	E

sloučenina z příkladu číslo	61					62			
	HT	BC	EP	PV	PI	PO	PG	PR	
98	E	E	E	E	E	B	—	E	
99	A	E	A	E	—	E	—	A	
100	E	E	E	E	B	B	—	E	
101	E	E	A	C	E	A	A	—	
102	E	E	A	C	E	A	A	—	
103	E	A	A	B	B	—	E	—	
104	E	E	B	B	E	A	A	—	

Arylkyanalkyl- a diarylkyanalkylimidazoly podle vynálezu jsou zvláště účinné proti fytopatogenním houbám, jako jsou plíseň šedá (*Botrytis cinerea*) na bobu obecném (*Vicia faba*), padlí rdesnové (*Erysiphe polygoni*) na bobu obecném (*Vicia faba* var. Dwarf. Hort.), plíseň bramborová (*Phytophthora infestans*) na mladých rostlinách rajčete, *Piricularia oryzae* na rýži, peronospora révy vinné (*Plasmopara viticola*) na mladých rostlinách vinné révy, hnědá skvrnitost ječmene (*Helminthosporium teres*) na ječmeni, rez pšeničná (*Puccinia recondita*) na pšenici a rez travní (*Puccinia graminis* f. sp. *tritici*) na pšenici.

K hodnocení fungicidní účinnosti dalších sloučenin podle vynálezu, jejich adičních solí s kyselinami a komplexů se solemi kovů se provádějí následující testy:

K hodnocení účinnosti proti plísní šedé (*Botrytis cinerea*) se rostliny bobu obecného 24 hodiny před chemickým ošetřením sestříhnou na výšku cca 10 — 13 cm. Testovaný preparát se aplikuje postřikem až do stékání a po provedeném postřiku se rostliny nechají oschnout. Ošetřené rostliny se inokulují sporami *Botrytis cinerea* a dále se inkubují 66 hodin ve vlhkém prostředí při teplotě 24 — 30 °C. Za 66 — 68 hodin po inokulaci se vyhodnotí rozsah choroby na rostlinách.

Při stanovení fungicidní účinnosti proti padlí rdesnovému (*Erysiphe polygoni*) se postupuje tak, že se 24 hodiny před chemickým ošetřením protrhají rostliny bobu obecného (var. Dwarf Hort.), pěstované v miskách, tak, aby v každé misce zůstaly pouze dvě rostliny. Houba *Erysiphe polygoni* se kultivuje na listech bobu obecného za skleníkových podmínek po dobu 20 — 21 dnů. Spory se izolují tak, že se listy bobu obecného, zamořené padlím, odříznou, vloží se do skleněné nádoby o objemu cca 1 litr a do nádoby se pak nalije deionizovaná voda, obsahující 0,05 ml povrchově aktivního činidla Tween 80 v 500 ml vody. Spory se s povrchu listů uvolní protřepáním nádoby, získaná suspenze se k odstranění zbytků rostlinného materiálu zfiltruje přes hladkou reznou bavlněnou tkaninu a zředí se na obsah 2 — 2,5 × 10⁴ spor/ml. Ošetřené rostliny bobu obecného se inokulují tak, že se jejich listy a stonky postříkují shora připravenou suspenzí tak dlouho, až se na rostlinách vytvoří viditelný film. Inokulované rostliny se pak dále u-

chovávají ve skleníku. Za 8 — 10 dnů po inokulaci se pak vyhodnotí a porovná rozsah choroby. Typickými symptomy padlí na rostlinách bobu obecného jsou kruhové bílé matné povlaky na povrchu listů.

Při hodnocení fungicidní účinnosti proti plísní bramborové (*Phytophthora infestans*) se postupuje tak, že se mladé rostliny rajčete postříkají až do stékání suspenzí vždy příslušné testované sloučeniny o dané koncentraci. Postříkané rostliny se nechají oschnout a pak se inokulují suspenzí spor houby *Phytophthora infestans*. Rostliny se k inkubaci udržují asi 40 hodin ve vlhké komoře při 100% relativní vlhkosti vzduchu a při teplotě 15 — 17 °C, pak se přenesou do skleníku a po 5 — 6 dnech se vyhodnotí a porovná stav choroby.

Při hodnocení fungicidní účinnosti proti *Piricularia oryzae* se postupuje tak, že se 24 hodiny před chemickým ošetřením rostliny rýže sestříhnou na výšku cca 13 cm. Testovaný preparát se aplikuje postřikem až do stékání, ošetřené rostliny se nechají oschnout, pak se inokulují houbou *Piricularia oryzae*, 24 hodiny se inkubují ve vlhké komoře při teplotě 24 — 30 °C, potom se přenesou do skleníku a po 7 — 8 dnech po inokulaci se zjistí rozsah choroby.

Při hodnocení fungicidní účinnosti proti peronospoře révy vinné se postupuje tak, že se mladé rostliny révy vinné postříkají až do stékání suspenzí vždy příslušné testované sloučeniny o dané koncentraci. Ošetřené rostliny se nechají oschnout, inokulují se suspenzí spor houby *Plasmopara viticola*, 48 hodin se k inkubaci udržují při teplotě 18 — 21 °C ve vlhké komoře, pak se nechají 4 dny na světle, načež se na 24 hodiny znovu přemístí do vlhké komory s teplotou 18 — 21 °C. Po této době se vyhodnotí růst houby.

Při hodnocení fungicidní účinnosti proti hnědé skvrnitosti ječmene (*Helminthosporium teres*) se postupuje tak, že se 24 hodiny před chemickým ošetřením sestříhnou rostliny ječmene na výšku cca 6 cm. Testovaný preparát se aplikuje postřikem až do stékání. Ošetřené rostliny se nechají oschnout, inokulují se *Helminthosporium teres*, k inkubaci se 24 hodiny udržují ve vlhké komoře s teplotou 24 — 27 °C, načež se přemístí do skleníku s teplotou 21 — 24 °C. Po 6 — 7 dnech se pak zjišťuje potlačení choroby.

Dalším testem používaným k hodnocení

širokého spektra účinnosti fungicidních prostředků podle vynálezu je testování jejich účinku proti rzi pšeničné (*Puccinia recondita*). Při tomto testu se postupuje tak, že se před aplikací testovaného preparátu rostliny pšenice sestříhnou na výšku cca 6 cm, aby porost měl rovnoměrnou výšku a snadno mohlo dojít k inokulaci. Rostliny se postříkají testovaným preparátem až do stékání, nechají se oschnout, inokulují do *Puccinia recondita*, k inkubaci se 24 hodiny udržují ve vlhké komoře při teplotě 21 až 24 °C a pak se přemístí do skleníku s teplotou 21 — 24 °C. Po 6 — 8 dnech se zjistí rozsah choroby, která se projevuje přítomností kupek rzi na povrchu listů.

Při testu účinnosti na rez travní (*Puccinia graminis* f. sp. *tritici*) se postupuje tak, že se 24 hodiny před chemickým ošetřením sedmidenní rostliny pšenice (var. Monon) sestříhnou na výšku cca 6 cm. Testovaný preparát se aplikuje postříkem až do stékání, rostliny se nechají oschnout a pak se inokulují postříkem (do stékání) suspenzí obsahující minimálně $2,5 \times 10^5$ spor/ml shora uvedené houby. Po inokulaci se rostliny přemístí do vlhkého prostředí o teplotě cca 20 °C a teplota se reguluje tak, aby nepřestoupila 29 °C. Po 2 týdnech se vyhodnotí a porovná rozsah choroby. Onemocnění padlím travním se projevuje přítomností nepravidelných kupek cihlově červených spor na listech a stéblech rostlin pšenice.

Výsledky shora popsaných testů, prováděných s arylkyanalkyl- a diarylkyanalkylimidazoly podle vynálezu, s jejich adičními solemi s kyselinami a komplexy se solemi kovů, jsou shrnuty do následující tabulky VII. Pokusné houby jsou v tabulce označovány symboly s následujícím významem:

BC = *Botrytis cinerea* (plíseň šedá),
 EP = *Erysiphe polygoni* (padlí rdesnové),
 PI = *Phytophthora infestans* (plíseň bramborová),
 PO = *Piricularia oryzae*,
 PV = *Plasmopara viticola* (peronospora révy vinné),
 HT = *Helminthosporium teres* (hnědá skvrnitost ječmene),
 PR = *Puccinia recondita* (rez pšeničná),
 PG = *Puccinia graminis* f. sp. *tritici* (rez travní).

Výsledky fungicidní účinnosti jsou udávány za pomoci stupnice A — E, kde mají jednotlivé hodnoty následující významy:

A = 90—100% potlačení choroby,
 B = 90—96% potlačení choroby,
 C = 70—89% potlačení choroby,
 D = 50—69% potlačení choroby,
 E = potlačení choroby nižší než 50%.

TABULKA VII

Potlačení choroby při aplikaci preparátu s obsahem 300 ppm účinné látky

sloučenina z příkladu číslo	HT	BC	EP	PV	PO	PI	PR	PG
105	A	C	A	E	E	E	A	B
106	E	E	A	B	B	E	A	
107	A	B	A	B	A	E	A	
108	A	E	A	B		B	A	
109	A	D	A	B	E	B	A	
110	E	C	A	E		E		A
111	E	E	A	E		E		A
112	E	C	E	E		E		E
113	A	B	A	E		E		A
114	E	C	A	E		E		A
115		E	A	B	E	E	E	
116	A	E	A	E	E	C	A	
117		A	A	E		E		E
118	A	B	A	B	E	E	A	
119	A	B	A	B	A	B	C	
120	A	E	A	B	A	E	E	
121	A	E	A	B	B	E	A	
122	E	C	E	E	E	E		E
123	E	C	A	E		E		C
124	E	B	A	E		E		C
125	E	E	E	C	B	A		B
126	A	C	A	E		E		E
127	E	E	A	E		E		E
128	A	A	A	B	E	E	A	
129	A	E	E	E	B	E	E	
130	A	A	A	E	B	B	E	

sloučenina z příkladu číslo	65				66			
	HT	BC	EP	PV	PO	PI	PR	PG
131	A	E	A	B	B	E	E	
132	E	E	A	B	B	E	C	
133	A	C	A	B	A	E	E	
134	E	E	E	E	B	E	E	
135	C	A	A	E	B	E	B	
136	E	A	E	E		B		B
137	A	A	A	E		B		B
138	A	E	A	C	A	E		A
139	B	B	A	E		E		E
140	C	E	A	E	B	E		E
141	A	E	A	E	E	E	E	
142	A	E	E	B	B	A	E	
143	E	C	A	A	B	B	A	
144	B	B	A	A		E		C
145	A	A	A	B	B	B	A	
146	E	A	A	C		B		B
147	E	B	A	C		E		E
148	E	E	A	B		B	E	
149	E	E	E	E	A	E		E
150	E	E	E	B	B	E	C	
151	E	E	E	B	B	E	E	
152	E	E	E	B	B	E	E	
153	E	E	A	A	E	E		E
154	C	E	A	C		C		C
155	C	B	A	C		E		A
156	E	E	E	E	A	E		E
157	E	E	E	E	E	E		E
158	A	B	A	A	A	E	A	
159	A	A	A	B	A	B	B	
160	A	B	A	A	A	E	B	
161	E	E	E	E	E	E	E	

Jako standardní srovnávací preparáty je možno uvést komerční prostředek triadimefon [1-(4-chlorfenoxi)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon], který představuje systemický fungicid s protektivním a kurativním účinkem. V koncentraci 2,5 až 6,2 g/100 l potírá tento prostředek různé druhy rzi a padlí napadajících zeleninu, obiloviny, kávovník, peckoviny, vinnou révu a okrasné rostliny. Akutní toxicita pro krysy (LD₅₀) této látky činí 568 mg/kg.

Dalším srovnávacím preparátem je komerční prostředek triamophos [5-amino-3-fenyl-1,2,4-triazol-1-yl-N,N,N',N'-tetramethylfosfondiamid], který představuje fungicid pro potírání padlí, vykazující určitou systemickou účinnost. K potírání padlí jabloňového se tento preparát aplikuje v koncentraci 25 g/100 l. Zmíněný preparát je poměrně značně toxický, protože jako akutní toxicita pro krysy při orálním podání (hodnota LD₅₀) činí 20 mg/kg.

Naproti tomu sloučeniny podle vynálezu kromě své vysoké účinnosti a širokého spektra účinku jsou při použití velmi bezpečné, protože například sloučenina z příkladu 1 má hodnotu LD₅₀ při orálním podání krysám (akutní toxicita 1250 mg/kg a sloučenina z příkladu č. 106 má tuto hodnotu dokonce ještě vyšší a to 1590 mg/kg.

Aralkylimidazoly a jejich komplexy se solemi kovů podle vynálezu jsou užitečné jako fungicidy pro použití v zemědělství a jako takové je lze aplikovat různým způsobem, jako na osivo, na půdu nebo na listy rostlin. K těmto účelům je možno zmíněné sloučeniny používat tak, jak byly připraveny v technickém nebo čistém stavu, dále ve formě roztoků nebo fungicidních prostředků. Sloučeniny podle vynálezu se obvykle kombinují s nosičem nebo se upravují na příslušné prostředky umožňující jejich následující aplikaci jako fungicidů. Tak například je možno tyto aralkylimidazoly nebo jejich komplexy se solemi kovů upravovat na smáčitelné prášky, emulgovatelné koncentráty, popraše, granuláty, aerosolové preparáty nebo na tekuté emulzní koncentráty. V těchto prostředcích jsou sloučeniny podle vynálezu obsaženy spolu s pevným nebo kapalným nosičem, a popřípadě s vhodnými povrchově aktivními činidly.

Je obvykle žádoucí, zejména v případě prostředků aplikovaných postřikem na list, aby tyto prostředky obsahovaly pomocné látky, jako smáčedla, látky usnadňující distribuci, dispergátory, pojidla, adhezíva apod., v soulase s praxí v daném oboru. Takovéto běžně používané pomocné látky jsou popsány například v publikaci „Detergents

and Emulsifiers Annual“, John W. McCutcheon, Inc.

Obecně je možno sloučeniny podle vynálezu rozpustit v určitých rozpouštědlech, jako v acetonu, methanolu, ethanolu, dimethylformamidu, pyridinu nebo dimethylsulfoxidu, a získané roztoky zředit vodou. Koncentrace účinné látky v roztoku se může pohybovat od 1 % do 90 %, s výhodou od 5 do 50 %.

Pro přípravu emulgovatelných koncentrátů je možno sloučeninu podle vynálezu rozpustit ve vhodném organickém rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel, spolu s emulgátorem umožňujícím dispergování fungicidu ve vodě. Koncentrace účinné látky v emulgovatelných koncentrátech se obvykle pohybuje od 10 do 90 % a v tekutých emulzních koncentrátech může být i 75 %.

Smáčitelné prášky vhodné pro postřikovou aplikaci je možno připravit tak, že se sloučenina podle vynálezu smísí s jemně rozmělněnou pevnou látkou, jako s některou z látek vybraných ze skupiny zahrnující hlínky, anorganické křemičitany a uhličitany a různé modifikace kysličníku křemičitého, a do směsi se přidají smáčedla, pojidla nebo/a dispergátory. Koncentrace účinných látek v takovýchto prostředcích se obvykle pohybují v rozmezí od 20 do 98 %, s výhodou od 40 do 75 %. Typický smáčitelný prášek se vyrobí tak, že se smísí 50 dílů 1-[β -(2,4-dichlorfenyl)hexyl]imidazolu, 45 dílů syntetického sráženého hydratovaného kysličníku křemičitého a 5 dílů lignosulfonátu sodného. V jiném z těchto prostředků se namísto shora popsaného kysličníku křemičitého použije hlínka kaolinového typu a v dalším z takovýchto preparátů se 25 % shora popsaného kysličníku křemičitého nahradí syntetickým hlinitokřemičitanem sodným.

Popraše se připravují smíšením aralkylimidazolu nebo jeho komplexní sloučeniny se solí kovů s jemně rozmělněnými inertními pevnými látkami organického nebo anorganického původu. Jako materiály vhodné k tomuto účelu je možno uvést rostlinné moučky, různé modifikace kysličníku křemičitého, křemičitany, uhličitany a hlínky. Jedna z vhodných metod přípravy popraše spočívá ve zředění smáčitelného prášku jemně rozmělněným nosičem. Popraše ve formě koncentrátů se obecně vyrábějí tak, aby obsahovaly 20 až 80 % účinné složky a k aplikaci se ředí na koncentraci 1 až 10 procent.

Aralkylimidazoly nebo jejich komplexy se solemi kovů je možno jako fungicidy aplikovat běžně používanými metodami, jako jsou obvyklé vysokoobjemové a nízkoobjemové tlakové postřiky, postřiky prováděné za pomoci dmychadel, rozstřikovávání a rozprašování z letadel. Ředění aplikovaného prostředku a aplikované dávky závisejí na typu použitého zařízení, na způsobu aplikace a na potíraných chorobách, výhodná

účinná dávka se však pohybuje obvykle zhruba od 0,11 do 55 kg účinné látky na hektar.

Při ochraně osiva se množství účinné látky nanášené na osivu obvykle pohybuje zhruba od 0,06 g do 12,5 g na 1 kg osiva. Jako půdní fungicid je možno účinnou látku podle vynálezu zapracovávat do půdy nebo aplikovat na povrch půdy obvykle v dávce 0,11 až 55 kg na hektar. Jako listový fungicid se účinná látka obvykle aplikuje na vzrostlé rostliny v dávce 0,27 až 11 kg/ha.

Mezi fungicidy, které je možno kombinovat s fungicidně účinnými látkami podle vynálezu, náleží:

a) dithiokarbamáty a jejich deriváty, jako dimethyldithiokarbamát železitý (ferbam), dimethyldithiokarbamát zinečnatý (ziram), ethylen-bis-dithiokarbamát manganatý (maneb) a jeho koordinační produkt se zinečnatým iontem (zineb), propylen-bis-dithiokarbamát zinečnatý (propineb), methyldithiokarbamát sodný (metham), tetramethylthiuramdisulfid (thiram) a 3,5-dimethyl-1,3,5-2H-tetrahydrothiadiazin-2-thion (dazomet);

b) deriváty nitrofenolu, jako dinitro-(1-methylheptyl)fenylkrotonát (dinocap), 2-sek.butyl-4,6-dinitrofenyl-3,3-dimethylakrylát (binapacryl), a 2-sek.butyl-4,6-dinitrofenyl-isopropylkarbonát;

c) heterocyklické sloučeniny, jako N-trichlormethylthiotetrahydroftalimid (captan), N-trichlormethylthioftalimid (folpet), 2-heptadecyl-2-imidazolin-acetát (glyodin), 2-oktylisothiazol-3-on, 2,4-dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, diethylftalimidofosforothioát, 4-butyl-1,2,4-triazol, 5-amino-1-[bis(dimethylamino)fosfynyl]-3-fenyl-1,2,4-triazol, 5-ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,4-thiadiazol, 2,3-dikyan-1,4-dithiaanthrachinon (dithianon), 2-thio-1,3-dithio-[4,5-b]chinoxalin (thioquinox), methyl-1-(butylkarbamoyl)-2-benzimidazolkarbamát (benomyl), 2-(4-thiazolyl)benzimidazol (thiabendazol), 4-(2-chlorfenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolón, pyridin-2-thiol-1-oxid, 8-hydroxychinolin-sulfát, 2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,

α -(fenyl)- α -(2,4-dichlorfenyl)-5-pyrimidinylmethanol (triarimol),
 cis-N-[(1,1,2,2-tetrachlorethyl)thio]-4-cyklohexan-1,2-dikarboximid,
 3-[2-(3,5-dimethyl-2-oxycyklohexyl)-2-hydroxy]glutarimid (cykloheximid),
 dehydrooctová kyselina,
 N-(1,1,2,2-tetrachlorethylthio)-3,4,7,7a-tetrahydroftalimid (captafol),
 5-butyl-2-ethylamino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin (ethrimol),
 4-cyklodecyl-2,6-dimethylmorfolin-acetát (dodemorph) a
 6-methyl-2-oxo-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin (quinomethionate);

d) různé halogenované fungicidy, jako tetrachlor-p-benzochinon (chloranil), 2,3-dichlor-1,4-naftochinon (dichlone), 1,4-dichlor-2,5-dimethoxybenzen (chloroneb), 3,5,6-trichlor-o-anisová kyselina (tricamba), 2,4,5,6-tetrachlorisofthalonitril (TCPN), 2,6-dichlor-4-nitroanilin (dicloran), 2-chlor-1-nitropropan, polychlornitrobenzeny, jako pentachlornitrobenzen (PCNB) a tetrafluordichloraceton;

e) fungicidně účinná antibiotika, jako griseofulvin, kasugamycin a streptomycin;

f) fungicidy na bázi mědi, jako kysličník měďný, bazický chlorid měďnatý, bazický uhličitán měďnatý,

naftenát měďnatý a bordóská jícha;

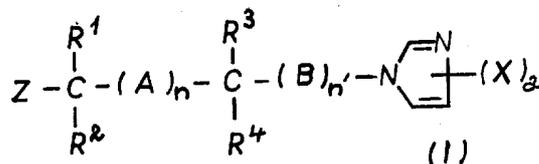
g) různé fungicidy, jako difenyl, dodecylguanidin-acetát (dodine), fenylmerkuriacetát, N-ethylmerkuri-1,2,3,6-tetrahydro-3,6-endomethano-3,4,5,6,7,7-hexachlorftalimid, fenylmerkurimonoethanolamoniumlaktát, p-dimethylaminobenzendiazonatrium-sulfonát, methylisothiokyanát, 1-thiokyno-2,4-dinitrobenzen, 1-fenylthiosemikarbazid, sloučeniny s obsahem niklu, kyanamid vápenatý, vápenná síra, síra a 1,2-bis(3-methoxykarbonyl-2-thioureido)-benzen (thiophanatemethyl).

Sloučeniny podle vynálezu a jejich komplexy se solemi kovů je možno výhodně používat různým způsobem. Jelikož komplexy se solemi kovů vykazují systematickou účinnost a široké spektrum fungicidní aktivity, lze je používat k ochraně skladovaných obilnin. Tyto komplexy lze rovněž používat jako fungicidy k aplikacím na trávníky a v ovocných sadech. Odborníkům budou zřejmé i další aplikace komplexů se solemi kovů podle vynálezu v zemědělství a zahradnictví.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fungicidní prostředek ve formě smáčitelného prášku, emulgovatelného koncentrátu, popraše, granulátu, aerosolu nebo tekutého emulzního koncentrátu, obsahující

nosič, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje 0,000001 až 99 % hmotnostních derivátů imidazolu obecného vzorce I,



ve kterém

Z znamená fenylovou skupinu, popřípadě substituovanou jedním, dvěma nebo třemi substituenty nezávisle na sobě vybranými ze skupiny zahrnující atomy chloru, bromu a fluoru, alkylové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, trifluormethylovou skupinu, methoxykupinu, methylthioskupinu, methylsulfo-

nylovou skupinu, nitroskupinu a aminoskupinu, dále znamená naftyllovou skupinu, difenyllovou skupinu, pyridylovou skupinu, indolylovou skupinu, thienylovou skupinu, benzodioxanylovou skupinu, acenaftalenylovou skupinu nebo indanylovou skupinu,

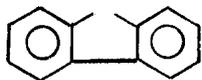
R¹ představuje atom vodíku nebo kyanoskupinu,

R² znamená atom vodíku, atom chloru, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, propenylovou skupinu, propinylovou skupinu, cyklohexylovou skupinu, cyklohexenylovou skupinu, fenylovou skupinu, ethylfenylovou skupinu, fenylovou skupinu substituovanou chlorem nebo ethylem, benzylovou skupinu, naftyllovou skupinu nebo pyridinyllovou skupinu,

R³ představuje atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku, hexylovou skupinu, fenylovou skupinu, ethylfenylovou skupinu, fenylovou skupinu substituovanou chlorem, fluorem nebo methylem, nebo benzylovou skupinu,

R⁴ znamená atom vodíku nebo metylovou skupinu, nebo

Z a R² společně mohou tvořit seskupení vzorce



s tím, že znamenají-li R¹, R³ a R⁴ atomy vodíku, pak

R² nepředstavuje atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku,

A znamená methylenovou nebo 1,2-ethylenovou skupinu,

B představuje methylenovou, 1,2-ethylenovou nebo 1,4-butylenovou skupinu,

X znamená atom chloru, nitroskupinu, metylovou skupinu nebo butylovou skupinu, a je číslo o hodnotě 0 až 2,

n má hodnotu 0 nebo 1, a

n' má hodnotu 0 nebo 1,

nebo jeho agronomicky upotřebitelné adiční soli s kyselinou nebo jeho komplexní soli s kovovou solí obecného vzorce MY, kde M je kationt kovu a Y je aniont odpovídajícího mocenství.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje slou-

čeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém

Z, R², R³, R⁴, A, B, (X)_a, n a n' mají význam jako v bodě 1, a

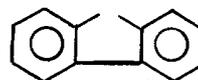
R¹ představuje kyanoskupinu.

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

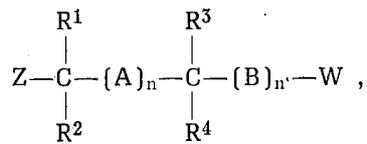
n a n' mají hodnotu 0, a

Z, R¹, R², R³, R⁴ a (X)_a mají význam jako v bodě 1.

4. Prostředek podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako účinnou látku obsahuje sloučeninu shora uvedeného obecného vzorce I, ve kterém všechny obecné symboly mají význam jako v bodě 2, s tím, že Z a R² neznamenají společně seskupení vzorce



5. Způsob výroby účinných látek podle bodu 1, vyznačující se tím, že se sloučenina obecného vzorce



ve kterém

A, B, R¹, R², R³, R⁴, Z, n a n' mají význam jako v bodě 1, a

W znamená atom halogenu, alkylsulfonyloxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, benzensulfonyloxyskupinu nebo toluensulfonyloxyskupinu,

nechá reagovat s ekvimolárním množstvím nebo s nadbytkem imidazolu nebo soli imidazolu, popřípadě v přítomnosti inertního rozpouštědla při teplotě od 50 do 180 °C.