

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

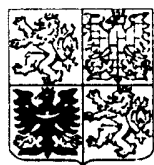
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1706-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03. 06. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **10.06.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/661206**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 12. 97**
(Věstník č. 12/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 D 213/02

(71) Přihlášovatel:

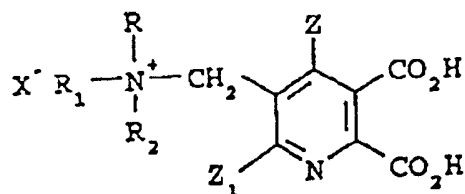
AMERICAN CYANAMID COMPANY, Wayne,
NJ, US;

(72) Původce:

Wu Wen-Xue, Lawrenceville, NJ, US;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
11000;



(I).

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy [(5,6-dikarboxy-3-
-pyridyl)methyl]amonium halogenidu**

(57) Anotace:

Vynález se týká způsobu přípravy //5,6-dikarboxy-3-pyridyl/methyl/amoniumhalogenidy majícího strukturní vzorec I //5,6-dikarboxy-3-pyridyl/methyl/amonium-halogenidy jsou použitelné jako meziprodukty při příptavě herbicidních 5-/alkoxymethyl/-2-/2-imidazolín-2-yl/-nikotinových kyselin, esterů a solí.

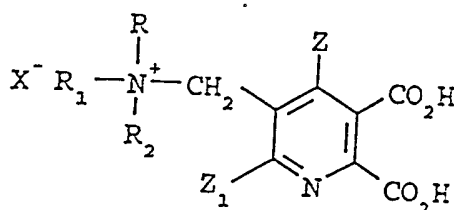
CZ 1706-97 A3

Způsob přípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]amonium-halogenidů

Oblast techniky

PŘÍL. PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	UŘAD	č.j.
	03. VI. 97	642277
		DOŠLO

Vynález se týká způsobu přípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]amoniumhalogenidy majícího strukturní vzorec



(I).

[(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]amonium-halogenidy jsou použitelné jako meziprodukty při přípravě herbicidních 5-(alkoxymethyl)-2-(2-imidazolin-2-yl)-nikotinových kyselin, esterů a solí.

Dosavadní stav techniky

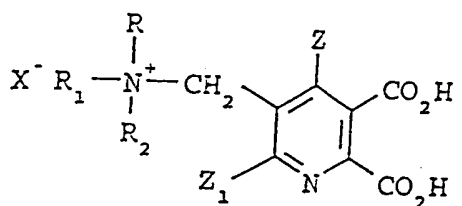
[(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]amonium-halogenidy jsou použitelné jako meziprodukty při přípravě herbicidních 5-(alkoxymethyl)-2-(2-imidazolin-2-yl)-nikotinových kyselin, esterů a solí. Způsob převedení derivátů 5-methyl-2,3-pyridindikarboxilové kyseliny na [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]amoniumhalogenidy je popsán v patentovém dokumentu US 5,378,843. Ačkoliv způsob podle tohoto

patentu je použitelný, byly při pokračujícím výzkumu objeveny nové způsoby přípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]amoniumhalogenidů.

Předmětem vynálezu tedy je poskytnuti účinného a ekonomického způsobu přípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]amoniumhalogenidů.

Podstata vynálezu

Jak již bylo uvedeno vynález poskytuje účinný a ekonomický způsob přípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]amoniumhalogenidu majícího strukturní vzorec I



(I)

ve kterém

R, R₁ a R₂ znamenají nezávisle alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a společně mohou R a R₁ mohou tvořit 5- nebo 6-členný kruh případně přerušeny atomem kyslíku, síry nebo NR₃ skupinou;

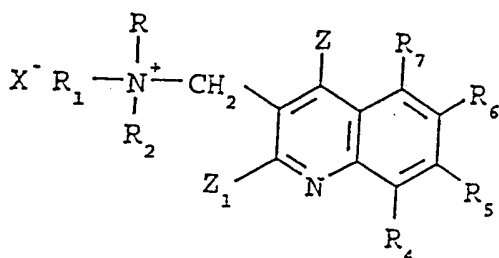
R₃ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

X znamená atom chloru, bromu nebo jódu;

Z znamená atom vodíku nebo halogenu; a

Z₁ znamená atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu,

přičemž tento způsob zahrnuje oxidaci substituovaného (3-chinmolylmethyl)ammoniumhalogenidu majícího strukturní vzorec II



(II)

ve kterém

R , R_1 , R_2 , X , Z a Z_1 znamenají substituenty definované v souvislosti s definováním výše uvedeného strukturního vzorce I;

R_4 , R_5 , R_6 a R_7 znamenají nezávisle atom vodíku, hydroxyskupinu, nitroskupinu, $OC(O)R_8$, atom halogenu, NR_9R_{10} , alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, SO_3H , SO_2Cl nebo SH , pod podmínkou, že jedno z R_4 , R_5 , R_6 a R_7 znamená jiný substituent než atom vodíku nebo halogenu;

R_8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo $NR_{11}R_{12}$;

R_9 , R_{10} , R_{11} a R_{12} znamenají nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu;

jeho N-oxidy; a jejich kyselinové adiční soli, s peroxidem vodíku v přítomnosti vodné báze.

U výhodného provedení vynálezu se substituovaný (3-chinolylmethyl)amoniumhalogenid mající obecný vzorec II oxidu je přibližně alespoň 8 molárními ekvivalenty peroxidu vodíku v přítomnosti přibližně alespoň 1 molárního ekvivalentu, výhodně přibližně 4 až 10 molárních ekvivalentů, vodné báze, výhodně při teplotě pohybující se přibližně v rozmezí od 50°C do 100°C, výhodněji přibližně od 75°C do 95°C.

Výhodně se zjistilo, že lze [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]amoniumhalogenidy získat s vysokým výtěžkem a vysokým stupněm čistoty účinným a ekonomickým způsobem podle vynálezu.

[(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]amoniumhalogenidy lze izolovat okyselením reakční směsi minerální kyselinou a shromážděním výsledného produktu obecného vzorce I pomocí standardních metod. Alternativně lze reakční směs rovnou integrovat do procesu použitého pro přípravu konečného herbicidního činidla bez izolace sloučeniny obecného vzorce I.

Příkladem halogenu výše definovaného pro Z, Z₁, R₄, R₅, R₆ a R₇ jsou fluor, chlór, brom a jód, přičemž výhodným je chlor.

Vodné báze, které jsou vhodné pro použití v rámci způsobu podle vynálezu, zahrnují hydroxidy alkalických kovů, jako jsou například hydroxid sodný a hydroxid draselní, hydroxidy kovů alkalických zemí, například hydroxid vápenatý, uhličitany alkalických kovů, například

uhličitan vápenatý a uhličitan draselný, uhličitanové kovy alkalických zemí, jako například uhličitan vápenatý, a jejich směsi. Výhodné vodné báze zahrnují vodný hydroxid sodný a vodný hydroxid draselný.

Substituované (3-chinolylmethyl)amoniumhalogenidy jsou výhodně vysoce rozpustné ve zmíněné vodné bázi. Zpravidla je výhodné, pokud se koncentrace vodné báze pohybují přibližně od 35 hm.% do 65 hm.%, výhodněji od 40 hm.% do 60 hm.%. V minulosti se určité chinoliny oxidovaly peroxidem vodíku v přítomnosti vodných bází majících koncentraci přibližně až 35 hm.% (viz například patent US 4,816,588). Nicméně použití koncentrované vodné báze je žádoucí, protože snižuje množství produkovaných vodních odpadů. Další výhodou způsobu podle vynálezu je to, že není třeba použít vodou mísitelná korozpouštědla, protože substituované (3-chinolylmethyl)amoniumhalogenidy jsou vysoce rozpustné ve zmíněné vodné bázi.

Pro dosažení úplné oxidace substituovaného (3-chinolylmethyl)amoniumhalogenidu obecného vzorce II je zapotřebí použít minimálně 8 molárních ekvivalentů peroxidu vodíku. Výhodné je pro oxidaci sloučeniny obecného vzorce II použít přibližně 8 až 60 molárních ekvivalentů 30% až 50% vodného roztoku peroxidu vodíku.

U výhodného provedení podle vynálezu

R, R₁ a R₂ znamenají nezávisle alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

X znamená atom chloru nebo bromu;

Z a Z₁ znamenají atom vodíku;

alespoň jedno z R_4 , R_5 , R_6 a R_7 znamená hydroxyskupinu, nitroskupinu nebo $OC(O)R_8$; a

R_8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu.

U výhodnějšího provedení podle vynálezu

R , R_1 a R_2 znamenají methylovou skupinu;

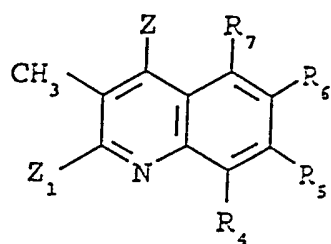
X znamená atom bromu;

R_5 , R_6 a R_7 , Z a Z_1 znamenají atom vodíku;

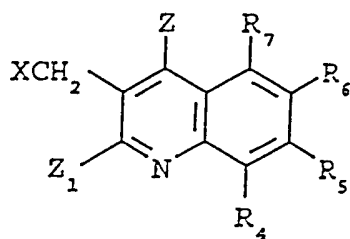
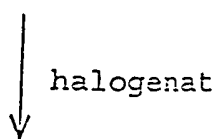
R_4 znamená hydroxyskupinu, nitroskupinu nebo $OC(O)R_8$; a

R_8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

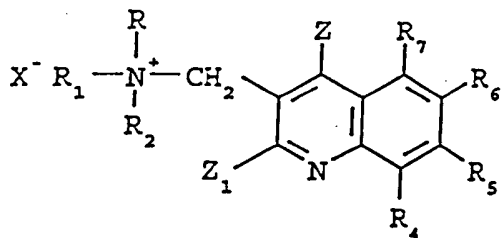
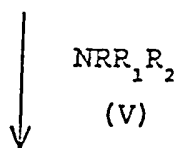
Substituované (3-chinolylmethyl)amoniumhalogenidy obecného vzorce II lze připravit halogenací substituovaného 3-methylchinolinu obecného vzorce III halogenačním činidlem v přítomnosti rozpouštědla a případně v přítomnosti katalytického množství radikálového iniciátoru za vzniku substituovaného 3-halogenmethylchinolinu obecného vzorce IV a uvedením sloučeniny obecného vzorce IV do reakce s přibližně alespoň jedním molárním ekvivalentem aminu obecného vzorce V v přítomnosti rozpouštědla. Reakční mechanismus této přípravy ukazuje následující reakční schéma I.



(III)

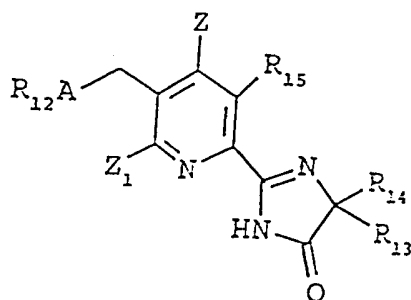


(IV)



(II)

Vynález rovněž poskytuje způsob přípravy herbicidní 5-(alkoxymethyl)-2-(2-imidazolin-2-yl)-nikotinové kyselinové, esterové a solné sloučeniny mající obecný vzorec



(VI)

ve kterém

Z a Z₁ znamenají výše definované skupiny;

A znamená atom kyslíku nebo síry;

R₁₂ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku případně substituovanou fenylovou skupinou případně substituovanou jednou nebo třemi alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atomy halogenu, nebo

fenylovou skupinu případně substituovanou jednou nebo třemi alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atomy halogenu;

R₁₃ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R₁₄ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo R₁₃ a R₁₄ mohou tvořit s atomem, na který jsou navázány cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku případně substituovanou methylovou skupinou a

R₁₅ znamená vodík, dialkyliminoskupinu, ve které se alkylový zbytek zvolí z nižších alkylu,

alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku případně substituovanou jednou z následujících skupin:

alkoxyskupiny s 1 až 3 atomy uhlíku, halogénu, hydroxyskupiny, cykloalkylskupiny se 3 až 6 atomy uhlíku, benzyloxyskupiny, furylové skupiny, fenylové skupiny, halogenfenylové skupiny, nižší alkylfenylové skupiny, nižší alkoxyfenylové skupiny, nitrofenylové skupiny, karboxylové skupiny, nižší alkoxykarbonylové skupiny, kyanoskupiny nebo trialkylamoniové skupiny, ve které se alkylový zbytek zvolí z nižších alkylů;

alkenylovou skupinou se 3 až 12 atomy uhlíku případně substituovanou jednou z následujících skupin: alkoxykupiny s 1 až 3 atomy uhlíků, fenylové skupiny, halogenu nebo nižší alkoxykarbonylové skupiny, nebo dvěmi alkoxykupinami s 1 až 3 atomy uhlíku nebo dvěmi halogenovými skupinami;

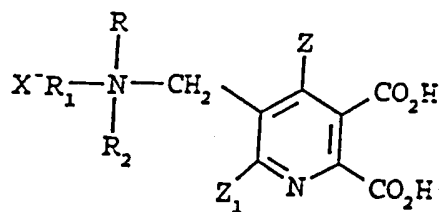
cykloalkylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku případně substituovanou jednou nebo dvěmi alkylovými skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku;

nebo kationt výhodně zvolený ze skupiny zahrnující alkalické kovy, kovy alkalických zemin, hořčík, měď, železo, zinek, kobalt, olovo, stříbro, nikl, amonium a organické amonium; a

pokud R_{13} a R_{14} reprezentují různé substituenty, potom jeho optické izomery;

přičemž tento způsob zahrnuje:

(a) přípravu sloučeniny mající obecný vzorec I



(I)

ve kterém Z, Z₁, R, R₁ a R₂ znamenají výše definované substituenty, výše definovaným způsobem; a

(b) převedení uvedené sloučeniny mající obecný vzorec I na sloučeninu mající obecný vzorec VI.

Výraz „nižší“, jak zde byl použit ve vztahu k alkylovým skupinám a alkoxykupinám znamená, že alkylová skupina a alkoxykupina obsahuje 1 až 6, výhodně 1 až 4, atomy uhlíku.

Převedení sloučeniny obecného vzorce I na sloučeninu mající obecný vzorec XII se může provést různými způsoby. Jednou z cest může být kombinace reakcí známých pro převedení jednoho derivátu karboxylové kyseliny na druhý.

Způsoby, které lze použít pro přípravu imidazolinonových herbicidů, jsou popsány v knize nazvané „The Imidazolinone Herbicides“ vydané D.L. Shanerem a S. L. O'Connorem a publikované v roce 1991 společností CRC Press, Boca Raton, Florida, zejména v kapitole 2 nazvané „Synthesis of the Imidazolinon Herbicides“, str. 8 až 14. Následující patentová literatura rovněž ilustruje metody, které lze použít pro převedení derivátů karboxylových kyselin na imidazolinové konečné produkty:

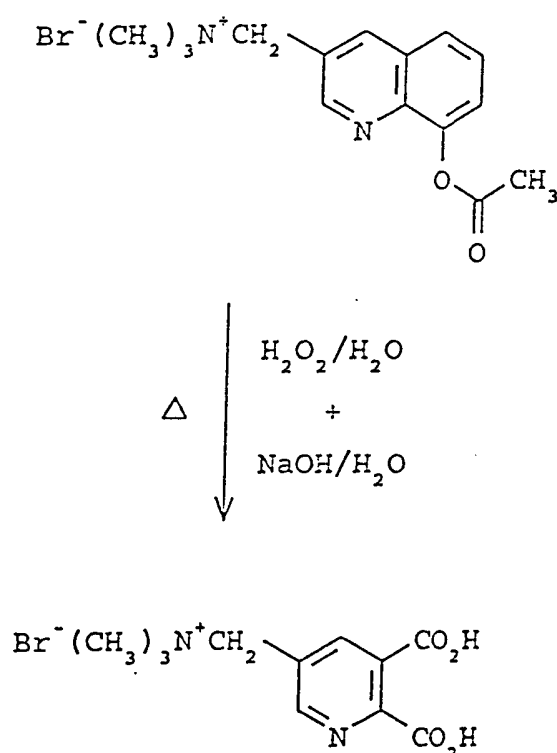
Patenty US č. 5,371,229; 5,378,843; 5,250,694; 5,110,930;
5,122,608; 5,206,368; 4,925,944; 4,921,961;
4,959,476; 5,103,009; 4,816,588; 4,757,146;

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; 4,447,962;
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 evropská patentová přihláška č. EP-
A-0-041,623, EP-A-0-331,899 a EP-A-0-388,619.

Aby se vynález dále ozřejmil, byly do přihlášky vynálezu zařazeny následující příklady, jejichž úkol je však pouze ilustrativní. Tyto příklady tedy nikterak neomezuji rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezuPříklad 1

Příprava [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]trimethylamonium-
bromidu



Roztok peroxidu vodíku (20 g, 30 hm./hm.%, 12 ekvivalentů) se přidával v průběhu 15 minut do míchaného roztoku [(8-acetoxy-3-chinolyli)methyl]trimethylamoniumbromidu (5,0 g, 14,7 mmolů) a roztoku hydroxidu sodného (9,4 g, 50 hm./hm.%, 8 ekvivalentů) při teplotě 85°C až 90°C. Výsledná reakční směs se míchala při teplotě 85°C až 90°C po

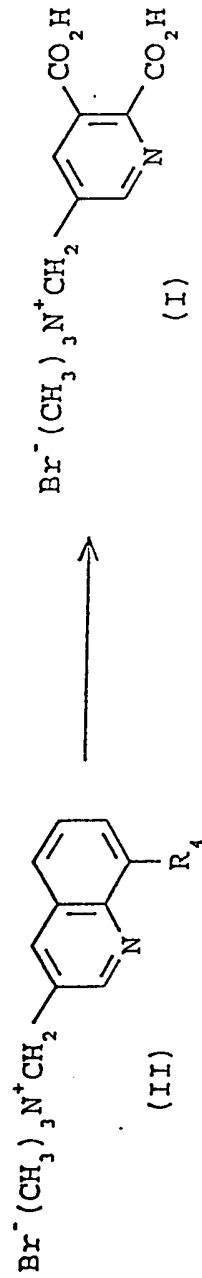
dobu 90 minut, 30 minut ošetřovala dalším roztokem peroxidu vodíku (26 g, 30 hm./hm.%, 15,6 ekvivalentů) při teplotě 85°C a jednu hodinu míchala při teplotě 85°C až 90°C. Kapalinová chromatografie finální reakční směsi ukázala, že připravený požadovaný produkt představoval 80% výtěžek.

Příklady 2 až 4

Použitím v podstatě stejného postupu jako v případě příkladu 1, ale s výjimkou toho, že se použily různé [(8-substituované-3-chinoly)-methyl]trimethylamoniumbromidy, se připravil [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]trimethylamoniumbromid ve výtěžcích, které jsou uvedeny v tabulce I.

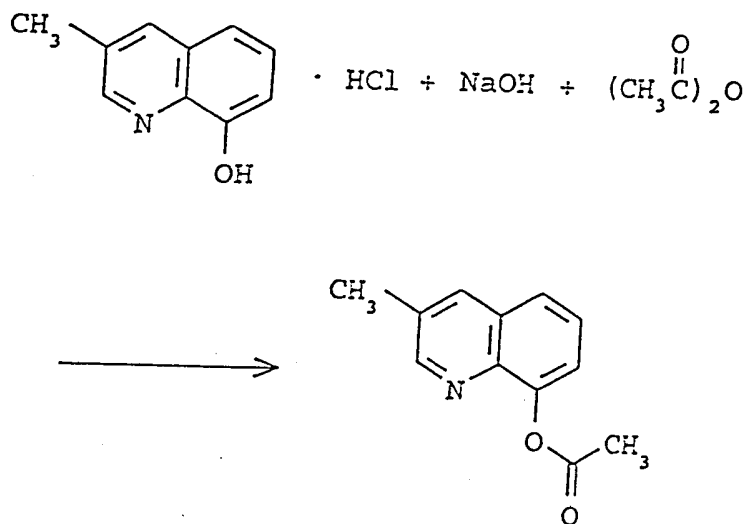
TABULKA I

Příprava [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]trimethylamonium-bromidu

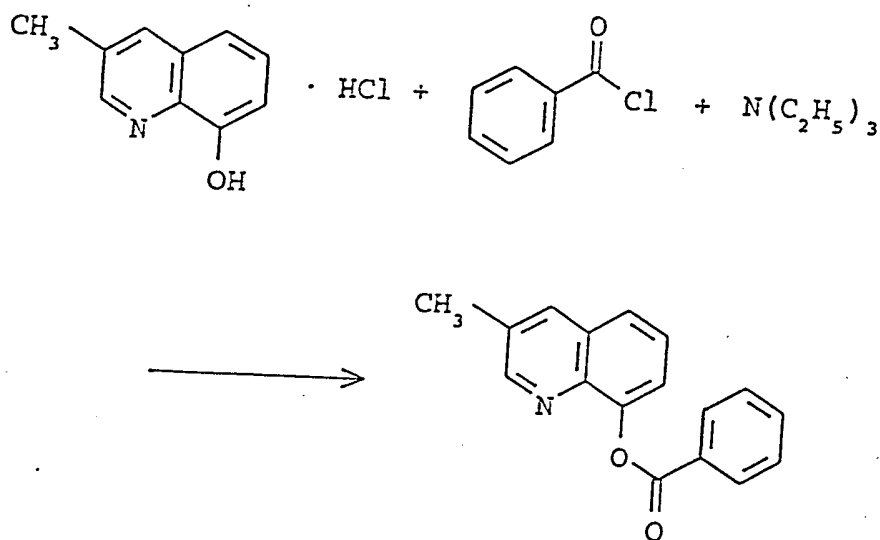


Příklad	R ₄	Ekv. 50hm./hm.%		Ekv. 30hm./hm%		Hod. míchání při 85°C až 90°C	%výtěžek ¹ sloučeniny I
		NaOH roztoku	H ₂ O ₂ roztoku	H ₂ O ₂ roztoku			
2	OH	8	38	1,83	86		
3	OCO ₂ CH ₃	9,8	58	1,75	83		
4	NO ₂	8	32	2,58	45		

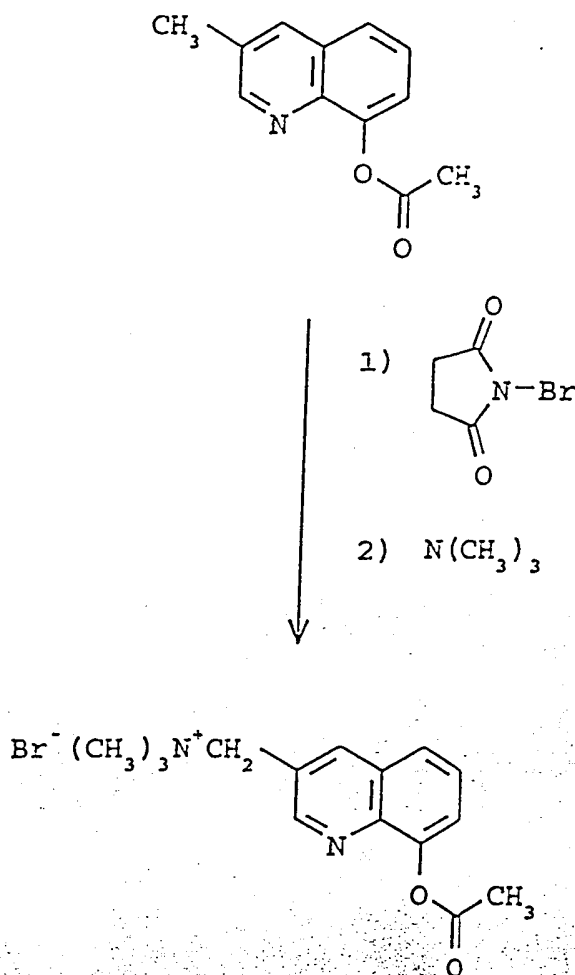
¹ Určen kapalinovou chromatografií reakční směsí

Příklad 5Příprava 8-acetoxy-3-methylchinolinu

Směs hydrochloridové soli 8-hydroxy-3-methylchinolinu (200 g, 1,02 molu) a hydroxidu sodného (102 g, 2,55 molů) ve vodě (1000 ml) se jednu hodinu ošetřovala anhydridem kyseliny octové (208 g, 2,04 molů) při teplotě 0°C až 10°C a další hodinu míchala při pokojové teplotě. Po přidání další části anhydridu kyseliny octové (50 g, 0,49 molu) se směs jednu hodinu míchala, ošetřila nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného (100 ml) a přefiltrovala, čímž se získala pevná látka. Tato pevná látka se promyla vodou, vysušila při 60°C ve vakové peci a rekrystalizovala z roztoku ethylacetátu a heptanu, čímž poskytla požadovaný produkt ve formě bílých jehliček (168,5 g, 82% výtěžek).

Příklad 6Příprava 8-benzoyloxy-3-methylchinolinu

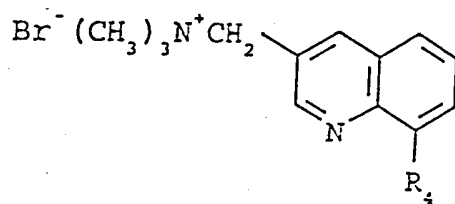
Směs hydrochloridové soli 8-hydroxy-3-methylchinolinu (10 g, 0,051 molu) a triethylaminu (15,5 g, 0,15 molu) v methylenchloridu (100 ml) se přes hodinu ošetřovala benzoylchloridem (10,8 g, 0,077 molu) při teplotě 0°C až 10°C, nechala tři hodiny při pokojové teplotě a naředila vodou. Po oddělení fází se organická fáze promyla vodou, vysušila nad bezvodým síranem hořečnatým a zahustila ve vakuu, čímž se získala pevná látka. Tato pevná látka se rekrystalovala z roztoku heptanu a toluenu, čímž se získal požadovaný produkt ve formě nažloutlých krystalů (8,8 g, 65% výtěžek).

Příklad 7Příprava [(8-acetoxy-3-chinoly) methyl]trimethylamonium-
bromidu

Roztok 8-acetoxy-3-methylchinolinu (168,5 g, 0,84 molu), N-bromosukcinimidu (177,9 g, 1,00 mol) a 2,2'-azobisisobutyronitrilu (6,7 g, 0,04 molu) v chlorobenzenu (1,675 ml) se promýval dusíkem, ohřál na teplotu 80°C až 90°C a při této teplotě se udržoval pod dusíkem 2 hodiny, načež se ochladil na pokojovou teplotu a přefiltroval. Směs filtrátu v acetonu (700 ml) se ošetřila trimethylaminem (75,4 g,

1,28 molu) při teplotě 0°C až 5°C, míchala 30 minut při teplotě 5°C až 10°C, následně další hodinu při pokojové teplotě a po přefiltrování poskytla pevnou látku. Tato pevná látka se promyla acetonem a po vysušení při 60°C ve vakuové peci poskytla požadovaný produkt ve formě bílé pevné látky (180 g, 63% celkový výtěžek).

Použitím v podstatě stejného postupu, s výjimkou toho, že se použily různé 3-substituované-3-methylchinoliny, se získaly následující sloučeniny.

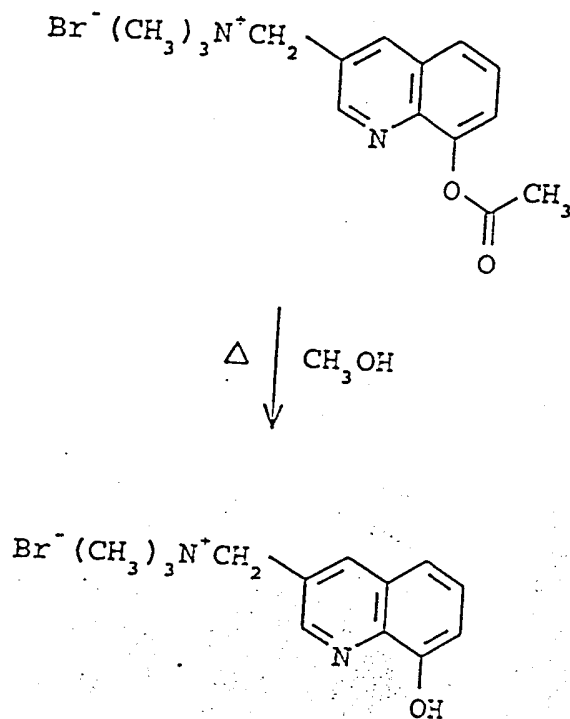


R_4

$\text{OC(O)C}_6\text{H}_5$

OC(O)OCH_3

NO_2

Příklad 8Příprava [(8-hydroxy-3-chinoly)methyl]trimethylamonium-bromidu

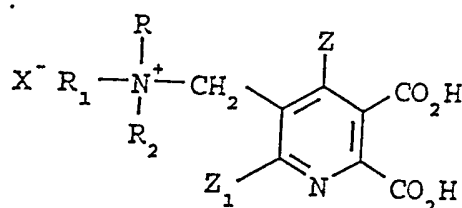
Roztok [(8-acetoxy-3-chinoly)methyl]trimethylamonium-bromidu (5,0 g, 14,7 mmolů) v methanolu se vyřila pod zpětným chladičem 13,5 hodin a následně zahustila ve vakuu. Získaný zbytek se vysušil ve vakuové peci při teplotě 60°C a poskytl požadovaný produkt ve formě bělavé pevné látky (4,4 g, 100% výtěžek).

č.j.	0 4 2 2 7 7
DOŠLO	
03. VI. 97	
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ PŘÍL.	

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy [(5,6-dikarboxy-3-pyridyl)methyl]amoniumhalogenidu majícího

strukturní vzorec



(I)

ve kterém

R, R₁ a R₂ znamenají nezávisle alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a společně mohou R a R₁ mohou tvořit 5- nebo 6-členný kruh případně přerušný atomem kyslíku, síry nebo NR₃ skupinou;

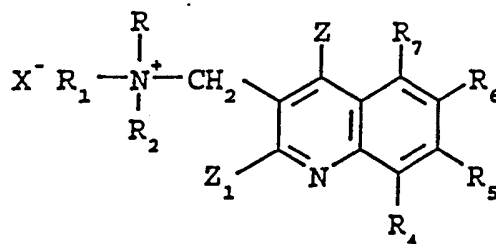
R₃ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

X znamená atom chloru, bromu nebo jódu;

Z znamená atom vodíku nebo halogenu; a

Z₁ znamená atom vodíku, atom halogenu, kyanoskupinu nebo nitroskupinu,

v y z n a ě n ý t í m , že zahrnuje oxidaci substituovaného (3-chinmolylmethyl)ammoniumhalogenidu majícího strukturní vzorec II



(II)

ve kterém

R , R_1 , R_2 , X , Z a Z_1 znamenají substituenty definované v souvislosti s definováním výše uvedeného strukturního vzorce I;

R_4 , R_5 , R_6 a R_7 znamenají nezávisle atom vodíku, hydroxyskupinu, nitroskupinu, $OC(O)R_8$, atom halogenu, NR_9R_{10} , alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, SO_3H , SO_2Cl nebo SH , pod podmínkou, že jedno z R_4 , R_5 , R_6 a R_7 znamená jiný substituent než atom vodíku nebo halogenu;

R_8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylovou skupinu nebo $NR_{11}R_{12}$;

R_9 , R_{10} , R_{11} a R_{12} znamenají nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu;

jeho N-oxidy; a jejich kyselinové adiční soli, s peroxidem vodíku v přítomnosti vodné báze.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že

R , R_1 a R_2 znamenají nezávisle alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

X znamená atom chloru nebo bromu;

Z a Z_1 znamenají atom vodíku;

alespoň jedno z R_4 , R_5 , R_6 a R_7 znamená hydroxyskupinu, nitroskupinu nebo $OC(O)R_8$; a

R_8 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č e n ý t í m , že
 R , R_1 a R_2 znamenají methylovou skupinu;
 X znamená atom bromu;
 R_3 , R_4 a R_7 , Z a Z_1 znamenají atom vodíku;
 R_4 znamená hydroxyskupinu, nitroskupinu nebo
 $OC(O)R_3$; a
 R_2 znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že
peroxid vodíku je přítomen v množství přibližně 8 až 60
molárních ekvivalentů, vztaženo na substituovaný (3-
chinolylmethyl)amoniumhalogenid obecného vzorce II.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že
uvedená vodná báze je přítomna v množství přibližně alespoň
jednoho molárního ekvivalentu, vztaženo na substituovaný
(3-chinolylmethyl)amoniumhalogenid obecného vzorce II.

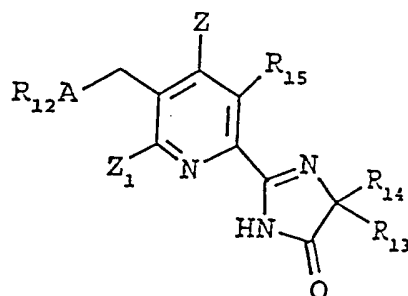
6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m , že
uvedená vodná báze je přítomna v množství přibližně 4
až 10 molárních ekvivalentů.

7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že
uvedenou vodnou bází je vodný roztok hydroxidu
sodného nebo vodný roztok hydroxidu draselného.

8. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že substituovaný (3-chinolylmethyl)amoniumhalogenid obecného vzorce II se oxiduje peroxidem vodíku v přítomnosti vodné báze při teplotě pohybující se v r o z m e z í přibližně od 50°C do 100°C.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č e n ý t í m , že se teplota pohybuje v rozmezí od 75°C do 95°C.

10. Způsob přípravy herbicidní imidazolinonové sloučeniny mající obecný vzorec VI



(VI)

ve kterém

Z a Z₁ znamenají substituenty, jak jsou definovány v nároku 1;

A znamená atom kyslíku nebo síry;

R₁₂ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku případně substituovanou fenylovou skupinou případně substituovanou jednou nebo třemi alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atomy halogenu, nebo

fenylovou skupinu případně substituovanou jednou nebo třemi alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atomy halogenu;

R_{13} znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku;

R_{14} znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku nebo R_{13} a R_{14} mohou tvořit s atomem, na který jsou navázány cykloalkylovou skupinu se 3 až 6 atomy uhlíku případně substituovanou methylovou skupinou a

R_{15} znamená vodík, dialkylaminoskupinu, ve které se alkylový zbytek zvolí z nižších alkylů,

alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku případně substituovanou jednou z následujících skupin: alkoxy skupiny s 1 až 3 atomy uhlíku, halogenu, hydroxyskupiny, cykloalkylskupiny se 3 až 6 atomy uhlíku, benzyloxyskupiny, furylové skupiny, fenylové skupiny, halogenfenylové skupiny, nižší alkylfenylové skupiny, nižší alkoxyfenylové skupiny, nitrofenylové skupiny, karboxylové skupiny, nižší alkoxykarbonylové skupiny, kyanoskupiny nebo trialkylamoniové skupiny, ve které se alkylový zbytek zvolí z nižších alkylů;

alkenylovou skupinu se 3 až 12 atomy uhlíku případně substituovanou jednou z následujících skupin: alkoxy skupiny s 1 až 3 atomy uhlíků, fenylové skupiny, halogenu nebo nižší alkoxykarbonylové skupiny, nebo dvěma alkoxy skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku nebo dvěma halogenovými skupinami;

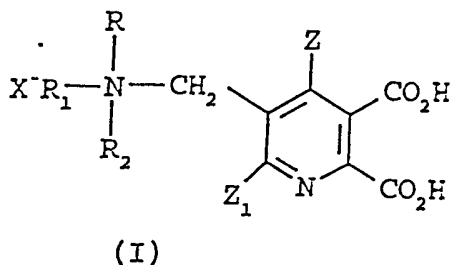
cykloalkylovou skupinou se 3 až 6 atomy uhlíku případně substituovanou jednou nebo dvěma alkylovými skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku;

nebo kationt a

pokud R_{13} a R_{14} reprezentují různé substituenty, potom jeho optické izomery;

v y z n a ě e n ý t í m , že zahrnuje:

(a) přípravu sloučeniny mající obecný vzorec I



ve kterém Z, Z_1 , R, R_1 a R_2 znamenají substituenty, jak jsou definovány v nároku 1, způsobem, který je definován v nároku 1; a

(b) převedení uvedené sloučeniny mající obecný vzorec I na sloučeninu mající obecný vzorec VI.

Zastupuje: