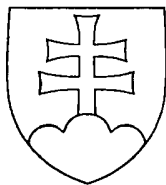


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

# ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 09.06.97  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/661 206  
(32) Dátum priority: 10.06.96  
(33) Krajina priority: US  
(40) Dátum zverejnenia: 04.02.98  
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

# 738-97

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

C 07D 213/55  
C 07D 213/44  
C 07D 213/36

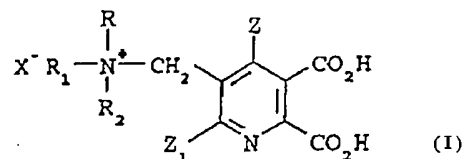
(71) Prihlasovateľ: American Cyanamid Company, Wayne, NJ, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Wu Wen-Xue, Lawrenceville, NJ, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob prípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metyl]amóniumhalogenidov**

(57) Anotácia:

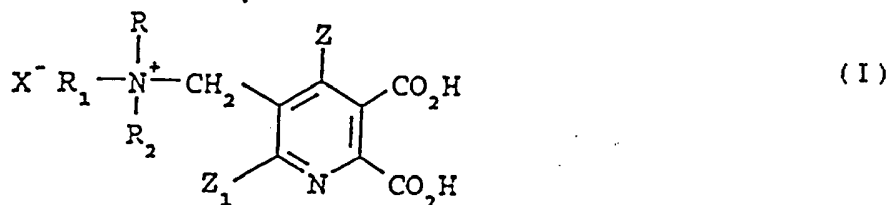
Spôsob prípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metyl]-amóniumhalogenidu majúceho štruktúrny vzorec (I), v ktorom význam substituentov je vysvetlený v opise. [(5,6-Dikarboxy-3-pyridyl)metyl]amóniumhalogenidy sú použiteľné ako medziprodukty pri príprave herbicídnych 5-(alkoxymetyl)-2-(2-imidazolin-2-yl)-nikotínových kyselín, esterov a solí.



Spôsob prípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metyl]amóniumhalogenidov

### Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu prípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)-metyl]amóniumhalogenidov majúcich štruktúrny vzorec I



[(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metyl]amóniumhalogenidy sú použiteľné ako medziprodukty pri príprave herbicídnych 5-(alkoxymetyl)-2-(2-imidazolin-2-yl)-nikotínových kyselín, esterov a solí.

### Doterajší stav techniky

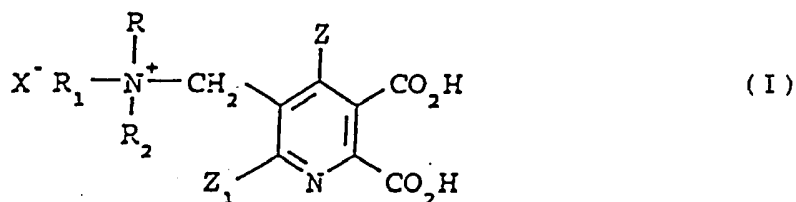
[(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metyl]amóniumhalogenidy sú použiteľné ako medziprodukty pri príprave herbicídnych 5-(alkoxymetyl)-2-(2-imidazolin-2-yl)-nikotínových kyselín, esterov a solí. Spôsob prevedenia derivátov 5-metyl-2,3-pyridín-dikarboxilovej kyseliny na [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metyl]amóniumhalogenidy je popísaný v patentovom dokumente US 5,378,843. Aj keď spôsob podľa tohto patentu je použiteľný, boli pri pokračujúcom výskume objavené nové spôsoby prípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metyl]amóniumhalogenidov.

Predmetom vynálezu je poskytnutie účinného a ekonomického spôsobu prípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metyl]amóniumhalogenidov.

### Podstata vynálezu

Ako už bolo uvedené, vynález poskytuje účinný a ekonomický

spôsob prípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metyl]amóniumhalogenidu majúceho štruktúrny vzorec I



v ktorom

R, R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> znamenajú nezávisle alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka a spoločne môžu R a R<sub>1</sub> tvoriť 5- alebo 6-členný kruh prípadne prerušený atómom kyslíka, síry alebo NR<sub>3</sub> skupinou,

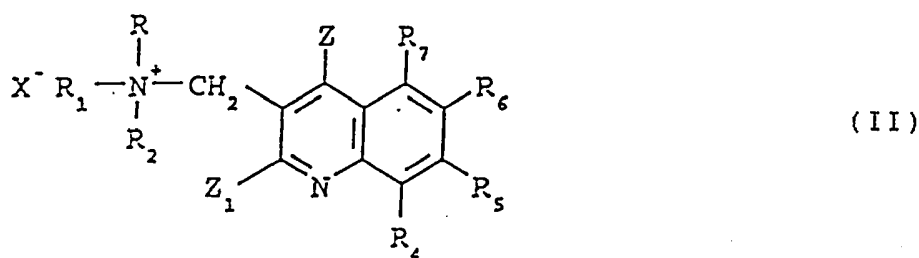
R<sub>2</sub> znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

X znamená atóm chlóru, brómu alebo jódu,

Z znamená atóm vodíka alebo halogénu a

Z<sub>1</sub> znamená atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu,

pričom tento spôsob zahŕňa oxidáciu substituovaného (3-chinolylmetyl)amóniumhalogenidu majúceho štruktúrny vzorec II



v ktorom

R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X, Z a Z<sub>1</sub> znamenajú substituenty definované v súvislosti s definovaním vyššie uvedeného štruktúrneho vzorca I,

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> a R<sub>7</sub> znamenajú nezávisle atóm vodíka, hydroxyskupinu,

nitroskupinu,  $OC(O)R_8$ , atóm halogénu,  $NR_9R_{10}$ , alkoxykupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,  $SO_3H$ ,  $SO_2Cl$  alebo  $SH$ , pod podmienkou, že jedno z  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  a  $R_7$  znamená iný substituent ako atóm vodíka alebo halogénu,

$R_8$  znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxykupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, fenylovú skupinu alebo  $NR_{11}R_{12}$ ,

$R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  a  $R_{12}$  znamenajú nezávisle atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo fenylovú skupinu,

so zahrnutím N-oxidov uvedeného; a kyselinových adičných solí uvedeného peroxidom vodíka v prítomnosti vodnej bázy.

Pri výhodnej realizácii vynálezu sa substituovaný (3-chinolylmetyl)amóniumhalogenid majúci všeobecný vzorec II oxiduje približne aspoň 8 molárnymi ekvivalentmi peroxidu vodíka v prítomnosti približne aspo 1 molárneho ekvivalentu, výhodne približne 4 až 10 molárných ekvivalentov, vodnej bázy, výhodne pri teplote pohybujúcej sa približne v rozmedzí od 50 °C do 100 °C, výhodnejšie približne od 75 °C do 95 °C.

Výhodne sa zistilo, že sa dajú [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)-metyl]amóniumhalogenidy získať s vysokým výťažkom a vysokým stupňom čistoty pomocou účinného a ekonomického spôsobu podľa vynálezu.

[(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metyl]amóniumhalogenidy sa dajú izolovať okyslením reakčnej zmesi minerálnou kyselinou a zhromaždením výsledného produktu s všeobecným vzorcom I pomocou štandardných metód. Alternatívne sa dá reakčná zmes hneď integrovať do procesu použitého na prípravu konečného herbicídneho činidla bez izolácie zlúčeniny s všeobecným vzorcom

I.

Ako príklad halogénu, ktorý je vyššie definovaný pre Z, Z<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> a R<sub>7</sub>, sa dá uviesť fluór, chlór, bróm a jód, pričom výhodný je chlór.

Vodné bázy, ktoré sú vhodné na to, aby boli použité v rámci spôsobu podľa vynálezu, zahŕňujú hydroxidy alkalických kovov, ako je napríklad hydroxid sodný a hydroxid draselný, hydroxidy kovov alkalických zemín, napríklad hydroxid vápenatý, uhličitany alkalických kovov, napríklad uhličitan vápenatý a uhličitan draselný, uhličitany kovov alkalických zemín, ako napríklad uhličitan vápenatý a ich zmesi. Výhodné vodné bázy zahŕňujú hydroxid sodný a vodný hydroxid draselný.

Substituované (3-chinolylmetyl)amóniumhalogenidy sú výhodne vysoko rozpustné v uvedenej vodnej báze. Zvyčajne je výhodné, ak sa koncentrácia vodnej bázy pohybuje približne od 35 hm. % do 65 hm. %, výhodnejšie od 40 hm. % do 60 hm. %. V minulosti sa určité chinolíny oxidovali peroxidom vodíka v prítomnosti vodných báz majúcich koncentráciu približne až 35 hm. % (pozri napríklad patent US 4,816,588). Avšak použitie koncentrovanej vodnej bázy je žiadúce, pretože znižuje množstvo produktovaných vodných odpadov. Ďalšou výhodou spôsobu podľa vynálezu je to, že nie je potrebné použiť korozpúšťadlá miešateľné s vodou, pretože substituované (3-chinolylmetyl)amóniumhalogenidy sú vysoko rozpustné vo uvedenej vodnej báze.

S cieľom dosiahnutia úplnej oxidácie substituovaného (3-chinolylmetyl)amóniumhalogenidu s všeobecným vzorcom II je potrebné použiť minimálne 8 molárnych ekvivalentov peroxidu vodíka. Je výhodné, ak sa na oxidáciu zlúčeniny s všeobecným vzorcom II použije približne 8 až 60 molárnych ekvivalentov 30% až 50% vodného roztoku peroxidu vodíka.

Pri výhodnej realizácii podľa vynálezu

$R$ ,  $R_1$  a  $R_2$  znamenajú nezávisle alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

$X$  znamená atóm chlóru alebo brómu,

$Z$  a  $Z_1$  znamenajú atóm vodíka,

aspoň jedno z  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  a  $R_7$  znamená hydroxyskupinu, nitroskupinu alebo  $OC(O)R_8$  a

$R_8$  znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkokyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo fenylovú skupinu.

Pri ďalšej výhodnej realizácii podľa vynálezu

$R$ ,  $R_1$  a  $R_2$  znamenajú metylovú skupinu,

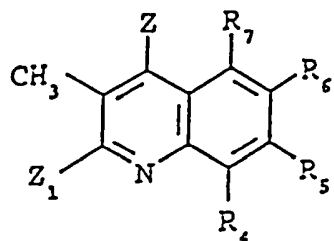
$X$  znamená atóm brómu,

$R_5$ ,  $R_6$  a  $R_7$ ,  $Z$  a  $Z_1$  znamenajú atóm vodíka,

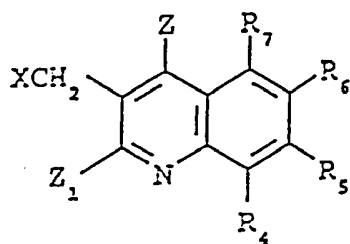
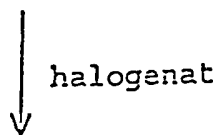
$R_4$  znamená hydroxyskupinu, nitroskupinu alebo  $OC(O)R_8$  a

$R_8$  znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkokyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka.

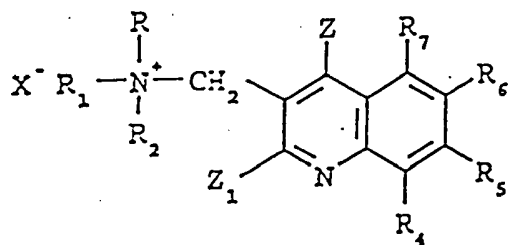
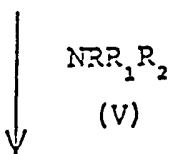
Substituované (3-chinolylmetyl)amóniumhalogenidy s všeobecným vzorcom II sa dajú pripraviť halogenáciou substituovaného 3-metylchinolínu s všeobecným vzorcom III halogenačným činidlom v prítomnosti rozpúšťadla a prípadne v prítomnosti katalytického množstva radikálového iniciátora za vzniku substituovaného 3-halogénmetylchinolínu s všeobecným vzorcom IV a uvedením zlúčeniny s všeobecným vzorcom IV do reakcie s približne jedným molárnym ekvivalentom amínu s všeobecným vzorcom V za prítomnosti rozpúšťadla. Reakčný mechanizmus tejto prípravy ukazuje nasledujúca reakčná schéma I.



(III)

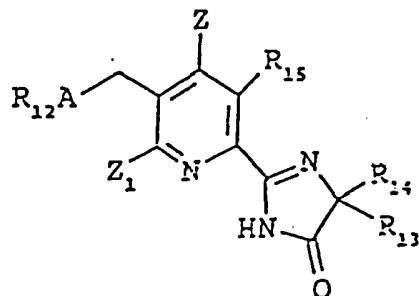


(IV)



(II)

Vynález takisto poskytuje spôsob prípravy herbicídnej 5-(alkoxymetyl)-2-(2-imidazolin-2-yl)-nikotínovej kyselinovej, esterovej a soľnej zlúčeniny majúcej všeobecný vzorec VI



(VI)

v ktorom

Z a Z<sub>1</sub> znamenajú vyššie definované skupiny,

A znamená atóm kyslíka alebo síry,

R<sub>12</sub> znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka prípadne substituovanú fenylovou skupinou prípadne substituovanou jednou až tromi alkylovými skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo atómami halogénu alebo fenylovú skupinu prípadne substituovanú jednou alebo tromi alkylovými skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo atómami halogénu,

R<sub>13</sub> znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

R<sub>14</sub> znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka alebo R<sub>13</sub> a R<sub>14</sub> môžu tvoriť s atómom, na ktorý sú naviazané, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka prípadne substituovanú metylovou skupinou a

R<sub>15</sub> znamená vodík, dialkyliminosskupinu, v ktorej sa alkylový zvyšok zvolí z nižších alkylov, alkylovú skupinu s 1 až 12 atómami uhlíka prípadne substituovanú jednou zo skupín zahrnujúcich:  
alkoxyskupinu s 1 až 3 atómami uhlíka, halogén,



hydroxyskupinu, cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, benzyloxyskupinu, furylovú skupinu, fenylovú skupinu, halogénfenylovú skupinu, nižšiu alkylfenylovú skupinu, nižšiu alkoxyfenylovú skupinu, nitrofenylovú skupinu, karboxylovú skupinu, nižšiu alkoxykarbonylovú skupinu, kyanoskupinu alebo trialkylamóniovú skupinu, v ktorej sa alkylovú zvyšok zvolí z nižších alkylov, alkenylovú skupinu s 3 až 12 atómami uhlíka prípadne substituovanú jednou zo skupín zahrnujúcich:

alkoxyskupinu s 1 až 3 atómami uhlíka, fenylovú skupinu, halogén alebo nižšiu alkoxykarbonylovú skupinu, alebo dvoma alkoxyskupinami s 1 až 3 atómami uhlíka alebo dvoma halogénovými skupinami:

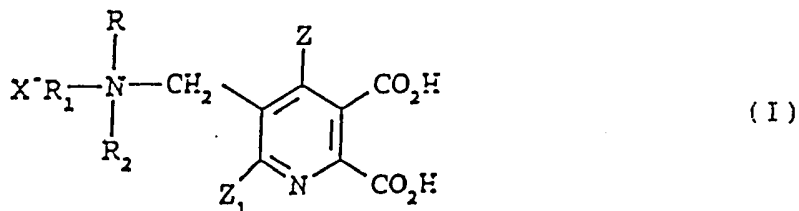
cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka prípadne substituovanú jednou alebo dvoma alkylovými skupinami s 1 až 3 atómami uhlíka,

alebo katión výhodne zvolený zo skupiny zahrnujúcej alkalické kovy, kovy alkalických zemin, horčík, meď, železo, zinok, kobalt, olovo, striebro, nikel, amónium a organické amónium a

ak  $R_{13}$  a  $R_{14}$  reprezentujú rôzne substituenty, potom jeho optické izoméry,

pričom tento spôsob zahrnuje:

(a) prípravu zlúčeniny majúcej všeobecný vzorec I



v ktorom Z,  $Z_1$ , R,  $R_1$  a  $R_2$  znamenajú vyššie definované substituenty vyššie definovaným spôsobom a

(b) prevedenie uvedenej zlúčeniny majúcej všeobecný vzorec I na

zlúčeninu majúcu všeobecný vzorec VI.

Výraz "nižší", ako tu bol použitý vo vzťahu k alkylovým skupinám a alkokyskupinám znamená, že alkylová skupina a alkokyskupina obsahuje 1 až 6, výhodne 1 až 4 atómy uhlíka.

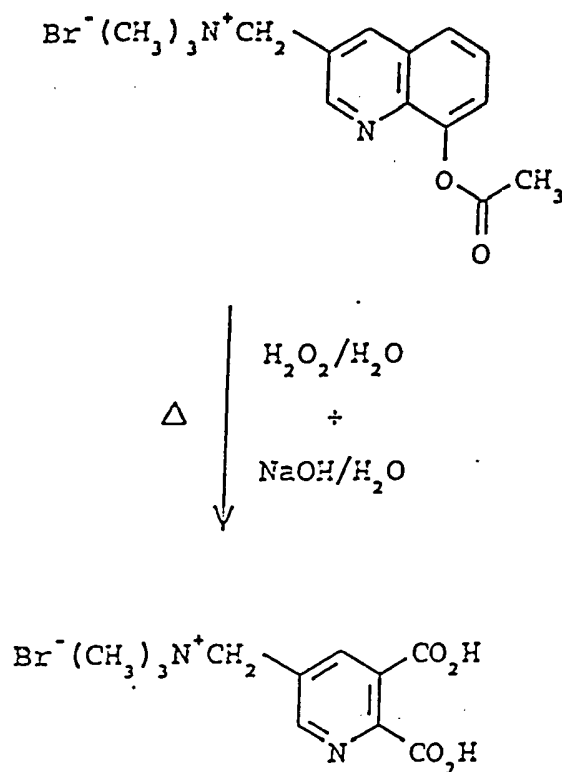
Prevedenie zlúčeniny s všeobecným vzorcom I na zlúčeninu majúcu všeobecný vzorec XII sa môže uskutočňovať pomocou rôznych spôsobov. Jedným z nich môže byť kombinácia reakcií známych pri prevádzaní jedného derivátu karboxylovej kyseliny na druhý.

Spôsoby, ktoré sa dajú použiť s cieľom prípravy imidazolinových herbicídov, sú popísané v knihe nazvanej "The imidazolinone Herbicides" vydanej D. L. Shanerom a S. L. O'Connorom a publikovanej roku 1991 spoločnosťou CRC Press, Boca Raton, Florida, predovšetkým v kapitole 2 nazvanej "Synthesis of the Imidazolinone Herbicides", str. 8 až 14. Nasledujúca patentová literatúra takisto ilustruje metódy, ktoré sa dajú použiť na prevedenie derivátov karboxylových kyselín na imidazolinové konečné produkty:

Patenty US č.

5,371,229; 5,378,843; 5,250,694; 5,110,930; 5,122,608;  
 5,206,368; 4,925,944; 4,921,961; 4,959,476; 5,103,009;  
 4,816,588; 4,757,146; 4,798,619; 4,766,218; 5,001,254;  
 5,021,078; 4,723,011; 4,709,036; 4,658,030; 4,608,079;  
 4,719,303; 4,562,257; 4,518,780; 4,4474,692; 4,623,726;  
 4,750,978; 4,638,068; 4,439,607; 4,459,408; 4,459,409;  
 4,460,776; 4,125,727 a 4,758,667 a európska patentová prihláška  
 č. EP-A-0-041,623, EP-A-0-331,899 a EP-A-0-388,619.

Aby sa vynález ďalej ozrejmil, boli do prihlášky vynálezu zaradené nasledujúce príklady, ktorých úloha je však len ilustratívna. Tieto príklady teda nijako neobmedzujú rozsah vynálezu, ktorý je jednoznačne vymedzený priloženými patentovými nárokmi.

Príklady realizácie vynálezuPríklad 1Príprava [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metyl]trimetylamóniumbromidu

Roztok peroxidu vodíka (20 g, 30 hm./hm. %, 12 ekvivalentov) sa pridával 15 minút do miešaného roztoku [(8-acetoxy-3-chinolylyl)metyl]trimetylamóniumbromidu (5,0 g, 14,7 mmol) a roztoku hydroxidu sodného (9,4 g, 50 hm./hm. %, 8 ekvivalentov) pri teplote 85 °C až 90 °C. Výsledná reakčná zmes sa miešala pri teplote 85 °C až 90 °C 90 minút, 30 minút sa ošetrovala ďalším roztokom peroxidu vodíka (26 g, 30 hm./hm. %, 15,6 ekvivalentu) pri teplote 85 °C a jednu hodinu miešala pri teplote 85 °C až 90 °C. Kvapalinová chromatografia finálnej reakčnej zmesi ukázala, že pripravený požadovaný produkt predstavoval 80% výťažok.

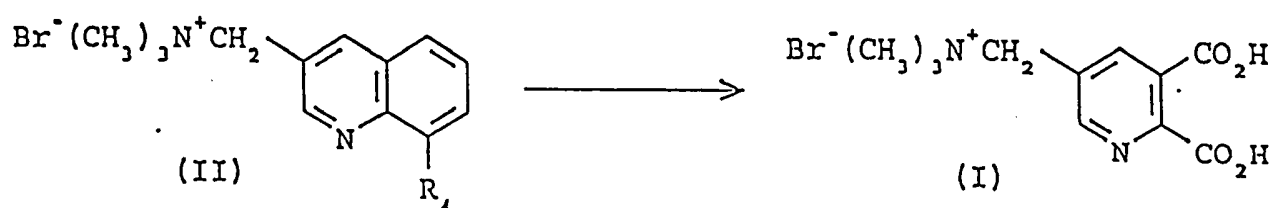
Príklady 2 až 4

Pri použití v podstate rovnakého postupu ako v prípade

príkladu 1, ale s tou výnimikou, že sa použili rôzne [(8-substituované-3-chinolyl)metyl]trimetylamóniumbromidy, sa pripravil [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metyl]triámóniumbromid vo výťažkoch, ktoré sú uvedené v tabuľke I.

Tabuľka I

Príprava [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metyl]trimetylamóniumbromidu

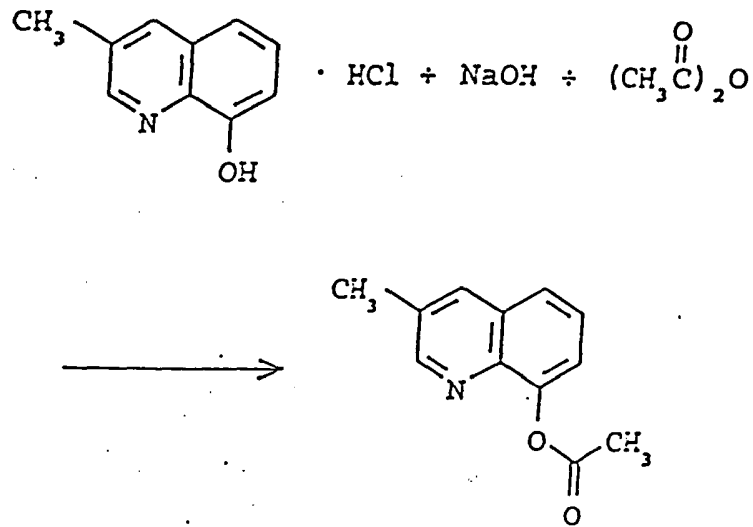


Prí- klad	R <sub>4</sub>	Ekv. 50 hm./hm.% NaOH roztoku	Ekv. 30hm./hm.% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> roztoku	Hod. mieša- nia pri 85 °C až 90 °C	% vý- ťažok <sup>1</sup> zlúče- niny I
2	OH	8	38	1,83	86
3	OCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	9,8	58	1,75	83
4	NO <sub>2</sub>	8	32	2,58	45

<sup>1</sup> Určený pomocou kvapalinovej chromatografie reakčnej zmesi

Príklad 5

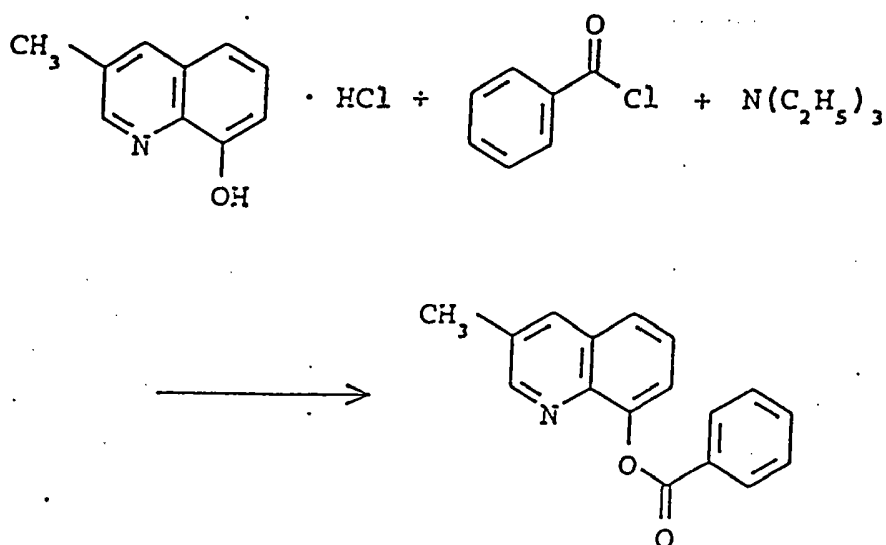
Príprava 8-acetoxi-3-metylchinolínu



Zmes hydrochloridovej soli 8-hydroxy-3-metylchinolínu (200 g, 1,02 mol) a hydroxidu sodného (102 g, 2,55 mol) vo vode (1000 ml) sa jednu hodinu ošetrovala anhydridom kyseliny octovej (208 g, 2,04 mol) pri teplote 0 °C až 10 °C a ďalšiu hodinu sa miešala pri izbovej teplote. Po pridaní ďalšej časti anhydridu kyseliny octovej (50 g, 0,49 mol) sa zmes jednu hodinu miešala, ošetrila sa nasýteným roztokom hydrogenuhličitanu sodného (100 ml) a prefiltrovala sa, čím sa získala pevná látka. Táto pevná látka sa premyla vodou, vysušila sa pri 60 °C vo vákuovej peci a rekryštalizovala sa z roztoku etylacetátu a heptánu, čím poskytla požadovaný produkt vo forme bielych ihličiek (168,5 g, 82% výťažok).

#### Príklad 6

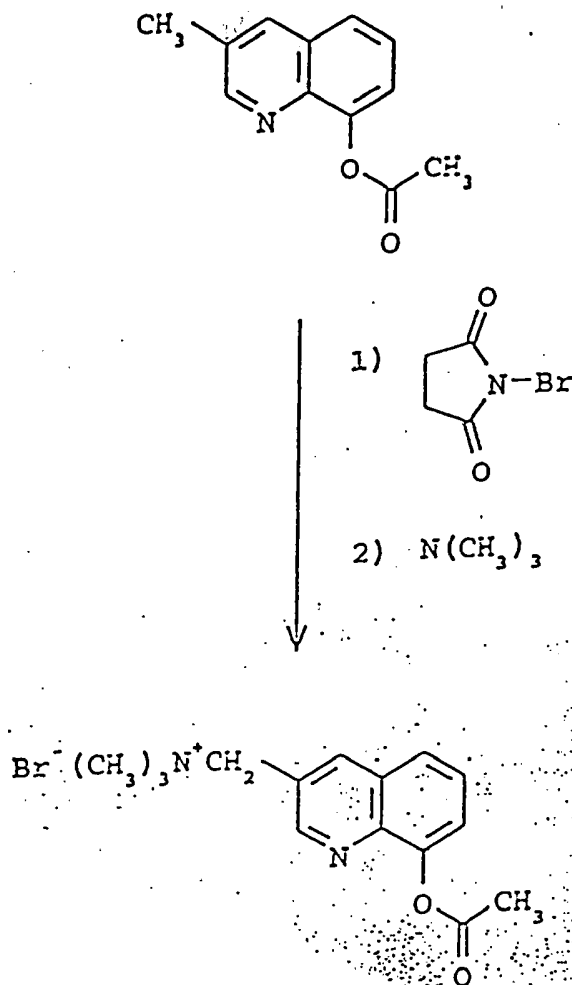
#### Príprava 8-benzoyloxy-3-metylchinolínu



Zmes hydrochloridovej soli 8-hydroxy-3-metylchinolínu (10 g, 0,051 mol) a trietylaminu (15,5 g, 0,15 mol) v metylénchloride (100 ml) sa cez hodinu ošetrovala benzoylchloridom (10,8 g, 0,077 mol) pri teplote 0 °C až 10 °C, miešala sa tri hodiny pri izbovej teplote a nariedila sa vodou. Po oddelení fáz sa organická fáza premyla vodou, vysušila sa bezvodým síranom horečnatým a zahustila sa vo vákuu, čím sa získala pevná látka. Táto pevná látka sa rekryštalizovala z roztoku heptánu a toluénu, čím sa získal požadovaný produkt vo forme žltkastých kryštálov (8,8 g, 65% výťažok).

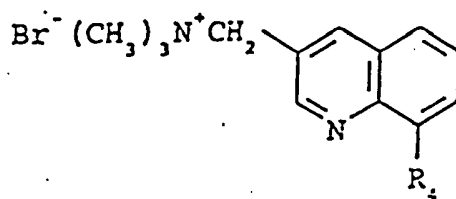
#### Príklad 7

#### Príprava [(8-acetoxy-3-chinolylyl)metyl]trimetylamiómbromidu



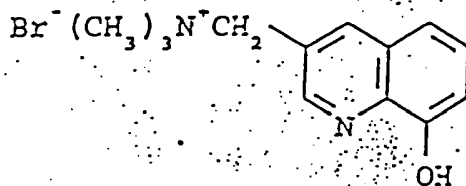
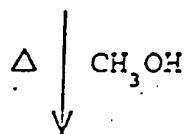
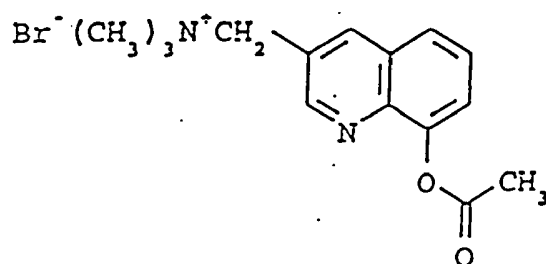
Roztok 8-acetoxy-3-metylchinolínu (168,5 g, 0,84 mol), N-brómsukcínimidu (177,9 g, 1,00 mol) a 2,2'-azobisisobutyronitrilu (6,7 g, 0,04 mol) v chlórbenzéne (1,675 ml) sa premýval dusíkom, ohrial sa na teplotu 80 °C až 90 °C a pri tejto teplote sa udržiaval pod dusíkom 2 hodiny a potom sa ochladil na izbovú teplotu a prefiltroval sa. Zmes filtrátu v acetóne (700 ml) sa ošetrila trimetylaminom (75,4 g, 1,28 mol) pri teplote 0 °C až 5 °C, miešala sa 30 minút pri teplote 5 °C až 10 °C a potom ďalšiu hodinu pri izbovej teplote a po prefiltrovaní poskytla pevnú látku. Táto pevná látka sa premyla acetónom a po vysušení pri 60 °C vo vákuovej peci poskytla požadovaný produkt vo forme bielej pevnej látky (180 g, 63% výťažok).

Pri použití v podstate rovnakého postupu, s tou výnimkou, že sa použili rôzne 8-substituované-3-metylchinolíny, sa získali nasledujúce zlúčeniny.


 $R_4$ 
 $OC(O)C_6H_5$ 
 $OC(O)OCH_3$ 
 $NO_2$ 

### Príklad 8

Príprava [(8-hydroxy-3-chinolylyl)metyl]trimetylamóniumbromidu

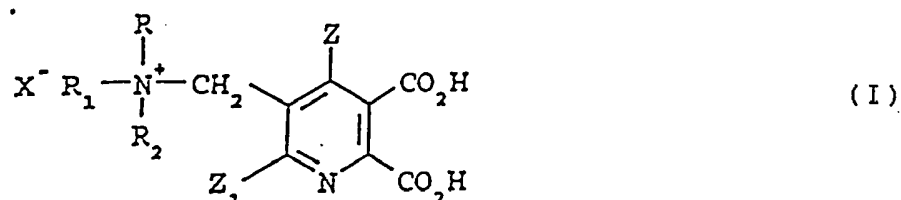


Roztok [(8-acetoxy-3-chinolylyl)metyl]trimetylamóniumbromidu (5,0 g, 14,7 mmol) v metanole sa vŕil pod spätným chladičom 13,5 hodiny a potom sa zahustil vo vákuu. Získaný zvyšok sa vysušil vo vákuovej peci pri teplote 60 °C a poskytol požadovaný produkt vo forme sivastej pevnej látky (4,4 g, 100% výťažok).



## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob prípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)metylamóniu-mhalogenidu majúceho štruktúrny vzorec I



v ktorom

R, R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> znamenajú nezávisle alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka a spoločne môžu R a R<sub>1</sub> tvoriť 5- alebo 6-členný kruh prípadne prerušený atómom kyslíka, síry alebo NR<sub>3</sub> skupinou,

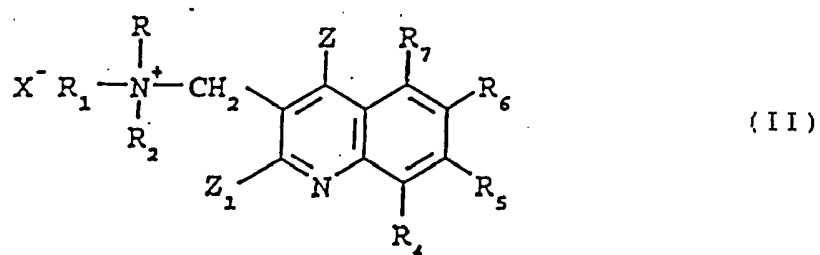
R<sub>3</sub> znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

X znamená atóm chlóru, brómu alebo jódu,

Z znamená atóm vodíka alebo halogénu a

Z<sub>1</sub> znamená atóm vodíka, atóm halogénu, kyanoskupinu alebo nitroskupinu,

v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrnuje oxidáciu substituovaného (3-chinolylmetyl)amóniumhalogenidu majúceho štruktúrny vzorec II



v ktorom

$R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $X$ ,  $Z$  a  $Z_1$  znamenajú substituenty definované v súvislosti s definovaním vyššie uvedeného štruktúrneho vzorca I,

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  a  $R_7$  znamenajú nezávisle atóm vodíka, hydroxyskupinu, nitroskupinu,  $OC(O)R_8$ , atóm halogénu,  $NR_9R_{10}$ , alkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,  $SO_3H$ ,  $SO_2Cl$  alebo  $SH$ , pod podmienkou, že jedno z  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  a  $R_7$  znamená iný substituent ako atóm vodíka alebo halogénu,

$R_8$  znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxyskupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, fenylovú skupinu alebo  $NR_{11}R_{12}$ ,

$R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  a  $R_{12}$  znamenajú nezávisle atóm vodíka, alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo fenylovú skupinu,

so zahrnutím N-oxidov uvedeného; a kyselinových adičných solí uvedeného peroxidom vodíka v prítomnosti vodnej bázy.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že

$R$ ,  $R_1$  a  $R_2$  znamenajú nezávisle alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

$X$  znamená atóm chlóru alebo brómu,

$Z$  a  $Z_1$  znamenajú atóm vodíka,

aspoň jedno z  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  a  $R_7$  znamená hydroxyskupinu, nitroskupinu alebo  $OC(O)R_8$  a

$R_e$  znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, alkoxy skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo fenylovú skupinu.

3. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že

$R_1$ ,  $R_2$  a  $R_3$  znamenajú metylovú skupinu,

$X$  znamená atóm brómu,

$R_4$ ,  $R_5$  a  $R_7$ ,  $Z$  a  $Z_1$  znamenajú atóm vodíka,

$R_6$  znamená hydroxyskupinu, nitroskupinu alebo  $OC(O)R_e$  a

$R_e$  znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka.

4. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že peroxid vodíka je prítomný v množstve približne 8 až 60 molárnych ekvivalentov, vzťahnuté na substituovaný (3-chinolylmetyl)amóniumhalogenid s všeobecným vzorcom II.

5. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedená vodná báza je prítomná v množstve približne aspoň jedného molárneho ekvivalentu, vzťahnuté na substituovaný (3-chinolylmetyl)amóniumhalogenid s všeobecným vzorcom II.

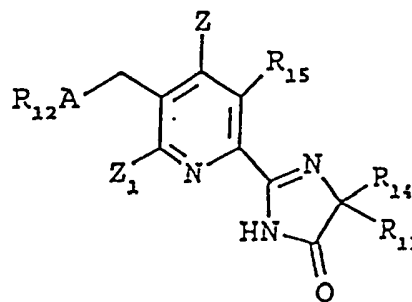
6. Spôsob podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedená vodná báza je prítomná v množstve približne 4 až 10 molárnych ekvivalentov.

7. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedená vodná báza je vodný roztok hydroxidu sodného alebo vodný roztok hydroxidu draselného.

8. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a ě u j ú c i s a t ý m, že substituovaný (3-chinolylmetyl)amóniumhalogenid s všeobecným vzorcom II sa oxiduje peroxidom vodíka za prítomnosti vodnej bázy pri teplote pohybujúcej sa v rozmedzí približne od 50 °C do 100 °C.

9. Spôsob podľa nároku 8, v y z n a ě u j ú c i s a t ý m, že sa teplota pohybuje v rozmedzí od 75 °C do 95 °C.

10. Spôsob prípravy herbicídnej imidazolinónovej zlúčeniny majúcej všeobecný vzorec VI



(VI)

v ktorom

Z a Z<sub>1</sub> znamenajú substituenty, ako sú definované vyššie v nároku 1,

A znamená atóm kyslíka alebo síry,

R<sub>12</sub> znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka prípadne substituovanú fenylovou skupinou prípadne substituovanou jednou až tromi alkylovými skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo atómami halogénu alebo fenylovú skupinu prípadne substituovanú jednou alebo tromi alkylovými skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka alebo atómami halogénu,

R<sub>13</sub> znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

R<sub>14</sub> znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka alebo R<sub>15</sub>

a  $R_{14}$  môžu tvoriť s atómom, na ktorý sú naviazané, cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka prípadne substituovanú metylovou skupinou a

$R_{15}$  znamená vodík, dialkyliminosskupinu, v ktorej sa alkylový zvyšok zvolí z nižších alkylov, alkylovú skupinu s 1 až 12 atómami uhlíka prípadne substituovanú jednou zo skupín zahrnujúcich:

alkoxyskupinu s 1 až 3 atómami uhlíka, halogén, hydroxyskupinu, cykloalkylskupinu s 3 až 6 atómami uhlíka, benzyloxyskupinu, furylovú skupinu, fenylovú skupinu, halogénfenylovú skupinu, nižšiu alkylfenylovú skupinu, nižšiu alkoxyfenylovú skupinu, nitrofenylovú skupinu, karboxylovú skupinu, nižšiu alkoxykarbonylovú skupinu, kyanoskupinu alebo trialkylamóniovú skupinu, v ktorej sa alkylový zvyšok zvolí z nižších alkylov,

alkenylovú skupinu s 3 až 12 atómami uhlíka prípadne substituovanú jednou zo skupín zahrnujúcich:

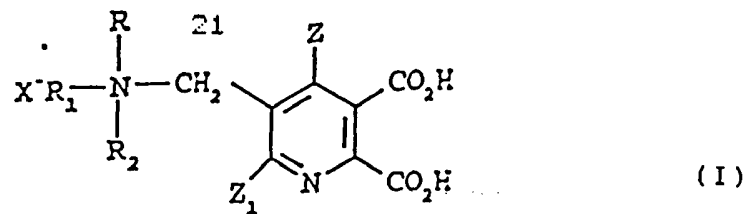
alkoxyskupinu s 1 až 3 atómami uhlíka, fenylovú skupinu, halogén alebo nižšiu alkoxykarbonylovú skupinu, alebo dvoma alkoxyskupinami s 1 až 3 atómami uhlíka alebo dvoma halogénovými skupinami:

cykloalkylovú skupinu s 3 až 6 atómami uhlíka prípadne substituovanú jednou alebo dvoma alkylovými skupinami s 1 až 3 atómami uhlíka,  
alebo katión a

ak  $R_{13}$  a  $R_{14}$  reprezentujú rôzne substituenty, potom jeho optické izoméry,

v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrnuje:

(a) prípravu zlúčeniny majúcej všeobecný vzorec I



v ktorom Z, Z<sub>1</sub>, R, R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> znamenajú substituenty, ako sú definované v nároku 1, spôsobom, ktorý je definovaný v nároku 1 a

- (b) prevedenie uvedenej zlúčeniny majúcej všeobecný vzorec I na zlúčeninu majúcu všeobecný vzorec VI.