

K I V O N A T

Peszticid vegyületek

A találmány tárgyát az (I) általános képletű peszticid hatású vegyületek – ahol

n 0-tól 4-ig terjedő egész szám;

m 0 vagy 1;

minden egyes R jelentése egymástól függetlenül halogénatom, nitro-, ciano-, hidroxil-, alkil-, alkenil-, halogénezett alkil-, halogénezett alkenil-, alkoxi-, halogénezett alkoxi-, halogénezett alkenil-oxi-, amino-, alkil-amino-, dialkil-amino-, alkoxi-karbonil-, karboxi-, alkanoil-, alkil-tio-, alkil-szulfonil-, alkil-szulfonil-, karbamoil-, alkil-amido-, cikloalkil-, aril- vagy aralkil-csoport;

R¹ és R² egymástól függetlenül adott esetben szubsztituált alkoxicsoport vagy együtt egy =O, =S vagy =N-OR⁹ általános képletű csoportot alkotnak, ahol

R⁹ hidrogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkilcsoport;

R³ hidroxicsoport vagy egy -OL általános képletű csoport, ahol L egy kilépő csoport, vagy egy olyan csoport, amely *in vivo* egy -OL¹ általános képletű csoporttá alakul át, ahol L¹ egy kilépő csoport;

R⁶ adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil-, cikloalkil-, cikloalkenil-, aril-, alkoxi-, alkenil-oxi-, alkinil-oxi-, cikloalkil-oxi-, cikloalkenil-oxi- vagy aril-

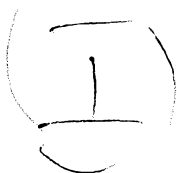
-oxi-csoport;

R^7 és R^8 egymástól függetlenül egy adott esetben szubsztituált alkoxicsoporthoz, vagy együtt egy $=O$, $=S$ vagy $=N-OR^9$ általános képletű csoportot alkotnak, ahol R^9 azonos a fent megadottakkal; és

R^4 és R^5 egymástól függetlenül halogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkil- vagy alkenil-csoport, vagy a közöttük lévő szénatommal együtt egy adott esetben szubsztituált cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoportot képeznek; és

A jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú alkil- vagy alkenil-csoport, amely adott esetben szubsztituálva lehet előnyösen halogénatommal, egy aciklusos szénlánc, amely a naftalingyűrű 3-helyzetéhez és a $-CR^4R^5R^6$ általános képletű csoporthoz kapcsolódik;

azzal a megszorítással, hogy ha R^1 és R^2 , valamint R^7 és R^8 együtt egy-egy $=O$ csoport, m és n értéke 0, R^4 és R^5 metil-, R^6 pedig vinil-csoport, akkor R^3 jelentése hidroxil- és acetoxil-csoporttól eltérő –
valamint sóik képezik.



Peszticid vegyületek

A találmány tárgyát peszticidként, különösen rovar-, atka- és gombaölő szerként használható 1,2,3,4-szubsztituált új naftalinszármazékok, az előállításukra szolgáló eljárás, az ezeket tartalmazó szerkészítmények, valamint a vegyületek és a szerkészítmények kártevők elleni védekezésre való felhasználása képezik.

Az US-A 2.572.946 számú szabadalmi irat ismertet egy atka- és levéltetű elleni szerkészítményt, amelyben a hatóanyag egy (P1) általános képletű vegyület, amely képletben R jelentése egy 6-15 szénatomos alkil-, ciklohexil- vagy ciklohexil-alkil-csoport; a leírásban példákat adnak meg az alkil-, izoalkil-, alkil-cikloalkil- és aralkil-csoportokra, de nem adnak meg specifikus atka- vagy levéltetű elleni hatásadatokat.

A DE-A 26 41 343 A1 számú szabadalmi irat ismerteti a (P2) általános képletű vegyületeket, amely képletben R^1 jelentése egy egyenes, elágazó vagy ciklusos, 8-14 szénatomos alkilcsoport, R^2 jelentése egy egyenes vagy elágazó, 1-17 szénatomos alkil-, 2-17 szénatomos alkenil-, 3-6 szénatomos cikloalkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, metoxi-metil-, etoxi-metil- vagy 2-karboxi-vinil-csoport, X és Y jelentése hidrogén-, fluor-, klór- vagy brómatom, vagy egy metil -vagy metoxicsoport. Ezekről a vegyületekről azt állítják, hogy atka- és levéltetű-ölő hatásúak, de csak azon vegyületeknél mutatták ezt ki, amelyekben R^1 jelentése egy egyenes, 8 vagy 11-14 szénatomos alkilcsoport.

Az US-A 4.110.473 számú szabadalmi irat egy eljárást tartal-

maz növények atkák elleni védelmére azáltal, hogy a növényeket a (P3) általános képletű vegyületekkel kezeljük, ahol Y jelentése hidrogén-, fluor-, klór- vagy brómatom, R^1 jelentése elágazó, ciklusos vagy egyenes, 8-14 szénatomos alkilcsoport, R^2 jelentése elágazó vagy egyenes, 1-12 szénatomos, telített alkil- vagy 3-12 szénatomos, telítetlen alkilcsoport, amely adott esetben egy vagy kettő klór- vagy brómatommal, metoxi- vagy etoxi-csoporttal van szubsztituálva, vagy 3-6 szénatomos cikloalkilcsoport.

A DE-A 38 01 743 számú szabadalmi irat általában ismerteti a (P4) általános képletű vegyületeket, ahol n értéke 0-12, R^1 jelentése hidrogénatom, vagy adott esetben szubsztituált alkil-, aralkil-, alkil-karbonil-, (hetero)aril-karbonil-, alkoxi-karbonil-, alkil-szulfonil- vagy aril-szulfonil-csoport, és R^2 jelentése egy halogénezett alkil-, adott esetben szubsztituált (hetero)aril- vagy szubsztituált cikloalkilcsoport. Ezekről a vegyületekről azt állítják, hogy atka- és gombaölő hatásuk van.

A (P4) általános képletű vegyületek közül tízet specifikusan is megadnak; ezekben n értéke nulla, R^1 jelentése hidrogénatom és R^2 jelentése 4-terc-butil-ciklohexil-, 4-(trimetil-szilil)-ciklohexil-, 4-ciklohexil-ciklohexil-, 2-(trifluor-metil)-ciklohexil- vagy 3,5-bisz(trifluor-metil)-ciklohexil-csoport, vagy n értéke nulla, R^1 jelentése acetilcsoport és R^2 jelentése 4-terc-butil-ciklohexil-, 4-ciklohexil-ciklohexil-, 2- vagy 3-(trifluor-metil)-ciklohexil- vagy 3,5-bisz(trifluor-metil)-ciklohexil-csoport. Ezek közül két (P4) általános képletű vegyület atkaölő hatását mutatják ki, amelyekben n értéke 0, R^1 jelentése

hidrogénatom és R^2 jelentése 4-terc-butil-ciklohexil-, illetve 4-(trimetil-szilil)-ciklohexil-csoport.

Az EP 0077550 számú szabadalmi irat ismerteti a (P5) általános képletű vegyületeket, amelyek képletben R jelentése 1-10 szénatomos alkilcsoport, és leírja azok állatgyógyászati készítményekben való felhasználását különösen protozoonok okozta fertőzések megelőzésére.

A megjelent korábbi közlemények egyike sem kapcsolatos olyan gombaölő, rovarölő vagy atkaölő naftokinon vegyületekkel, ahol a kvaterner szénatom vagy közvetlenül, vagy egy alkil- vagy izo-alkil-csoporton keresztül kapcsolódik a naftokinon-gyűrűhöz.

A PCT/GB95/00953 számú szabadalmi irat a természetben előforduló, (P6) általános képletű vegyületeket ismerteti, ahol R jelentése hidrogénatom vagy hidroxil- vagy acetyl-oxi-csoport, valamint peszticidként, különösen gomba-, rovar- és/vagy atkaölő szerként való alkalmazásukat. Ezeket a vegyületeket korábban növényi metabolitként írták le [Chamy et al., Bol. Soc. Chil. Quim. 38, 187-190 (1993)].

Fieser és munkatársai [J.A.C.S., 70(6), (1948)] közlik olyan 2-alkil-3-hidroxil-naftalin-1,4-dionok előállítását, amelyekben az alkilcsoportok kvaterner szénatomokat tartalmaznak, de nem írnak ezek gombák, rovarok vagy atkák elleni kártevőirtó hatásáról. Ez a közlemény protozoa-ellenes hatású vegyületekkel foglalkozik, és a kvaterner vegyületeket a legkevésbé hatásosak között közlik.

Santisopasri és munkatársai [Biosci.Biotech.Biochem., 59(10), 1999-2000 (1995) és Annual Meeting of the Pesticide Science

Society of Japan, Tokyo, 1993. Március, 55.old.] leírnak egy természetesen előforduló gombaellenes hatású naftalin-1,4-diont, amelyben az alkilcsoport egy 2,6-dimetil-2,6-octadienil-oxi-2,2-dimetil-propilcsoportot és a megfelelő 2,2-dimetil-3-hidroxi-propilcsoport metabolitot tartalmazza.

Sikerült előállítanunk most olyan szintetikus naftokinonokat és rokon vegyületeket, amelyeknek előnyös peszticid tulajdonságaik vannak a szakterületen már ismertekhez képest, különösen meghatározott gombabetegségek és kártevő rovarok és/vagy atkák ellen. A találmány szerinti előnyös szintetikus vegyületeknek kiváló peszticid hatásuk van egyebek között a liszteskék és/vagy atkák és/vagy levéltetvek és/vagy gombák ellen; a legelőnyösebb vegyületek kihasználható aktivitást mutatnak a fentiek közül legalább két, és előnyösen mindegyik csoport ellen. A találmány szerinti vegyületek közül számosnak táplálkozásgátló hatása is van legalább néhány rovarra és atkára.

Egy első szempont szerint találmányunk rendelkezésre bocsátja az (I) általános képletű vegyületeket – amely képletben

n értéke 0-tól 4-ig terjedő egész szám;

m értéke 0 vagy 1;

minden egyes R jelentése egymástól függetlenül halogénatom, nitro-, ciano-, hidroxi-, alkil-, alkenil-, halogénezett alkil-, halogénezett alkenil-, alkoxi-, halogénezett alkoxi-, halogénezett alkenil-oxi-, amino-, alkil-amino-, dialkil-amino-, alkoxi-karbonil-, karboxi-, alkanoil-, alkil-tio-, alkil-szulfinil-, alkil-szulfonyl-, karbamoil-, alkil-amido-, cikloalkil-, aril- vagy aralkil-csoport; és

jellemző, hogy

R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül adott esetben szubsztituált alkoxi-csoport vagy együtt egy $=O$ vagy $=S$ csoportot vagy egy $=N-OR^9$ általános képletű csoportot alkotnak, ahol R^9 jelentése hidrogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkilcsoport;

R^3 jelentése hidroxics csoport vagy egy $-OL$ általános képletű csoport, ahol L egy kilépő csoport vagy egy olyan csoport, amely *in vivo* egy $-OL^1$ általános képletű csoporttá alakul át, ahol L^1 egy kilépő csoport;

R^6 jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil-, cikloalkil-, cikloalkenil-, aril-, alkoxi-, alkenil-oxi-, alkinil-oxi-, cikloalkil-oxi-, cikloalkenil-oxi- vagy aril-oxi-csoport;

R^7 és R^8 jelentése egymástól függetlenül egy adott esetben szubsztituált alkoxi-csoport, vagy együtt egy $=O$ vagy $=S$ csoportot vagy egy $=N-OR^9$ általános képletű csoportot alkotnak, ahol R^9 jelentése megegyezik az előbb megadottakkal; és

R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül halogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkil- vagy alkenil-csoport, vagy a közöttük lévő szénatommal együtt egy adott esetben szubsztituált cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoportot képeznek; és

A jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú alkil- vagy alkenil-csoport, amely adott esetben szubsztituálva lehet előnyösen halogénatommal, vagy egy aciklusos szénlánc, amely a naftalingyűrű 3-helyzetéhez és a $-CR^4R^5R^6$ általános képletű csoporthoz kapcsolódik;

azzal a megszorítással, hogy ha R^1 és R^2 , valamint R^7 és R^8 együtt egy-egy $=O$ csoportot alkotnak, n értéke 0, (i) amikor R^4 és R^5 metilcsoportok, m értéke 0, és R^6 jelentése vinilcsoport, akkor R^3 jelentése hidroxil- vagy acetoxi-csoporttól eltérő, (ii) amikor R^4 és R^5 metilcsoportok, m értéke 0 vagy m értéke 1, akkor, ha A jelentése metilén- $[-CH_2-]$ vagy etilén-csoport $[-(CH_2)_2-]$, és R^3 jelentése hidroxicssoport, akkor R^6 jelentése metilcsoporttól eltérő, (iii) amikor R^4 és R^5 metilcsoportok, m értéke 1, akkor, ha A jelentése etilén-csoport $[-(CH_2)_2-]$, és R^3 jelentése hidroxicssoport, akkor R^6 jelentése klóratomtól eltérő, (iv) amikor R^4 és R^5 közöttük levő szénatommal együtt egy ciklohexil-gyűrűt képeznek, m értéke 1, akkor, ha A jelentése metilén-csoport $[-CH_2-]$, és R^3 jelentése hidroxicssoport, akkor R^6 jelentése metilcsoporttól eltérő, és (v) amikor R^4 és R^5 metilcsoportok, m értéke 1, A jelentése metilén-csoport $[-CH_2-]$, és R^3 jelentése hidroxicssoport, akkor R^6 jelentése hidroxil-metil-csoporttól vagy annak 2,6-dimetil-2,6-oktadienoát-észterétől eltérő — és sóikat.

Ha az (I) általános képletű vegyületek egy olyan szubsztituenst tartalmaznak, amelyet közelebbről meg nem határozva alkil-, alkenil- vagy alkinil-csoportként adunk meg, úgy az lehet egyenes vagy elágazó szénláncú, és szénatomjainak száma elérheti a 12-t, előnyösen a 6-ot és különösen a 4-et. Egy cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoport 3-10, de legelőnyösebben 5-8 szénatomot tartalmazhat. Egy arilcsoport bármilyen aromás szénhidrogéncsoport lehet, különösen fenil- vagy naftil-csoport. Egy aralkilcsoport egy fent meghatározott alkilcsoport lehet, amely egy fent meghatározott arilcsoporttal van szubsztituálva,

különösen egy adott esetben egy alkilcsoporttal szubsztituált benzil-csoport.

Amennyiben a fent leírt szubsztituensek esetében az „adott esetben szubsztituált” megjelölést használjuk, úgy az adott esetben jelenlévő szubsztituens csoportok azok közül kerülhetnek ki, amelyeket szokásos módon használunk a peszticidek fejlesztésében és/vagy az ilyen vegyületek módosítására, hogy befolyásoljuk aktivitásukat, perzisztenciájukat, behatolókéességüket és más tulajdonságaikat. Az ilyen szubsztituensekre specifikus példaként említjük a halogénatomokat, a nitro-, ciano-, hidroxil-, alkil-, alkenil-, halogénezett alkil-, halogénezett alkenil-, alkoxi-, halogénezett alkoxi-, amino-, dialkil-amino-, alkoxi-karbonil-, karboxi-, alkanoil-, alkil-tio-, alkil-szulfinil-, alkil-szulfonyl-, karbamoil-, alkil-amido-, cikloalkil-, fenil- és benzil-csoportokat. Tipikusan 0-3 szubsztituens lehet jelen. Ha a fent említett szubsztituensek bármelyike egy alkilcsoport, vagy egy alkil-szubsztituenst tartalmaz, úgy az lehet egyenes vagy elágazó szénláncú, és tartalmazhat legfeljebb 12, előnyösen legfeljebb 6 és legelőnyösebben legfeljebb 4 szénatomot. Ha a fent említett szubsztituensek bármelyike egy aril- vagy cikloalkil-csoport, vagy egy ilyen szubsztituenst tartalmaz, úgy az aril- vagy cikloalkil-csoport önmagában egy vagy több halogénatommal, nitro-, ciano-, alkil-, alkenil-, halogénezett alkil-, halogénezett alkenil-, alkoxi- vagy halogénezett alkoxi-csoporttal lehet szubsztituálva. Előnyösen az arilcsoport egy fenilcsoport, és a cikloalkilcsoport 3-8, előnyösen 4-7 szénatomot tartalmaz.

Előnyös, ha R – amennyiben jelen van – jelentése egy halogénatom vagy egy nitro-, ciano-, hidroxil-, 1-4 szénatomos alkil-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil-, 2-4 szénatomos alkenil-, halogénezett 2-4 szénatomos alkenil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, halogénezett 1-4 szénatomos alkoxi-, 1-4 szénatomos alkil-amino-, di(1-4 szénatomos alkil)-amino-, 1-4 szénatomos alkoxi-karbonil-, 1-4 szénatomos alkil-tio-, 1-4 szénatomos alkil-szulfonil- vagy 1-4 szénatomos alkil-szulfonil-csoport.

Előnyösebben, R – ha jelen van – jelentése halogénatom vagy egy 1-4 szénatomos alkil-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil-, 2-4 szénatomos alkenil-, halogénezett 2-4 szénatomos alkenil-, 1-4 szénatomos alkoxi- vagy halogénezett 1-4 szénatomos alkoxi-csoport.

Előnyösen n értéke 0, 1 vagy 2, és különösen előnyös, ha n értéke 0.

Ugyancsak előnyös, ha R^1 és R^2 egymástól függetlenül 1-4 szénatomos alkoxicsoporthoz, különösen metoxicsoporthoz tartoznak, vagy együtt egy $=O$ csoportot vagy $=N-OR^9$ általános képletű csoportot alkotnak, ahol R^9 egy hidrogénatomot vagy egy 1-4 szénatomos alkilcsoportot, különösen egy metilcsoportot jelent. Különösen előnyös, ha R^1 és R^2 egyformán metoxicsoporthoz, vagy együtt egy $=O$ csoportot alkotnak.

Ha R^3 jelentése egy $-OL$ általános képletű csoport, ahol L egy kilépő csoportot jelent, vagy egy olyan csoport, amely *in vivo* egy $-OL^1$ általános képletű csoporttá alakul át, úgy L bármely olyan kilépő csoport lehet, amelyet szokásos módon kilépő csoportnak használnak. Előnyös, ha a kilépő csoport olyan, hogy

az LOH általános képletű sav pK_a értéke vízben 1-7, előnyösebben 1-6 és különösen 1-5.

Ha R^3 jelentése egy olyan csoport, amely *in vivo* átalakul egy $-OL^1$ általános képletű csoporttá, ahol L^1 egy kilépő csoport, úgy előnyös, ha az átalakulás egy megvédeni kívánt növényben vagy egy leküzdeni kívánt kártevőben történik meg, előnyösen a növény vagy a kártevő enzimeinek hatására. Így például, ha R^3 egy β -sav-csoport, így egy $-O-CH_2CH_2CO-OH$ csoport, ahol a $-CH_2CH_2CO-OH$ csoport nem kilépő csoport, úgy ez enzimatikusan – például egy β -oxidáz által – *in vivo* oxidálódhat egy $-O-CO-CH_2-CO-OH$ csoporttá, ahol a $-CO-CH_2-CO-OH$ csoport már egy kilépő csoport.

R^3 jelentése előnyösen egy $-OR^{10}$ általános képletű csoport, ahol R^{10} jelentése hidrogénatom, adott esetben szubsztituált alkil-, aril- vagy aralkil-csoport, vagy egy $-CO-R^{11}$, $-CO-O-R^{11}$, $-SOR^{11}$, $-SO_2R^{11}$, $-P(X)(OR^{12})(OR^{13})$, $-P(X)(R^{12})(OR^{13})$, $-P(OR^{12})(OR^{13})$ vagy $-P(R^{12})(OR^{13})$ általános képletű csoport, ahol R^{11} jelentése hidrogénatom, adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, aril- vagy aralkil-csoport vagy egy $-NR^{12}R^{13}$ általános képletű csoport; R^{12} és R^{13} jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy egy adott esetben szubsztituált alkilcsoport, és X egy oxigén- vagy kénatom. Ahol R^{10} vagy R^{11} jelentése egy adott esetben szubsztituált aril- vagy aralkil-csoport, ott előnyös, ha az arilcsoport fenilcsoport, és az esetleges szubsztituens halogénatom, nitro- vagy 1-4 szénatomos alkil-csoport. Különösen előnyös a fenilgyűrű 4-helyzetű szubsztituálása. Az R^3 esetében az „adott esetben szubsztituált” kife-

jezés magában foglalja a szilíciumot tartalmazó csoportokat, így a trialkil-szilil-csoportokat, például a trialkil-szilil-csoporttal való szubsztitúciót az R^{10} , R^{11} vagy R^{12} általános képletű csoportokon.

R^3 jelentése előnyösen hidroxicsoport, vagy egy $-O-CO-R^{11}$ vagy $-O-CO-OR^{11}$ általános képletű csoport, ahol R^{11} jelentése hidrogénatom, 1-12 szénatomos alkil-, 1-12 szénatomos hidroxialkil-, 1-12 szénatomos karboxi-alkil-, fenil- vagy benzilcsoport.

R^3 jelentése különösen előnyösen hidroxicsoport vagy egy $-O-CO-R^{11}$ általános képletű csoport, ahol R^{11} jelentése hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkil-, halogénezett 1-6 szénatomos alkil-, fenil- vagy benzil-csoport. Legelőnyösebb, ha R^{11} jelentése metil-, etil-, propil- vagy butil-csoport.

R^6 jelentése előnyösen 1-16 szénatomos alkil-, 2-6 szénatomos alkenil-, halogénezett 1-16 szénatomos alkil-, halogénezett 2-16 szénatomos alkenil-, 1-16 szénatomos alkanoil-alkil-, 1-16 szénatomos alkoxi-alkinil-, 1-16 szénatomos alkoxi-, halogénezett 1-16 szénatomos alkoxi- vagy 1-16 szénatomos alkoxi-alkoxi-csoport. Előnyösebben ezek a csoportok 1-6 szénatomosak, illetve 2-6 szénatomosak az alkenilcsoportok esetében.

Még előnyösebben R^6 jelentése 1-6 szénatomos alkil-, különösen metil- vagy etil-, halogénezett 1-6 szénatomos alkil-, például trifluor-metil-, difluor-metil- vagy fluor-metil-, vagy 2-6 szénatomos alkenil- vagy halogénezett 2-6 szénatomos alkenil-csoport.

R^7 és R^8 jelentése előnyösen egymástól függetlenül 1-4 szén-

atomos alkoxicsoport, vagy együtt egy $=O$ csoportot vagy egy $=N-OR^9$ általános képletű csoportot alkotnak, ahol R^9 jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, de különösen előnyös, ha R^7 és R^8 jelentése egyaránt metoxicsoport vagy együtt egy $=O$ csoportot alkotnak.

A szakterületen járatosak felismerik, hogy azok a vegyületek, ahol R^1 és R^2 , valamint R^7 és R^8 jelentése egyaránt alkoxicsoport, vagy ahol együtt $=S$ illetve $-NOR^9$ csoportokat alkotnak, a megfelelő naftokinonok potenciális biológiai prekursorai, azoké a naftokinonoké, amelyek találmányunk előnyös vegyületei.

Előnyösen R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül 1-4 szénatomos alkil-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil-, 2-4 szénatomos alkenil- vagy halogénezett 2-4 szénatomos alkenilcsoport, vagy a közöttük lévő szénatommal együtt egy adott esetben szubsztituált cikloalkil- vagy cikloalkenil-gyűrűt képeznek, amely gyűrű előnyösen adott esetben halogénatommal, alkil-, halogénezett alkil-, alkenil- vagy halogénezett alkenil-csoporttal lehet szubsztituálva.

Az (I) általános képletű vegyületek sókat képeznek például akkor, ha R^3 jelentése hidroxicsoport. Az ilyen sók képzéséhez alkalmas bázisok közé szervetlen bázisok, például nátrium-hidroxid, kálium-hidroxid vagy nátrium-karbonát vagy szerves bázisok, például terciér aminok, így trietil-amin vagy ciklusos aminok, így pirrolidin, tartoznak.

A szakemberek tisztában vannak azzal, hogy a találmány szerinti vegyületek közül sok különböző geometriai izomerek és

diasztereomerek alakjában létezhet. Mind az egyedi izomerek, mind azok keverékei találmányunk oltalmi körébe tartoznak.

Megállapítottuk, hogy a találmány szerinti vegyületek különösen érdekesek abból a szempontból, hogy peszticid hatásuk van olyan kártevő fajok és törzsek ellen, amelyek rezisztensek a jelenleg általánosan használt peszticidekkel szemben. Így tehát a találmány szerinti vegyületek különös alkalmazási területe lehet a kereskedelemben kapható peszticidekkel szemben rezisztens rovar-, atka- és gombatörzsek elleni védekezés. Megállapítottuk azt is, hogy az (I) általános képletben a gyűrű 3-helyzetű szénatomjához vagy az A csoporthoz kapcsolódó, és az R^4 , R^5 és R^6 csoportokat hordozó jellemző kvaterner szénatom legalább három adott konfigurációt biztosít ahhoz, hogy a kártevők meghatározott csoportja elleni védekezéshez különleges aktivitás-profil alakítsunk ki.

Találmányunk első szempontja szerinti első előnyös meghatározott vegyületcsoportban a kvaterner szénatom közvetlenül szomszédos a naftalingyűrűvel a $-CR^4R^5R^6$ általános képletű csoport formájában, ahol R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül halogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkil- vagy alkenil-csoport, kivéve azokat a vegyületeket, amelyek a PCT/GB95/00953 számú szabadalmi iratban már le vannak írva, és amelyeket az (I) általános képlet meghatározásakor tett megszorításban meghatároztunk.

Az első előnyös meghatározott csoportba a (II) általános képletű vegyületek — amely képletben R , R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 és R^8 jelentése, valamint n értéke azonos

az (I) általános képletű vegyületeknél megadottakkal, R^4 és R^5 jelentése pedig halogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkil- vagy alkenilcsoport — és sóik tartoznak.

A (II) általános képletű vegyületek közül előnyösebbek azok, ahol n értéke 0, R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal egyaránt $=O$ csoportot képez; R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül 1-4 szénatomos alkil- vagy halogénezett 1-4 szénatomos alkil-csoport, és R^6 jelentése 1-7 szénatomos alkil-, halogénezett 1-7 szénatomos alkil-, 1-7 szénatomos alkoxi-alkil-, 1-7 szénatomos alkoxi-, 1-7 szénatomos alkoxi-alkoxi-, 2-7 szénatomos alkenil-, halogénezett 2-7 szénatomos alkenil- vagy 2-7 szénatomos alkoxi-alkenil-csoport. R^3 jelentése előnyösen hidroxicsoport vagy egy $-O-CO-R^{11}$ általános képletű csoport, ahol R^{11} jelentése 1-3 szénatomos alkil- és legelőnyösebben hidroxicsoport. Még előnyösebben R^6 jelentése 1-7 szénatomos alkil-, 2-7 szénatomos alkenil-, halogénezett 1-7 szénatomos alkil- vagy halogénezett 2-7 szénatomos alkenil-csoport, és R^6 jelentése legelőnyösebben 1-6 szénatomos alkil-, halogénezett 1-6 szénatomos alkil-, 2. szénatomos alkenil- vagy halogénezett 2 szénatomos alkenil-csoport. R^4 és R^5 legelőnyösebben metilcsoportok.

Azt találtuk, hogy az első előnyös csoport vegyületeinek általában eredményes peszticid hatása van rovarokra, atkákra és gombákra, különösen atkákra és liszteskékre. A liszteskék közül különösen érzékenyek a *Bemisia*-fajok.

Találmányunk első szempontjának második előnyös meghatározott vegyületcsoportjában a kvaterner szénatom egy cikloalkil-

vagy cikloalkenil-gyűrű része, és így az előnyös (I) általános képletű vegyületek második csoportját a (III) általános képletű vegyületek — amely képletben

n értéke és A , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 és R^8 jelentése azonos az (I) általános képletű vegyületeknél megadottakkal;

m 0 vagy 1; és

R^4 és R^5 a közöttük lévő szénatommal együtt egy adott esetben szubsztituált cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoportot alkotnak —

képezik.

A (III) általános képletű vegyületek csoportjából előnyösebbek azok, ahol R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal egyaránt $=O$ csoport; n és m értéke 0; R^4 és R^5 a közöttük lévő szénatommal együtt egy teljesen telített cikloalkil-gyűrűt képeznek, amely adott esetben szubsztituált; és R^6 jelentése adott esetben halogénatommal szubsztituált 1-16 szénatomos alkil- vagy 2-16 szénatomos alkenil-csoport. R^3 jelentése előnyösen hidroxicsoporthoz vagy egy $-O-CO-R^{11}$ vagy $-O-CO-O-R^{11}$ általános képletű csoport, ahol R^{11} jelentése 1-3 szénatomos alkilcsoport, és legelőnyösebben hidroxicsoporthoz.

Még előnyösebben R^4 és R^5 a közöttük lévő szénatommal együtt egy 4-8 szénatomos cikloalkilgyűrűt alkotnak, amely adott esetben szubsztituált, legelőnyösebben klór- vagy fluoratommal; még előnyösebben ez egy 5-8 szénatomos cikloalkilgyűrű, és R^6 jelentése 1-6 szénatomos alkil-, 2-6 szénatomos alkenil-, halogénezett 1-6 szénatomos alkil- vagy halogénezett 2-6 szénatomos alkenil-csoport vagy egy halogénatom. A csoport kivételesen aktív

vegyületei azok, ahol R^4 és R^5 a közöttük lévő szénatommal együtt egy ciklohexilcsoportot képeznek, és R^6 jelentése 1-2 szénatomos alkil- vagy 2 szénatomos alkenil-csoport.

A második előnyös csoport előnyös vegyületei különösen hatások atkák és liszteskék, valamint számos gomba ellen; a legaktívabb vegyületek kivételesen aktívak a liszteskék, különösen a *Bemisia*-fajok ellen, miközben megőrzik atkaellenes hatásukat.

A találmány első szempontjának harmadik meghatározott vegyületcsoportjában a kvaterner szénatom nem tagja egy cikloalkil- vagy egy cikloalkenil-csoportnak, és a naftalingyűrűtől 2-16 szénatom, előnyösebben 2-10 szénatom választja el. Legelőnyösebb, ha a kvaterner szénatomot 4-8 szénatom választja el a naftalingyűrűtől.

Így az előnyös (I) általános képletű vegyületek ezen meghatározott csoportját az előnyös, (IV) általános képletű vegyületek — amely képletben n értéke és A , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 és R^8 jelentése azonos az (I) általános képletű vegyületeknél megadottakkal; és R^4 és R^5 egymástól függetlenül halogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkil- vagy alkenilcsoport — képezik.

A liszteskék elleni védekezés céljára az A csoportot előnyösen 3-7 szénatom alkotja a naftalingyűrű és a kvaterner szénatom között, különösen ha az egy egyenes alkilénlánc.

A levéltetvek elleni nagy hatékonyság érdekében A jelentése előnyösen egy 4-8 szénatomos lánc a naftalingyűrű és a kvaterner szénatom között, különösen ha az egy egyenes alkilénlánc.

Mindkét körülmény esetén, ha az A összekötő szénláncon egy vagy több oldallánc van, a legjobb aktivitás úgy érhető el, hogy rövidebb láncot használunk a naftalingyűrű és a kvaterner szénatom között.

A (IV) általános képletű vegyületcsoport előnyösebb vegyületei azok, ahol R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal egyaránt $=O$ csoportot képeznek; m értéke 1; és A jelentése 3-8 szénatomos alkil- vagy alkenil-lánc, amely halogénatommal vagy egy esetleg halogénezett oldallánccal lehet szubsztituálva. R^4 , R^5 és R^6 jelentése előnyösen 1-6 szénatomos alkil- vagy halogénezett alkil-, 2-6 szénatomos alkenil- vagy halogénezett alkenil-csoport lehet. R^3 jelentése előnyösen hidroxics csoport vagy egy $-O-CO-R^{11}$ vagy $-O-CO-O-R^{11}$ általános képletű csoport, ahol R^{11} jelentése 1-3 szénatomos alkilcsoport, legelőnyösebben hidroxics csoport.

Ezen csoport előnyös vegyületei azok, amelyekben A jelentése egy $-(CH_2)_a-$ általános képletű csoport, ahol „a” 1-7 közötti egész szám, vagy egy $-(CH_2)_a-CH=CH-(CH_2)_b-$ általános képletű csoport, ahol „a” és „b” egész számok, amelyek összege 0 - 6, előnyösebben 0 - 5, és legelőnyösebben 0 - 4 lehet, és ezek analógjai, ahol ezekben a csoportokban egy vagy több szénatom alkil-, halogénezett alkil-, alkenil- vagy halogénezett alkenil-csoporttal vagy halogénatommal lehet szubsztituálva.

Egy második szempont szerint találmányunk biztosítja az (I) általános képletű vegyületek peszticidként, különösen rovar-, atka- és/vagy gombaölő szerként való alkalmazását, különösen atkák, liszteskék, levéltetvek és/vagy gombák ellen. Különösen érzékeny liszteskék a *Bemisia*-fajok. Különösen érzékeny levéltet-

vek a *Myzus*- és *Aphis*-fajok. Különösen érzékeny gombák az *Aspergillus*-, *Piricularia*-, *Erysiphe*- és *Botrytis*-fajok.

A második szempont előnyös megvalósítása a (II) általános képletű vegyületek peszticidként való alkalmazása rovarok, atkák és/vagy gombák ellen.

A második szempont második előnyös megvalósítása a (III) általános képletű vegyületek peszticidként való alkalmazása atkák, levéltetvek és/vagy liszteskék ellen.

A második szempont harmadik előnyös megvalósítása a (IV) általános képletű vegyületek peszticidként való alkalmazása atkák, és/vagy levéltetvek ellen.

Az (I), (II), (III) és (IV) általános képletű vegyületek közvetlen peszticid hatása, azaz a direkt toxikus hatás mellett kimutattuk, hogy a vegyületeknek táplálkozásgátló hatása van számos bogárra, különösen *Diabrotica*-fajokra (amerikai kukorica-bogár) és a *Phaedon cochleariae*-ra (torma levélbogár), valamint lepkékre, így a *Spodoptera littoralis*-ra és a *S. frugiperda*-ra (vándor bagolylepke), valamint a már említett fajokra. Így tehát a találmány tárgyát képezi a találmány szerinti vegyületek alkalmazása olyan peszticidként, amely rovarokra és atkákra táplálkozásgátló hatású.

Találmányunk negyedik szempontja egy eljárás kártevők, különösen rovarok, atkák és gombák elleni védekezésre egy adott helyen úgy, hogy azt a helyet egy (I) általános képletű, előnyösen egy (II), (III) vagy (IV) általános képletű vegyülettel kezeljük.

Előnyösen az adott hely a kártevőket, azaz a rovarokat, at-

kákat és/vagy gombákat önmagukat vagy olyan élőhelyeket je-lent, amelyeket a kártevők megtámadnak vagy megtámadtak. Előnyösebben az adott hely magukat a kártevőket, a kártevők által megtámadható vagy megtámadott tárolt élelmiszert, növényeket vagy állatokat, az ilyen növények magvait vagy a közeget jelenti, amelyben az ilyen növényeket termesztik vagy termesztetni fogják. Pontosabban, az (I) általános képletű vegyületek használhatók lakásokban a házilég és más rovarok, atkák és gombák elleni védekezésre, kertészetekben és mezőgazdaságban a tárolt élelmiszerek, elsősorban gombák kezelésére, vagy fejlődő növénykultúrák, így gyapot vagy rizs permetezésére a kártevők, különösen a liszteskék és rokon fajok elleni védekezésre, és humán- vagy állategészségügyi célból, például lábasjóság permetezésére a rovar- és atkafertőzések megelőzése vagy kezelése céljából.

Találmányunk ötödik szempontját az (I) általános képletű, különösen pedig a (II), (III) és (IV) általános képletű vegyületek előállítására szolgáló eljárások képezik.

Azokat az (I) általános képletű vegyületeket — amelyekben m értéke 0 — úgy állítjuk elő, hogy egy (V) általános képletű vegyületet — ahol

n , R és R^3 jelentése megegyezik a fent megadottakkal, R^3 különösen hidroxicsoport —

reagáltatunk egy (VI) általános képletű vegyülettel — ahol

X egy kilépő csoport, előnyösen hidroxicsoport vagy halogénatom, különösen klór- vagy brómatom;

R^{111} , R^{121} és R^{131} jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkilcsoport; és

R^4 és R^5 jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal —

egy (VII) általános képletű vegyületté — ahol

n , R^{111} , R^{121} , R^{131} , R^4 és R^5 jelentése megegyezik a fent megadottakkal.

Ha X jelentése hidroxicsoport, úgy a reakciót a Mitsunobu-reakciónak megfelelő körülmények között hajthatjuk végre, azaz dietil-azo-dikarboxilátot és trifenil-foszfint használva, például tetrahidrofuránban, 0 °C-on. Ha X jelentése halogénatom, úgy a reakciót alkilező körülmények között hajthatjuk végre, azaz egy alkalmas oldószert, például metilén-dikloridot és egy bázist, például trietil-amint használva.

Ezután a (VII) általános képletű vegyületet egy alkalmas oldószerben, előnyösen egy alkoholban, például etanolban melegítve egy Claisen-típusú átrendeződéssel a (VIII) általános képletű vegyületet kapjuk.

Az is lehetséges, hogy egy alkil-aldehidet közvetlenül egy (V) általános képletű vegyülettel reagáltatunk egy poláros szerves oldószerben, bázikus körülmények között, például pirrolidin jelenlétében, majd a terméket savas körülmények között melegítjük, például 4-toluolszulfonsavval egy apoláros oldószerben, például benzolban, és így vízkilépéssel egy 3-alkenil-szubsztituált-naftalin-származékhoz jutunk.

A (VIII) általános képletű vegyületek megfelelnek azon (I), (II) és (III) általános képletű vegyületeknek, amelyekben R^6 jelentése egy adott esetben szubsztituált alkenilcsoport, és különböző származékképző eljárásokkal átalakíthatók más (I) álta-

lános képletű vegyületekké.

Így például egy olyan (I) általános képletű vegyület, ahol R^6 jelentése adott esetben szubsztituált alkilcsoport, egy megfelelő, (VIII) általános képletű vegyület hidrogénezésével állítható elő, például hidrogéngázt használva palládium/szén katalizátorral. A legtöbb (V) általános képletű vegyület a kereskedelemben kapható, de egyébként a megfelelő 2-hidroxi-benzokinonból állíthatók elő Diels-Alder reakcióval.

Egy, az (I), (II), (III) és (IV) általános képletű vegyületek előállítására szolgáló másik eljárásban, amely különösen alkalmas olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyekben m értéke 1, azaz (III) és (IV) általános képletű vegyületek előállítására, egy (V) általános képletű vegyületet — ahol n , R és R^3 jelentése megegyezik a fent megadottakkal — egy $CR^4R^5R^6-(A)_m-COOH$ általános képletű karbonsavval — ahol A , m , R^4 , R^5 és R^6 jelentése megegyezik a fent megadottakkal — reagáltatunk egy szabadgyök-iniciátor, például diammónium-peroxo-diszulfát és ezüst-nitrát jelenlétében, egy alkalmas oldószerben, például vizes acetonitrilben egy (I), (II), (III) vagy (IV) általános képletű vegyületté.

Az így előállított (I) általános képletű vegyületek a fent említett derivatizáló eljárásokat vagy azok kombinációit használva tovább reagáltathatók újabb (I) általános képletű vegyületekké.

Ezt az alternatív eljárást használva, abban az esetben, ha R^4 és R^5 a közöttük lévő szénatommal együtt egy 3-10 szénatomos cikloalkil- vagy cikloalkenil-gyűrűt képeznek, az 1-metil-ciklo-

alkil- vagy -cikloalkilén-karbonsavak közül sok a kereskedelem-
ben kapható, és karbonsav-részük ismert eljárásokkal megnyúj-
tható, hogy hosszabb szénláncot kapjunk, és azután azt kívánt
esetben szubsztituálhatjuk a szakemberek által jól ismert tech-
nikákkal. Így például az Arnst-Eistert reakciót használva egy
metilén-egységgel meghosszabbíthatjuk a láncot [Meier and Zel-
ler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14, 32 (1975)]. Másrészt azo-
kat a vegyületeket, ahol m értéke 1, úgy állíthatjuk elő, hogy a
megfelelő cikloalkanont etil-ciano-acetáttal, majd utána egy
Grignard-reagenssel reagáltatjuk, amit hidrolízis követ, hogy
megkapjuk az (1-szubsztituált-cikloalkil)-ecetsavat [lásd példá-
ul Amsterdamsky et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3-4, (2), 635-643
(1975); és a szénlánc egylépésenkénti meghosszabbításáról Mush,
M.A. (doktori értekezés), Univ. Washington, Diss. Abt. 14, 765
(1954)] .

Az olyan vegyületek előállításához, amelyekben R^4 és R^5 egy
magasabb szénatomszámú gyűrűben vesznek részt, a megfelelő, mo-
nóbróm-szubsztituált cikloalkil- vagy cikloalkenil-vegyületeket
karbonsavvá alakíthatjuk a Grignard-vegyület elkészítésével,
magnéziumot használva, majd azt szén-dioxiddal kezelve például
szárazjég alakjában. Az így előállított karbonsav átalakítható
1-karboxiláttá alkilezéssel, például egy $I-R^6$ általános képletű
vegyületet, így metil-jodidot használva, butil-lítium jelenlété-
ben, ahol R^6 egy fent megadott jelentésű csoport, amely ilyen
körülmények között stabil.

Az 1-fluor-cikloalkil/cikloalkenilkarbonsavak előállítására
a *Chem. Abst.* **75**: 17761u számú kivonatban leírt eljárást hasz-

nálhatjuk, ahol 1,3-butadiént reagáltatunk 1-fluor-akrilsavval hidrokinon jelenlétében, melegítéssel, majd ezt követően redukáljuk a gyűrű telítetlen kötését, hogy a cikloalkenilvegyületet cik-loalkillé alakítsuk át. Másrészt a 2-keto-cikloalkil-karboxilát vegyületet nátrium-etanoláttal és fluor-gázzal reagáltatva kapjuk meg az 1-fluor-2-keto-cikloalkil-karboxilátot és a ketocsoportot ezután redukáljuk (i) metántiollal, (ii) Raney-nikkellel és (iii) kálium-hidroxiddal [J. Org. Chem. 48, 724-727 (1983); J. Org. Chem. 47, 3242-3247 (1982)].

A cikloalkil/cikloalkilén-gyűrű szubsztituálása, például alkilezése a karboxilcsoporthoz képest 1-es helyzettől eltérő pozícióban a szakemberek által ismert módszerekkel valósítható meg. A gyűrűben egyszeresen telítetlen cikloalkilénkarbonsav-észterekből kiindulva az alkilezés a fent leírt módon az 1-es helyzetbe irányítható, majd iniciátorként fényt használva, egy $R^{20}-X$ általános képletű vegyülettel – ahol R^{20} jelentése alkil- vagy halogénezett alkilcsoport, X jelentése halogénatom –, például egy CF_3-X általános képletű vegyülettel reagáltatva lehetővé válik egy alkil- vagy halogénezett alkil-, például trifluor-metil-csoport bevitele. Ezután palládium/szén katalizátor használatával a telítetlen kötés telíthető.

Az 1-(trifluor-metil)-cikloalkil/cikloalkenil-karboxilátokhoz úgy juthatunk el, hogy például a metil-cikloalkil/cikloalkenil-karboxilátot, például trifluor-metil-jodiddal reagáltatjuk lítium-diizopropil-amid (LDA) jelenlétében, vagy az 1-keto-cikloalkil/cikloalkenil-karboxilátot trifluor-metil-jodiddal reagáltatjuk trietil-amin jelenlétében, amit redukálás követ. Más-

részt 2-(trifluor-metil)-akrilsavat reagáltathatunk egy adott esetben szubsztituált 1,3-butadiénnel, hidrokinon jelenlétében melegítve, hogy megkapjuk az adott esetben szubsztituált 1-(trifluor-metil)-cikloalkenil-karbonsavat.

Az olyan vegyületeket, amelyekben R^6 telítetlen, úgy állíthatjuk elő, hogy Wood és munkatársai [J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1, 1645-1659 (1985)] módszerét használva előállítunk egy (IX) általános képletű vegyületet — ahol

R^{141} jelentése hidrogénatom, vagy egy adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil-, aril-, alkoxi-, alkenil-oxi-, alkinil-oxi- vagy aril-oxi-csoport —

majd ezt a vegyületet reagáltatjuk a naftokinonnal a fent leírt, átrendeződést elősegítő körülmények között. Az ilyen vegyületek redukálása lehetővé teszi az izoalkil-csoportok kialakítását.

A találmány szerinti vegyületek előállításának egy még további eljárásában egy (V) általános képletű vegyületet egy $X-(A)_m-CR^4R^5R^6$ általános képletű vegyülettel reagáltatunk, ahol R^4 , R^5 , R^6 , A és m jelentései megegyeznek az (I) általános képletnél megadottakkal, és

X jelentése egy kilépő csoport, amit a vegyületből kiléptetve, egy $+(A)_m-CR^4R^5R^6$ általános képletű, elektromosan töltött csoportot kapunk; X például halogénatom vagy tozilcsoport lehet. Ezt a reakciót egy sav, például egy Lewis-sav, így alumínium-klorid jelenlétében, nagyjából a Fieser és Gates által leírt reakciókörülményeket alkalmazva hajtjuk végre [J. Am. Chem. Soc. 63, 2943-2953 (1941)].

A szakemberek számos más módot is alkalmazhatnak arra, hogy

eljussanak az (I) általános képletű vegyületekhez.

Az olyan (I) általános képletű vegyületeket, amelyekben R^3 jelentése egy kilépő csoport, úgy állíthatjuk elő, hogy egy olyan (I) általános képletű vegyületet, amelyben R^3 jelentése hidroxicsoport, egy $X-L$ általános képletű vegyülettel – ahol X jelentése halogénatom – reagáltatunk egy szerves bázis, előnyösen egy tercier amin, így trietil-amin vagy egy szervetlen bázis, így nátrium-karbonát jelenlétében. Így például az olyan (I) általános képletű vegyületek, amelyekben R^3 jelentése egy $-O-CO-R^{11}$ általános képletű csoport – ahol R^{11} jelentése megegyezik a fent megadottakkal – egy alkalmas, (V) általános képletű vegyület hidroxicsoportjának acilezésével állíthatók elő, például egy $R^{11}-CO-Cl$ általános képletű savkloridot használva egy alkalmas oldószerben, például metilén-dikloridban, egy bázis, például trietil-amin jelenlétében. Másrészt azok az (I) általános képletű vegyületek, ahol R^3 jelentése egy hidroxicsoport, reagáltathatók egy $HO-L$ általános képletű savval – ahol L jelentése megegyezik a fent megadottakkal és tartalmaz egy savas karbonilcsoportot – egy vízelvonó szer, például diciklohexil-karbodiimid jelenlétében. Az ilyen vegyületekhez egy másik utat az kínál, ha egy (I) általános képletű vegyület – ahol R^3 jelentése hidroxicsoport – egy fémsóját, azaz egy olyan vegyületet, ahol R^3 jelentése egy $-OMe$ csoport – ahol Me egy fémion – reagáltatunk egy $X-L$ általános képletű, fent már megadott vegyülettel.

Azok az (I) általános képletű vegyületek, amelyekben R^1 az R^2 -vel és/vagy R^7 az R^8 -cal egymástól függetlenül egy adott

esetben szubsztituált alkoxicsoportot jelentenek, egy alkalmas (V) általános képletű vagy megfelelő (I) általános képletű vegyület egyik vagy mindkét karbonilcsoportjának ketalizálásával állíthatók elő például egy alkalmas alkoholt használva bázikus vagy savas körülmények között, például metanolos kálium-hidroxid oldatot használva.

Azok az (I) általános képletű vegyületek, amelyekben R^1 az R^2 -vel és/vagy R^7 az R^8 -cal együtt egy-egy tioxocsoportot ($=S$) képeznek, úgy állíthatók elő, hogy egy alkalmas (I) általános képletű vegyületet – ahol R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal egyaránt egy-egy oxocsoportot alkot – egy alkalmas reagenssel, például Lawesson-reagenssel [2,4-bisz(4-metoxi-fenil)-1,3-ditia-2,4-difoszfetán-2,4-diszulfid] reagáltatunk, szükség esetén védőcsoportokat használva.

Azok az (I) általános képletű vegyületek, amelyekben R^1 az R^2 -vel és/vagy R^7 az R^8 -cal együtt egy-egy $=N-OR^9$ általános képletű oximcsoportot alkot, – ahol R^9 jelentése megegyezik a fent megadottakkal – úgy állíthatók elő, hogy egy alkalmas (I) általános képletű vegyületet – ahol R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal egyaránt oxocsoportot alkotnak – hidroxil-aminnal vagy egy R^9O-NH_2 általános képletű alkoxi-aminnal – ahol R^9 jelentése megegyezik a fent megadottakkal – reagáltatunk egy bázis, például piridin jelenlétében.

A fenti derivatizáló eljárások kombinálásával eljuthatunk a kívánt (I) általános képletű vegyülethez.

Találmányunk hatodik oldala egy készítmény, amely egy (I) általános képletű, és előnyösen egy (II), (III) vagy (IV) álta-

lános képletű vegyületet tartalmaz legalább egy vivőanyaggal együtt. Az ilyen készítmények tartalmazhatnak egy találmány szerinti vegyületet, vagy számos találmány szerinti vegyület keverékét. Az is elképzelhető, hogy a különböző izomerek vagy izomer-keverékek aktivitása különböző fokú vagy spektrumú, így tehát a készítmények egyedi izomereket vagy izomerek keverékét tartalmazhatják.

A találmány szerinti készítmények tipikusan 0,001-95 tömeg % (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaznak. A használatra kész készítmények előnyösen 0,001-25 tömeg % hatóanyagot tartalmaznak. Az olyan készítményekben azonban, amelyeket a felhasználás előtt felhígítandó koncentrátumként hoznak forgalomba, a hatóanyag magas koncentrációban, például akár 95 tömeg %-ban is lehet jelen.

A találmány szerinti készítmények összekeverhetők különböző alkalmas vivőanyagokkal, így oldószerekkel, hígítószerekkel és/vagy felületaktív anyagokkal, hogy porokká, szemcsés szilárd anyagokká, nedvesíthető porokká, szűnyogfogó szalagokká vagy más szilárd készítményekké, vagy emulziókká, emulgeálható koncentrátumokká, permetekké, aeroszolokká vagy más folyékony készítményekké legyenek formálva. Az alkalmas oldó- és hígítószerek közé tartozik a víz, az alifás és aromás szénhidrogének, így a xilol vagy más kőolajlepárlási frakciók, vagy az alkoholok, így az etanol. A felületaktív anyagok lehetnek anionos, kationos vagy nem-ionos típusúak. A készítmények tartalmazhatnak antioxidánsokat és más stabilizátorokat, valamint illatanyagokat és színezékeket is. Ezen inert vivőanyagok típusa és aránya olyan, mint

amilyeneket szokás szerint alkalmaznak a peszticid készítményekben és megfelelően inertek a kezelendő növények anyagcseréje szempontjából.

Az olyan vivőanyagokra, amelyek tudottan alkalmasak a naftalin-1,4-dion-származékok peszticidként használható készítményekbe történő inkorporálására, példákat találunk a következő szabadalmi iratokban, pontosabban azok példáiban: US-A 2,572,964, US-A 4,110,473, US-A 4,970,328 és JP 90/152,943 (Agro-Kanesho KK) számú szabadalmi iratok.

Az inert vivőanyagok mellett a találmány szerinti készítmények egy vagy több további hatóanyagot is tartalmazhatnak. Ezek a további hatóanyagok lehetnek más vegyületek, amelyek peszticid hatást mutatnak, és ezek a más vegyületek mutathatnak szinergista hatást is a találmány szerinti vegyületekkel.

Találmányunkat a továbbiakban a nem korlátozó „Példák”-on és az „Összehasonlító példák”-on át mutatjuk be. Ezek ismeretében a szakemberek találmányunk további megvalósításait ismerhetik meg.

Példák

Az 1 - 23. példákban a (II) általános képletű vegyületek előállítását és tulajdonságait mutatjuk be, és így ezek találmányunk első szempontjának első részét képezik; a 24 - 34. példákban a (III) általános képletű vegyületek előállítását és tulajdonságait mutatjuk be, és így ezek találmányunk első szempontjának második részét képezik; és a 35 - 50. példákban a (IV) általános képletű vegyületek előállítását és tulajdonságait mutatjuk be, és így ezek találmányunk első szempontjának harmadik részét

képezik a 46. példával együtt, amely egy (II) általános képletű vegyülettel kapcsolatos és összehasonlításul szolgál. Az 51 - 53. példákban az olyan (V) általános képletű intermedier vegyületek előállítását írjuk le, amelyekben n értéke 1 vagy több. A 14. táblázatban összehasonlító adatokat mutatunk be az olyan vegyületekkel kapcsolatban, amelyekben a 3-helyzetű szubsztituens egy egyenes láncú alkilcsoport. A kiindulási anyagokat az Aldrich Chemical Company-tól szereztük be.

1. példa

2-(1,1-Dimetil-propil)- 3-hidroxi-naftalin-1,4-dion előállítása [(I) általános képlet, ahol n és $m = 0$; R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal együtt mindkettő $=O$; $R^3 = -OH$; $-CR^4R^5-$ $= -C(CH_3)_2-$; $R^6 = -C_2H_5$]

a) 2-(2-Izopentenil-oxi)-naftalin-1,4-dion előállítása

10,0 g (57,4 mmol) 2-hidroxi-naftalin-1,4-dion és 15,1 g (57,4 mmol) trifenil-foszfín 1550 ml vízmentes tetrahidrofuránal készült oldatához 0 °C hőmérsékleten, nitrogénatmoszférában, keverés közben 10,0 g (57,4 mmol) dietil-azo-dikarboxilátot adunk. További 5 perces keverés után 10 ml vízmentes tetrahidrofuránban feloldott 7,42 g (86,1 mmol) 2-izopentenolt csepegtetünk hozzá, majd a keverést még 2 órán át folytatjuk. A csapadékot összegyűjtjük, levegőn megszárítjuk, és vizes metanolból átkristályosítjuk: 8,3 g 2-(2-izopentenil-oxi)-naftalin-1,4-diont kapunk sárga kristályok alakjában, amelyek olvadáspontja 138 °C.

b) 2-(1,1-Dimetil-2-propenil)- 3-hidroxi-naftalin-1,4-dion előállítása

4,27 g (24,8 mmol), az a) pont szerint előállított 2-(2-izopentenil-oxi)-naftalin-1,4-diont feloldunk 125 ml abszolút etanolban, és az oldatot visszacsepegő hűtő alatt forraljuk 6 órán át. Az oldatot lehűtjük, és az oldószert vákuumban eltávolítjuk. A maradékot dietil-éterben feloldjuk, és 1 vegyes %-os, vizes nátrium-hidroxid oldattal (6 x 25 ml) extraháljuk. Az egyesített lúgos frakciókat pH = 5 -re savanyítjuk 2 M hidrogén-klorid-oldattal, és dietil-éterrel (6 x 25 ml) extraháljuk. Az egyesített dietil-éteres extraktumokat egymás után vízzel (2 x 25 ml) és telített, vizes nátrium-klorid-oldattal (25 ml) mossuk, majd magnézium-szulfáttal megszáritjuk. Szűrés és az oldószer csökkentett nyomáson végzett elpárologtatása után vizes metanolból átkristályosítva 4,27 g 2-(1,1-dimetil-2-propenil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-diont kapunk sárga kristályok alakjában, amelyek olvadáspontja 60 °C.

c) 2-(1,1-Dimetil-propil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-dion előállítás

2,00 g (8,3 mmol), a b) pont szerint előállított 2-(1,1-dimetil-2-propenil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-dion és 50 mg, 10 %-os palládium/szén katalizátor elegyét 30 ml abszolút etanolban keverjük hidrogénatmoszférában (palackból), szobahőmérsékleten (körülbelül 20 °C) 1 órán át. Az elegyet CELITE®-en (savval mosott, körülbelül 95 tömeg % szilícium-dioxid) szűrjük, és az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítjuk. A maradékot etanol/petroléter elegyből átkristályosítva 1,98 g 2-(1,1-dimetil-propil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-diont kapunk sárga kristályok alakjában, amelyek olvadáspontja 52 °C.

2. példa

3-Acetoxi-2-(1,1-dimetil-propil)-naftalin-1,4-dion előállítás [(I) általános képlet, ahol n és $m = 0$; R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal együtt mindkettő $=O$; $R^3 = -O-CO-CH_3$; $-CR^4R^5-$ $= -C(CH_3)_2-$; $R^6 = -C_2H_5$]

2,00 g (8,2 mmol), az 1. példa szerint előállított -(1,1-dimetil-propil)-3-hidroxi-2-naftalin-1,4-diont feloldunk 20 ml vízmentes metilén-dikloridban, és keverés közben, 0 °C hőmérsékleten, egymás után 0,5 ml piridint és 2,59 g acetyl-kloridot adunk hozzá. Az elegyet még 30 percen át keverjük, majd dietil-éterrel felhígítjuk, mossuk vízzel, telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal és telített nátrium-klorid-oldattal, majd magnézium-szulfáttal megszárítjuk. Szűrés és az oldószer csökkentett nyomáson való eltávolítása után szilikagél oszlopkromatográfiával 2,06 g 3-acetoxi-2-(1,1-dimetil-propil)-naftalin-1,4-diont kapunk sárga kristályok alakjában, amelyek olvadáspontja 53 °C.

3. példa

2-terc-Butil-3-hidroxi-naftalin-1,4-dion előállítás [(I) általános képlet, ahol n és $m = 0$; R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal együtt mindkettő $=O$; $R^3 = -OH$; $-CR^4R^5-$ $= -C(CH_3)_2-$; $R^6 = -CH_3$]

1,00 g (5,68 mmol) 2-hidroxi-naftalin-1,4-diont, 870 mg (8,51 mmol) pivalinsavat és 568 mg ezüst-nitrátot 20 ml acetonitril és 20 ml víz elegyében melegítünk 60 - 65 °C-on. Hozzá-csepegtetünk 1,94 g (8,51 mmol) ammónium-peroxo-diszulfátot 10 ml vízben oldva, és tovább melegítjük 1 órán át. Az elegyet szobahőmérsékletre (körülbelül 20 °C) hűtjük, dietil-éterrel felhí-



gítjuk, és 1 vegyes %-os, vizes nátrium-hidroxid oldattal (4 x 25 ml) extraháljuk. Az egyesített lúgos frakciókat 2 M hidrogén-klorid-oldattal savanyítjuk és dietil-éterrel (3 x 25 ml) extraháljuk. Az egyesített dietil-éteres extraktumokat egymás után vízzel és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, majd magnézium-szulfáttal megszárítjuk. Szűrés, az oldószer csökkentett nyomáson végzett elpárologtatása és szilikagél oszlopkromatográfiás tisztítás után 450 mg 2-*terc*-butil-3-hidroxi-naftalin-1,4-diont kapunk sárga kristályok alakjában, amelyek olvadáspontja 89 °C.

4 – 11. és 13. példák

Az 1. és 2. példákban leírtakhoz hasonló eljárásokkal további találmány szerinti vegyületeket állítunk elő, amelyeket az 1. táblázatban mutatunk be. Ebben a táblázatban a vegyületeket az (I) általános képlet szerint lehet azonosítani.

12. példa

2-(1,1-Dimetil-2-propenil)-3-metoxi-naftalin-1,4-dion előállítás [(I) általános képlet, ahol n és $m = 0$; R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal együtt $=O$; $R^3 = -OCH_3$; $-CR^4R^5- = -C(CH_3)_2-$; $R^6 = -CH=CH_2$]

50 mg (0,21 mmol) 2-(1,1-dimetil-2-propenil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-diont feloldunk 5 ml dietil-éterben, és az oldathoz keverés közben, nitrogénatmoszférában, 0 °C hőmérsékleten 2 ml dietil-éteres diazo-metán-oldatot adunk. Két óra múlva az oldószert csökkentett nyomáson eltávolítjuk, és a maradékot szilikagél oszlopkromatográfiával megtisztítva 47 mg cím szerinti ve-

gyületet kapunk.

14. példa

3-(1,1-Dimetil-2-propenil)-1,1-dimetoxi-2-hidroxi-naftalin-4-on előállítása

a) 2-Acetoxi-3-(1,1-dimetil-2-propenil)-naftalin-1,4-dion előállítása

A 2. példában leírt, standard acetilezési eljárást 1,00 g (4,13 mmol) 1.b) vegyületen elvégezve kapjuk meg a cím szerinti vegyületet.

b) 3-(1,1-Dimetil-2-propenil)-1,1-dimetoxi-2-hidroxi-naftalin-4-on előállítása

750 mg (2,63 mmol) 14.a) vegyület 30 ml metanol és 5 ml tetrahydrofuran elegyével készült oldatához keverés közben 1,0 g kálium-hidroxidot adunk 10 ml vízben oldva. Az elegyet 1 órán át keverjük, majd térfogatát a felére csökkentjük, 20 ml vízzel felhígítjuk, és a vizes elegyet dietil-éterrel (3 x 20 ml) extraháljuk. Az egyesített éteres frakciókat sorban vízzel (2 x 20 ml), telített nátrium-karbonát-oldattal (3 x 20 ml), vízzel (2 x 20 ml) és telített nátrium-klorid-oldattal (20 ml) mossuk, majd magnézium-szulfáttal megszáritjuk. Szűrés, az oldószer csökkentett nyomáson való eltávolítása és szilikagél oszlopkromatográfia után 173 mg cím szerinti vegyületet kapunk.

15. példa

3-(1,1-Dimetil-2-propenil)-2-hidroxi-1-(metoxi-imino)-naftalin-4-on előállítása

5 ml piridinben feloldunk 250 mg (1,03 mmol) 1.b) példa szerinti terméket, és 95 mg (1,14 mmol) metoxi-amin-hidrokloridot, és az oldatot 48 órán át keverjük. Ezután a reakcióelegyet 50 ml dietil-éterben feloldjuk, vízzel (2 x 10 ml), 2 M hidrogén-klorid-oldattal (2 x 10 ml), vízzel (2 x 10 ml) és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, majd magnézium-szulfáttal megszáritjuk. Szűrés, az oldószer csökkentett nyomáson való eltávolítása és szilikagél oszlopkromatográfia után 56 mg cím szerinti vegyületet kapunk.

1. táblázat

Az alábbi példák mindegyikében n és m értéke 0, $R^4=R^5=CH_3$, R^7 az R^8 -cal együtt $=O$ csoport

Példa	R^1	R^2	R^3	R^6	olvadáspont ($^{\circ}C$)	n_D
4	$=O$		$-O-CO-C_2H_5$	$-CH=CH_2$		1,5621
5	"		$-O-CO-^nC_3H_7$	"		1,5560
6	"		$-O-CO-^nC_4H_9$	"		1,5436
7	"		$-O-CO-^nC_5H_{11}$	"		1,6532
8	"		$-O-CO-^nC_9H_{19}$	"		1,6532
9	"		$-O-CO-CH_2F$	"		1,5429
10	"		$-O-CO-CH(CH_3)_2$	"		1,5390
11	"		$-O-CO-C_6H_5$	"	88-90	

n_D = Törésmutató a nátrium D-vonalán

1. táblázat (folytatás)

Az alábbi példák mindegyikében n és m értéke 0, $R^4=R^5=CH_3$, R^7 az R^8 -cal együtt =O csoport

Példa	R^1	R^2	R^3	R^6	olvadáspont (°C)	n_D
12		=O	-OCH ₃	-CH=CH ₂	65	1,6042
13		"	-O-CH ₂ C ₆ H ₅	"		
14	-OCH ₃	-OCH ₃	-OH	"	67	
15	=N-OCH ₃	"	"	"	114-115	
16	=O	"	"	$-nC_3H_7$		
17	"	"	-O-CO-C ₂ H ₅	$-nC_3H_7$		
18	"	"	-OH	$-nC_5H_{11}$		

n_D = Törésmutató a nátrium D-vonalán

19. példa**Peszticid hatás**

A vegyületek peszticid hatását házilégyn, torma levélbogáron, káposztamolyon (hernyókon), atkán és liszteskén vizsgáljuk az alábbi módszerekkel.

Házilég (MD) (*Musca domestica*)

A vizsgált vegyületek acetonos oldatából 1 μ l-t cseppentünk nőstény házilegyek torára. Minden dózishoz két ismétlésben 15 - 15 legyet használunk, és minden vegyületet 6 dózisban vizsgálunk. A kezelés után a legyeket 20 ± 1 °C hőmérsékleten tartjuk, és a pusztulást 24 és 48 óra múlva értékeljük ki. Az LD₅₀-értéket μ g vegyület/lég dimenzióban adjuk meg [lásd Sawicki et al., Bull. WHO 35, 893 (1966); és Sawicki et al., Entomol. Expl. Appl. 10, 253 (1967)].

Torma levélbogár (PC) (*Phaedon cochleariae*)

A vizsgált vegyületek acetonos oldatából 1 μ l-es cseppeket helyezünk imágók hasi oldalára egy mikrocsepp-adagolóval. A kezelt bogarak pusztulását 48 óra múlva értékeljük ki. Minden dózishoz két ismétlésben 20 - 25 bogarat használunk, és minden vegyületet 5 dózisban vizsgálunk. Az LD₅₀-értéket a házilégynél leírt módon számítjuk ki.

Káposztamoly (PM) (*Plutella maculipennis*)

A vizsgált vegyületek acetonos oldatából 0,5 μ l-es cseppekkel kezeljük a V. stádiumú hernyókat. Minden dózishoz három ismétlésben 10 - 10 hernyót használunk, és minden vegyületet 5 dózisban vizsgálunk. A kezelés után a hernyókat 22 °C hőmérsékleten tartjuk, és a pusztulást 5 nap múlva, a bábozódás elmaradása-

sával értékeljük ki. Az LD₅₀-értéket a házilégynél leírt módon számítjuk ki.

Közönséges takácsatka (TU) (*Tetranychus urticae*)

A vizsgált vegyület acetón/víz (1:4) elegyben készült oldatának 35 µl-ébe 25 kifejlett nőstény atkát merítünk 30 másodperc-re. A kezelt atkákat 21 ± 2 °C hőmérsékleten tartjuk, és a pusztulást 72 óra múlva értékeljük ki. Ez idő után azt az atkát tekintjük élőnek, amely több mint egy végtagjával ismétlődő (nem reflex) mozgást végez. Minden dózishoz három ismétlésben 25 - 25 hernyót használunk, és minden vegyületet 5 vagy 6 dózisban vizsgálunk. Az LC₅₀-értékeket ppm oldatkoncentráció/atka dimenzióban adjuk meg. A vizsgálatot a GSS jelzésű, érzékeny atkatötzsön (Schering AG, Berlin) végezzük.

Dohányliszteske (BM) (*Bemisia tabaci*)

A vizsgált vegyület acetonos oldatából 0,100 ml-t teszünk egy 10 ml-es üvegedénybe, majd forgatással elpárologtatva a vegyületből bevonatot képezünk. Az edénybe 30 liszteske imágót teszünk, majd 60 perc múlva a kezelt rovarokat kezeletlen gyapotlevél-korongokra tesszük, amelyeket agargél-ágyon tartunk nedvesen. A hőmérsékletet 25 °C-on tartjuk, és a pusztulást 48 óra múlva értékeljük ki. Minden dózist három ismétlésben, és a vegyületeket 5 - 7 dózisban vizsgáljuk. Az LC₅₀-értékeket a „Polo-PC” szoftvercsomaggal (LeOra Software, Berkeley, CA) számítjuk ki. A vizsgálatot a SUD-S jelzésű, érzékeny lisztesketörzsön végezzük, amit Szudánban, 1979-ben, gyapotról gyűjtöttek be.

Az eredményeket a 2. táblázatban mutatjuk be. Hacsak másként nem adjuk meg, az LD₅₀-értékek dimenziója µg/rovar, az LC₅₀-ér-

tékek dimenziója ppm oldatkonzentráció.

Az összes táblázatban „NA” a kimutatható aktivitás hiányát, „-” az adat hiányát jelenti.

A 2. táblázatban szereplő „A” vegyület a DE 26 41 343 A1 számú szabadalmi irat 1. példájában leírt 3-acetoxi-2-dodecil-naftalin-1,4-dion, azaz egy olyan (I) általános képletű vegyület, amelyben n és $m = 0$; R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal együtt mindkettő $=O$; $R^3 = -O-CO-CH_3$; $R^4 = R^5 = H$; $R^6 = -C_{11}H_{23}$.



2. táblázat

Vegyület/ Példa száma	MD (LD ₅₀)	PC (LD ₅₀)	PM (LD ₅₀)	TU(GSS) (LC ₅₀)	BT(SUD-S) (LC ₅₀)
1	< 10	c. 10	-	39	19
2	< 10	c. 6,0	c. 10	64	4,8
3	c. 2,5	c. 6,0	c. 8,0	81	8
4	8,2	3,9	-	18	5,3
5	-	6,9	-	84	13
6	c. 2,0	2.1	-	27	16
7	> 20	c. 6,0	-	53	< 100
8	-	c. 8,0	c. 0,1	630	-
9	-	0,41	-	140	13,4
10	> 20	c. 6,0	-	15	35
11	-	-	-	c. 50	-
12	> 20	c. 12,0	-	-	-
13	> 20	> 20	c. 8,0	> 1000	> 1000
14	c. 2,5	c. 6,0	-	c. 800	-
15	-	35% *	-	-	97%**
16	8,8	c. 10	-	91	10
17	14	NA	-	50	-
18	13	c. 15	-	c100	10
A	>> 20	0,36	-	64	82

* pusztulás % 20 µg/rovar dózisinál (LD₅₀)

** pusztulás % 1000 ppm koncentrációnál

20. példa**Az aktivitás vizsgálata rezisztens közönséges takácsatkán**

A 19. példában leírt vizsgálatot ismételjük meg egy bifentrinre rezisztens takácsatka-törzsen (NYR-Bif-1000, Cornell University, Dept. of Entomology, New York). Az eredményeket a 3. táblázatban mutatjuk be. Az LC₅₀-értékek dimenziója ppm oldatkoncentráció.

3. táblázat

Példa	LC ₅₀
1	84 ppm
2	83 ppm

21. példa**Az aktivitás vizsgálata rezisztens liszteskén**

A 19. példában leírt vizsgálatot ismételjük meg egy rezisztens lisztesketörzsen (Ned-7). A Ned-7 törzset Franssen Hollandiában, 1993 áprilisában, mályvarózsán gyűjtötte, és erősen rezisztens a szerves foszforsav-észter és karbamát rovarölő szerekre, valamint a buprofezin fejlődésszabályozóra.

Az eredményeket a 4. táblázatban mutatjuk be. Az LC₅₀-értékek dimenziója ppm oldatkoncentráció.

4 táblázat

Példa	LC ₅₀
5	21 ppm
A	470 ppm

A különböző, rezisztens lisztesketörzsekkel végzett vizsgálatok azt mutatják, hogy az 1 - 15. vegyületek erősen aktívak a

rezisztens törzsekkel szemben.

22. példa

A levéltetvek elleni aktivitás vizsgálata

A zöld őszibarack-levéltetű (*Myzus persicae*) rezisztens (R) és érzékeny (S) törzsein a vizsgálatokat az alábbi módszerrel végezzük.

Négy cm hosszú és 1,5 cm átmérőjű üvegcsövek belsejének fele hosszúságába fluonnal [poli-(tetrafluor-etilén)] csapdagyűrűt fes-tünk, és a cső egyik végére egy rovarháló-négyszöget erősítünk rugalmas szalaggal. Tizenöt szárnyatlan, kifejezett rovar juttatunk finoman a csőbe egy cobolyszőr-ecsettel, majd a másik véget is lezárjuk egy rovarháló-darabbal.

A levéltetveket tartalmazó csöveket 10 másodpercre a rovarölő szer oldatába merítjük, majd szűrőpapíron leitatjuk, megfordítjuk, és a kezelt levéltetveket ütögetéssel leejtjük a cső be-merítetlen végébe. A kezelési mortalitást (ami általában semmi vagy igen csekély) 1 óra múlva ellenőrizzük, majd a levéltetveket kínai kel levélkorongokra (35 mm átmérőjű) tesszük agarágyon (25 mm mély), eldobható műanyag edényekben (30 mm magas), amelyek szabad száját egy fluongyűrűvel tesszük járhatatlanná. Az edényeket állva, lefedés nélkül tároljuk állandósított környezetben, 25 °C hőmérsékleten, állandó megvilágítás mellett. A pusztulást 24, 48 és 72 óra múlva állapítjuk meg. Minden dózis-hoz két ismétlésben 15 - 15 levéltetvet használunk, és minden vegyületet 5 vagy 6 dózisban vizsgálunk.

A vizsgálatot egy US1L jelzésű, Kelet-Angliában, szabadföl-

dön gyűjtött, érzékeny törzsön, és egy 794Jz jelzésű (R3 észteráz, érzékeny acetilkolin-észteráz), rendkívül rezisztens, angoliai üvegházakban gyűjtött törzsön végezzük.

Az eredményeket az 5. táblázatban mutatjuk be. A megadott értékek a kontrollal korrigált %-os mortalitás. A kontrollt hatóanyagot nem tartalmazó oldószerrel kezeljük.

Más vizsgálatok, amelyeket az uborka levéltetű (*Aphis gossypii*) 81-171B jelzésű, érzékeny törzsén végeztünk, ugyancsak kihasználható aktivitásra utalnak, különösen a (IV) általános képletű vegyületek körében.

5. táblázat

Vegyület/Példa száma		A hatóanyag koncentrációja			Kontroll mortalitás
		250 PPM	100 PPM	40 PPM	
1	S	26	11	00	10
	R	43	10	03	00
2	S	27	03	20	00
	R	47	17	00	00
3	S	87	27	04	00
	R	87	13	10	00

23. példa

A gombaölő hatás vizsgálata

A vegyületek gombaellenes hatását *Aspergillus niger*, *Piricularia oryzae* (= *Magnaporthe grisea*) és *Rhizoctonia solani* izolátumokon vizsgáljuk *in vitro*.

A vegyületeket burgonya-dextróz agarba keverjük etanol/aceton (1:1) oldószer-elegyben úgy, hogy 0,5 ml oldatot keverünk 250 ml agarhoz, amíg az autoklávozás után még olvadt és 50 °C-ra lehűlt. Minden vegyületet egyetlen koncentrációban (100 mg/l) vizsgálunk.

Minden vizsgálathoz – általában két vegyület egyszerre – három kontroll tartozik: (i) egy standard gombaölő szer (karbendazim 1 vagy 5 mg/l, vagy prokloraz 1 mg/l koncentrációban); (ii) az etanol/aceton oldószer-elegy; és (iii) kezeletlen táptalaj. A standardként használt gombaölő szereket az aktív, kereskedelmi forgalomban lévő vegyületek képviselőinek tartjuk.

Minden gombát agaron, kezelésként négy Petri-csészében, egy lemezen három gombateleppel (a *R. solani* esetében egy teleppel) vizsgálunk. Az *A. niger*-t és a *R. solani*-t 20 - 25 °C hőmérsékleten 4 napig, a *P. oryzae*-t 7 napig inkubáljuk. Az aktivitás meghatározásához a telepek átmérőjét mérjük meg.

Az eredményeket a 6. táblázatban mutatjuk be. Az adatok a telepátmérő növekedésének %-os gátlása agarlemezen.

6. táblázat

Példa	Gomba	Aktivitás 100mg/l	Aktivitás 5 mg/l	Aktivitás 1 mg/l
1	A. niger	63		
2	A. niger	38		
3	A. niger	61		
1	P. oryzae	100		
2	P. oryzae	89		
3	P. oryzae	100		
1	R. solani	95		
2	R. solani	81		
3	R. solani	92		
prokloraz	A. niger			97,8
karbendazim	P. oryzae		99,8	14,7
karbendazim	R. solani		82,4	3,3

A további vizsgálatok azt mutatják, hogy az (I) általános képletű vegyületek jó gombaellenes hatást mutatnak az olyan gombák széles köre ellen, amelyek a gabonafélék és kétszikű kultúrnövények kórokozói. Részletesebben, jó aktivitásuk van az *Erysiphe* nemzetség fajtái, különösen az *E. graminis*, a *Botrytis*-fajok, különösen a *B. fabae* és *B. cinerea*, valamint – amint azt fent bemutatottuk – a *Rhizoctonia*, *Piricularia* és *Aspergillus* nemzetségek fajtái ellen.

24. példa

2-Hidroxi-3-(1'-metil-ciklopentil)-naftalin-1,4-dion előállítás [(III) általános képlet, ahol $n = 0$; $m = 0$; R^1 az R^2 -vel

és R^7 az R^8 -cal együtt mindkettő $=O$; $R^3 = -OH$; $-CR^4R^5-$ = ciklopentil; $R^6 = -CH_3$]

3,95 g (39,0 mmol) diizopropil-amin 50 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készült oldatához keverés közben, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten, nitrogénatmoszférában 11,7 ml 2,5 M (29,3 mmol) butillítium-oldatot adunk. Az elegyet 10 percig keverjük, majd 2,5 g (19,5 mmol) ciklopentánkarbonsav-metil-észtert csepegtetünk hozzá. Újabb 10 percen át keverjük, majd 8,31 g (58,5 mmol) metiljodidot csepegtetünk hozzá. A reakcióelegyet ezután $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten keverjük még 1 órán át, majd hagyjuk szobahőmérsékletre felmelegedni, és tovább keverjük 1 órán át. Ezután a reakcióelegyet víz és dietil-éter keverékébe (1:1, 100 ml) öntjük, és 2 M hidrogén-klorid-oldattal megsavanyítjuk. A vizes oldatot elválasztjuk, és tovább extraháljuk dietil-éterrel (3 x 25 ml), majd az egyesített éteres fázisokat vízzel (2 x 50 ml) és telített nátrium-klorid-oldattal (50 ml) mossuk, és magnézium-szulfáttal megszáritjuk. Szűrés és az oldószer csökkentett nyomáson való eltávolítása után 2,38 g 1-metil-ciklopentánkarbonsav-metil-észtert kapunk színtelen olaj alakjában, amelynek forráspontja 1,33 kPa nyomáson $106\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2,30 g fenti metil-észtert és 5,00 g kálium-hidroxidot 40 ml etilénglikol és 10 ml víz elegyében, visszacsepegő hűtő alatt forralunk 16 órán át, majd szobahőmérsékletre hűtjük, dietil-éterrel hígítjuk, a vizes réteget elválasztjuk, 2 M hidrogén-klorid-oldattal savanyítjuk, és 2 x 25 ml dietil-éterrel extraháljuk. Az egyesített éteres fázist vízzel (2 x 25 ml) és telített nátrium-klorid-oldattal (25 ml) mossuk, majd magnézium-

-szulfáttal megszárítjuk. Szűrés és bepárlás után 1,69 g 1-metil-ciklopentánkarbonsavat kapunk.

A fenti sav 50 %-os feleslegét adjuk 1,00 g (5,7 mmol) 2-hidroxi-naftalin-1,4-dion és 600 mg ezüst-nitrát 20 ml acetónitril és 20 ml víz elegyével készült oldatához keverés közben, 65 °C-on, majd lassan, 15 perc alatt hozzáadagolunk 1,96 g (8,6 mmol) diammonium-peroxo-diszulfátot 10 ml vízben. Az elegyet még 1 órán át melegítjük, majd szobahőmérsékletre (körülbelül 20 °C) hűtjük és 50 ml dietil-éterrel felhígítjuk. A szerves fázist elválasztjuk, és egymás után vízzel, híg, vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal, vízzel és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, majd magnézium-szulfáttal megszárítjuk. Szűrés, az oldószer csökkentett nyomáson való eltávolítása és szilikagél oszlopkromatográfia (petroléter/dietil-éter 2:1 eluens) után kapjuk meg a 2-hidroxi-3-(1'-metil-ciklopentil)-naftalin-1,4-diont, amelynek olvadáspontja 116 - 118 °C.

25. példa

2-Hidroxi-3-(1'-metil-ciklohexil)-naftalin-1,4-dion előállítása [(III) általános képlet, ahol $n = 0$; $m = 0$; R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal együtt mindkettő $=O$; $R^3 = -OH$; $-CR^4R^5-$ = ciklohexil; $R^6 = -CH_3$]

1,22 g (8,6 mmol) 1-metil-ciklohexánkarbonsav, 1,00 g (5,7 mmol) 2-hidroxi-naftalin-1,4-dion és 600 mg ezüst-nitrát 20 ml acetónitril és 20 ml víz elegyében készült oldatához keverés közben, 65 °C-on, lassan, 15 perc alatt hozzáadagolunk 1,96 g (8,6 mmol) diammonium-peroxo-diszulfátot 10 ml vízben. Az ele-

gyet még 1 órán át melegítjük, majd szobahőmérsékletre (körülbelül 20 °C) hűtjük, és 50 ml dietil-éterrel felhígítjuk. A szerves fázist elválasztjuk, és egymás után vízzel, híg, vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal, vízzel és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, majd magnézium-szulfáttal megszárítjuk. Szűrés, az oldószer csökkentett nyomáson való eltávolítása és szilikagél oszlopkromatográfia (petroléter/dietil-éter 2:1 eluens) után 196 mg a 2-hidroxi-3-(1'-metil-ciklohexil)-naftalin-1,4-diont kapunk fehér kristályok alakjában, amelyek olvadáspontja 79 °C.

26. példa

2-(1'-Etil-ciklohexil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-dion előállítása

A cím szerinti vegyületet az alábbi, 27. példa szerint előállított vegyületnek az 1.c) példában leírt módszerrel, Pd/szén katalizátorral, etanolban végzett hidrogénezésével állítjuk elő.

27. példa

3-Hidroxi-2-(1'-vinil-ciklohexil)-naftalin-1,4-dion előállítása [(III) általános képlet, ahol $n = 0$; $m = 0$; R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal együtt mindkettő $=O$; $R^3 = -OH$; $-CR^4R^5-$ = ciklohexil; $R^6 = -CH_3$]

3,00 g (17,8 mmol) etil-ciklohexilidén-acetát (előállítva Wadsworth és Emmons szerint; Org. Synth. Coll. 5, 547) 50 ml vízmentes dietil-éterben készített oldatához keverés közben, nitrogénatmoszférában, 0 °C-on 407 mg (10,7 mmol) lítium-[tetra-

hidrido-aluminát]-ot adagolunk kis adagokban, és az elegyet még két órán át keverjük, majd a reakciót 20 ml 2 M hidrogén-klorid-oldattal leállítjuk. Az elegyet szűrjük, a vízes réteget elválasztjuk és 2 x 25 ml dietil-éterrel extraháljuk, majd az egyesített éteres fázist vízzel (2 x 25 ml) és telített nátrium-klorid-oldattal (25 ml) mossuk, és magnézium-szulfáttal megszárítjuk. Szűrés, az oldószer elpárologtatása és a maradék desztillálása után 2,16 g 2-ciklohexilidén-etanolt kapunk, aminek forráspontja 1,33 kPa nyomáson 112 °C.

2,50 g (14,4 mmol) 2-hidroxi-naftalin-1,4-dion és 3,79 g (14,4 mmol) trifenil-foszfín 50 ml vízmentes tetrahidrofuránban készült oldatához keverés közben, nitrogénatmoszférában 2,50 g (14,4 mmol) azo-dikarbonsav-dietil-észtert csepegtetünk 2 ml tetrahidrofuránban. Az elegyet 5 percig keverjük, majd hozzácsepegtetünk 2,00 g (15,8 mmol) 2-ciklohexilidén-etanolt 2 ml tetrahidrofuránban. Az elegyet 2 órán át keverjük, hagyjuk szobahőmérsékletre felmelegedni, majd 100 ml dietil-éterrel felhígítjuk, 1 %-os nátrium-hidroxid-oldattal (5 x 25 ml), vízzel (2 x 25 ml) és telített nátrium-klorid-oldattal (25 ml) mossuk, és magnézium-szulfáttal megszárítjuk. Szűrés és az oldószer elpárologtatása után egy barna maradékot kapunk, amit 50 ml etanolban feloldunk, és 6 órán át forralunk visszacsepegő hűtő alatt. Az elegyet lehűtjük, fele térfogatra koncentrálnak, és 100 ml dietil-éterrel felhígítjuk. Az éteres oldatot 6 x 25 ml, 1 %-os nátrium-hidroxid-oldattal extraháljuk, az egyesített lúgos frakciót 2 M hidrogén-klorid-oldattal megsavanyítjuk, dietil-éterrel (6 x 25 ml) extraháljuk, az egyesített éteres frakciót vízzel (2 x 25 ml) és telí-

tett nátrium-klorid-oldattal (25 ml) mossuk, és magnézium-szulfáttal megszárítjuk. Szűrés, az oldószer elpárologtatása és szilikagél oszlopkromatográfiával való tisztítás után 153 mg cím szerinti vegyületet kapunk sárga kristályok alakjában, amelyek olváspontja 112 - 113 °C.

28. példa

2-Hidroxi-3-[1'-(trifluor-metil)-ciklohexil]-naftalin-1,4-dion előállítása [(III) általános képlet, ahol $n = 0$; $m = 0$; R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal együtt mindkettő $=O$; $R^3 = -OH$; $-CR^4R^5-$ = ciklohexil; $R^6 = -CF_3$]

1,5 g (10,7 mmol) (trifluor-metil)-akrilsavat, 1,27 g (10,7 mmol) 1,5-dihidrotiofén-1,1-dioxidot (butadién-szulfon) és 15 mg hidroxi-kinont nagynyomású reaktorban, körülbelül 300 kPa (3 bar) nyomáson, 160 °C hőmérsékleten hevítünk két és fél órán át. Ezután az elegyet lehűtjük, dietil-éterben feloldjuk, és 2 M nátrium-hidroxid-oldattal (3 x 25 ml) extraháljuk. Az egyesített lúgos frakciót 2 M hidrogén-klorid-oldattal megsavanyítjuk, és dietil-éterrel (5 x 25 ml) extraháljuk. Az egyesített éteres frakciót vízzel, majd telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, magnézium-szulfáttal megszárítjuk, szűrjük, és az oldószert elpárologtatva 1,267 g barnás, szilárd anyagot kapunk. A nyersterméket szilikagél oszlopon kromatografálva petroléter/dietil-éter (1:1) eluenssel 927 mg 1-(trifluor-metil)-3-ciklohexénkarbonsavat kapunk. Ezt a vegyületet az 1.c) példában leírt módon hidrogénezve kapjuk meg az 1-(trifluor-metil)-ciklohexánkarbonsavat.

355 mg (1,27 mmol) 2-(benzoil-oxi)-naftalin-1,4-diont, 250 mg

(1,27 mmol) 1-(trifluor-metil)-ciklohexánkarbonsavat és 108 mg (0,64 mmol) ezüst-nitrátot 5 ml acetonitril és 3 ml víz elegyében melegítünk 65 - 70 °C hőmérsékleten. Hozzácsepegtetünk 436 mg (1,91 mmol) diammónium-peroxo-diszulfátot 1 ml vízben oldva, és az elegyet tovább melegítjük 1 órán át. Ezután a reakcióelegyet lehűtjük, vízzel (20 ml) felhígítjuk, és 3 x 20 ml dietil-éterrel extraháljuk. Az egyesített éteres fázist magnézium-szulfáttal megszárítjuk és szárazra pároljuk.

A kapott észtert 20 ml tetrahidrofuran és 10 ml vizes, 2 M kálium-hidroxid-oldat elegyében feloldjuk, és szobahőmérsékleten, 2 órán át keverve hidrolizáljuk. Az elegyet vízzel (20 ml) felhígítjuk, dietil-éterrel (2 x 20 ml) mossuk, 2 M hidrogén-klorid-oldattal megsavanyítjuk, és dietil-éterrel (3 x 20 ml) extraháljuk. Az egyesített éteres extraktumot vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal megszárítjuk, és az oldószert csökkentett nyomáson elpárologtatjuk. A maradékot szilikagél oszlopkromatográfiával megtisztítva kapjuk a terméket, aminek olvadáspontja 114 °C.

29. példa

2-Hidroxi-3-(1'-metil-cikloheptil)-naftalin-1,4-dion előállítás [(III) általános képlet, ahol $n = 0$; $m = 0$; R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal együtt mindkettő $=O$; $R^3 = -OH$; $-CR^4R^5-$ = cikloheptil; $R^6 = -CH_3$]

7,47 g (73,8 mmol) diizopropil-amin vízmentes tetrahidrofuranal készült oldatához keverés közben, -78 °C hőmérsékleten, nitrogénatmoszférában 29,5 ml 2,5 M (73,8 mmol) butil-lítium-ol-

datot adunk. Az elegyet 10 percig keverjük, majd 2,10 g (14,8 mmol) cikloheptánkarbonsavat csepegtetünk hozzá, és a reakcióelegyet még 10 percen át keverjük -78 °C-on, majd 2 órán át forraljuk visszacsepegő hűtő alatt. Ezután a reakcióelegyet 0 °C-ra lehűtjük, és 5,76 g (40,6 mmol) metil-jodidot csepegtetünk hozzá, még 1 órán át forraljuk visszacsepegő hűtő alatt, majd lehűtjük szobahőmérsékletre. A reakcióelegyet 100 ml víz és 50 ml dietil-éter keverékébe öntjük, a vizes réteget elválasztjuk, 2 M hidrogén-klorid-oldattal megsavanyítjuk, és dietil-éterrel (5 x 25 ml) extraháljuk. Az egyesített éteres fázist vízzel (2 x 50 ml) és telített nátrium-klorid-oldattal (50 ml) mossuk, és magnézium-szulfáttal megszáritjuk. Szűrés, az oldószer csökkentett nyomáson való eltávolítása és hexánban végzett átkristályosítás után 2,20 g 1-metil-cikloheptánkarbonsavat kapunk, amelynek olvadáspontja 46 °C. A cím szerinti vegyületet a 24. példában leírt módon állítjuk elő úgy, hogy ezt a savat használjuk az 1-metil-ciklopentánkarbonsav helyett.

30. és 31. példák

A találmányunk első szempontjának második csoportjához tartozó további vegyületeket a 24 - 29. példákban leírtakhoz hasonló módszerekkel szintetizáljuk; fizikai és aktivitási adataikat a 9. és 10. táblázatban mutatjuk be.

33. példa

2-Acetoxi-3-[(1'-metil-ciklohexil)-metil]-naftalin-1,4-dion előállítása

1,12 g (5,18 mmol) 2-acetoxi-naftalin-1,4-dion, 850 mg (5,44 mmol) (1-metil-ciklohexil)-ecetsav [előállítva Amsterdamsky és munkatársai, Bull. Soc. Chim. Fr. 3-4, 635-643 (1975) módszerével] és 520 mg ezüst-nitrát 15 ml acetonitril és 20 ml víz elegyével készült oldatához keverés közben, 65 - 70 °C hőmérsékleten 1,77 g (7,77 mmol) diammonium-peroxo-diszulfátot adunk 10 ml vízben oldva. Egy óra melegítés után az elegyet lehűtjük, 50 ml vízzel hígítjuk, és 3 x 40 ml dietil-éterrel extraháljuk. Az egyesített éteres frakciót vízzel (3 x 25 ml) és telített nátrium-klorid-oldattal (25 ml) mossuk, majd magnézium-szulfáttal megszárítjuk. Szűrés, az oldószer csökkentett nyomáson való eltávolítása és szilikagél oszlopkromatográfia után 736 mg címszerinti vegyületet kapunk sárga kristályok alakjában.

32. és 34. példák

2-Hidroxi-3-[(1'-metil-ciklohexil)-metil]-naftalin-1,4-dion

(32. példa) és 2-hidroxi-3-[(1'-metil-ciklohexil)-metil]-1,1-dimetoxi-naftalin-4-on (34. példa) előállítása

750 mg (2,3 mmol) 33. példa szerinti vegyületet feloldunk 30 ml tetrahidrofuran/metanol (1:1) elegyben, és keverés közben hozzáadunk 6,45 mg (11,5 mmol) kálium-hidroxidot 8 ml vízben oldva, majd a reakcióelegyet 2 órán át keverjük szobahőmérsékleten. Ezután az elegyet 100 ml vízzel felhígítjuk, 20 ml dietil-éterrel mossuk, 2 M hidrogén-klorid-oldattal megsavanyítjuk, és 3 x 25 ml dietil-éterrel extraháljuk. Az egyesített éteres frakciót vízzel (2 x 20 ml) és telített nátrium-klorid-oldattal (20 ml) mossuk, majd magnézium-szulfáttal megszárítjuk. Szűrés, az

oldószer csökkentett nyomáson való eltávolítása és szilikagél oszlopkromatográfia után kapjuk meg a 32. és 34. példa szerinti vegyületeket két sávban.

A peszticid hatást házilégyn, torma levélbogáron, közönséges takácsatkán, levéltetveken és liszteskén vizsgáljuk a 19 - 22. példákban leírt módszerekkel. Hacsak másként nem adjuk meg, minden törzs érzékeny; a rezisztens lisztesketörzseken végzett további vizsgálatok azt mutatják, hogy számos (III) általános képletű vegyület erős aktivitással rendelkezik a rezisztens törzsekkel szemben.

A liszteskén [BT(SUD-D)] végzett vizsgálatot megismételtük egy rezisztens liszteske-törzsen (Ned 1/2). A Ned 1/2 törzs egy vegyes populáció, amit az ICI Netherlands gyűjtött gerberáról és borvirágról (*Bouvardia*) 1992-ben, és erős rezisztenciát mutat a piretroid rovaölő szerek, így a cipermetrin, a szerves foszfor-sav-észterek és karbamátok, valamint a buprofezin fejlődésszabályozó ellen.

A vizsgálat eredménye a 7. táblázatban látható. Az LC₅₀-értékek ppm oldatkonzentrációban vannak megadva. A „B” vegyület a DE 38 01 743 A1 számú szabadalmi irat 1. példájában leírt 4-(4-terc-butil-ciklohexil)-2-hidroxi-naftalin-1,4-dion.

7. táblázat

Példa száma	BT (Ned 1/2) LC ₅₀
25	0,1
B	100

A 22. példában leírt vizsgálatot elvégeztük egy előnyös (III) általános képletű vegyülettel; az eredményeket a 8. Táblázatban mutatjuk be.

8. táblázat

Vegyület/ Példa száma	levél- tetű törzs	A hatóanyag koncentrációja			Kontroll pusztulás
		250 PPM	100 PPM	40 PPM	
25	S	67	23	07	0
	R	79	27	10	0

9. táblázat

(III) általános képletű vegyületek, ahol R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal együtt = 0 (ha másként nem adjuk meg); $n = 0$; $m = 1$.

Vegyület / példa száma	R^3	m	A	R^4	R^5	R^6	Egyéb	olvadás- pont
24	-OH	0	-	ciklopentil		-CH ₃		117-118°C
25	-OH	0	-	ciklohexil		-CH ₃		79°C
26	-OH	0	-	ciklohexil		-CH ₂ -CH ₃		56°C
27	-OH	0	-	ciklohexil		-CH=CH ₂		112-113°C
28	-OH	0	-	ciklohexil		-CF ₃		114°C
29	-OH	0	-	cikloheptil		-CH ₃		68°C
30	-OH	0	-	ciklopentil		-CH=CH ₂		92-94°C
31	-OH	0	-	2-ciklohexenil		-CH ₃		89-90°C
32	-OH	1	-CH ₂ -	ciklohexil		-CH ₃		114°C
33	-OAc	1	-CH ₂ -	ciklohexil		-CH ₃		114°C
34	-OH	1	-CH ₂ -	ciklohexil		-CH ₃	R ¹ , R ² = OMe	136-138°C

10. táblázat

A 24-33. példák vegyületeinek hatása rovar- és atkakártevőkre

Vegyület/ példa száma	PC LD ₅₀ (µg/rovar)	MD LD ₅₀ (µg/rovar)	MP % pusztulás 100 ppm-nél	TU LC ₅₀ (ppm/rovar)	BT LC ₅₀ (ppm/rovar)
24	-	NA	44	48	33
25	5	1,9	22	28	0,1
26	2,9	13	NA	>100	2,9
27	4,7	6,0	NA	c80	0,9
28	-	14	5	40	24
30	<20	15	NA	6	c50
31	5	6	5	c50	4,7
32	<2	3,6	50	2,9	3,6
33	2,8	5,7	30	2,3	5,1

Összehasonlításként egy korábbi, a DE 38 01 743 A1 számú szabadalmi irat 1. példájában leírt és 1. táblázatában bemutatott vegyületet, ami a 4-(4-terc-butyl-ciklohexil)-2-hidroxi-naftalin-1,4-dion [egy olyan (II) általános képletű vegyület, ahol $n = 0$; $m = 0$; R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal együtt mindkettő $=O$; $R^3 = -OH$; $-CR^4R^5-$ = 4-terc-butyl-ciklohexil; de $R^6 = H$, tehát nem tartozik az (I) vagy (II) általános képletű vegyületek közé] is megvizsgáltunk ugyanazon kártevők ellen, és azt kaptuk, hogy az MD LD₅₀-érték 15,5 és a PC LD₅₀-érték 0,53 µg/rovar, a TU(GSS) LC₅₀-érték 44 és a BT(SUD-S) LC₅₀-érték 18 ppm oldatkonzentráció.

Egy előnyös (III) általános képletű vegyület gombaellenes hatását *Aspergillus niger*, *Piricularia oryzae* (= *Magnaporthe grisea*) és *Rhizoctonia solani* izolátumokon vizsgáljuk *in vitro* a 23. példában leírt módszerekkel.

Az eredményeket a 11. táblázatban mutatjuk be. Az adatok a telepátmérő agarlemezen való növekedésének %-os gátlását mutatják.

11. táblázat

Példa	Gomba	Aktivitás 100mg/l	Aktivitás 5 mg/l	Aktivitás 1 mg/l
25	<i>A. niger</i>	45		
25	<i>P. oryzae</i>	94		
25	<i>R. solani</i>	93		
prokloraz	<i>A. niger</i>			97,8
karbendazim	<i>P. oryzae</i>		99,8	14,7
karbendazim	<i>R. solani</i>		82,4	3,3

A további vizsgálatok azt mutatják, hogy a (III) általános képletű vegyületek jó gombaellenes hatást mutatnak az olyan gom-

bák széles köre ellen, amelyek a gabonafélék és kétszikű kultúr-növények kórokozói. Részletesebben, jó aktivitásuk van az *Erysiphe* nemzetség fajai, különösen az *E. graminis*, a *Botrytis*-fajok, különösen a *B. fabae* és *B. cinerea*, valamint – amint azt fent bemutattuk – a *Rhizoctonia*, *Piricularia* és *Aspergillus* nemzetségek fajai ellen.

35. példa

2-(2,2-Dimetil-propil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-dion előállítása

Ezt a vegyületet az 1-15. példákban leírt általános eljárásokkal állítjuk elő. 0,15 g Lawsons-t, 0,15 g 3,3-dimetil-vajsavat és 0,15 g ezüst-nitrátot 5 ml acetonitril és 5 ml víz elegyében melegítünk 60-65 °C hőmérsékleten. Hozzácsepegtetünk 5 ml vízben oldott 0,3 g diammonium-peroxo-diszulfátot, és az elegyet még 1 órán át melegítjük, majd a 3. példában leírtak szerint feldolgozva kapjuk a cím szerinti vegyületet. A nyersterméket szilikagél oszlopkromatográfiával, 20 % dietil-éterrel petroléterben megtisztítva és petroléterből átkristályosítva 38 mg cím szerinti vegyületet kapunk.

36. példa

2-(3,3-Dimetil-butil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-dion előállítása

3,5 g 2-acetil-oxi-3-(3,3-dimetil-butil)-naftalin-1,4-dion (előállítva a 44. példa szerint) 100 ml tetrahidrofuránnal készült oldatához 100 ml 1 M nátrium-hidroxid-oldatot adunk, majd szobahőmérsékleten keverjük 4 órán át. A tetrahidrofuránt vákuumban eltávolítjuk, és a kapott oldatot dietil-éterrel három-

szor mossuk. A vizes réteget megsavanyítjuk, majd dietil-éterrel háromszor extraháljuk, az egyesített extraktumot vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal megszáritjuk, és vákuumban szárazra párolva 3 g cím szerinti vegyületet kapunk.

37. példa

2-(4,4-Dimetil-pentil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-dion előállítása

1,3 g 3,3-dimetil-butanolt 2 órán át keverünk 30 ml metilén-dikloridban 5,5 piridínium-klór-kromáttal szobahőmérsékleten, majd dietil-éterrel felhígítjuk és szűrjük. Hozzáadunk 3,6 g Wittig-reagenst (karbetoxi-metilén-trifenil-foszfórán), és egy éjszakán át keverjük. Az elegyet vákuumban bepároljuk, és a maradékot szilikagél oszlopkromatográfiával megtisztítva 1,25 g 5,5-dimetil-2-hexénsav-etil-észtert kapunk.

Ezt a terméket feloldjuk 20 ml tetrahidrofurán és 10 ml 2 M kálium-hidroxid elegyében, 2 órán át keverjük szobahőmérsékleten, majd vízzel felhígítjuk, dietil-éterrel (2 x 30 ml) mossuk, a vizes réteget megsavanyítjuk, majd dietil-éterrel (2 x 30 ml) extraháljuk. Az egyesített extraktumot vízzel mossuk, magnézium-szulfáttal megszáritjuk, és az oldószert elpárologtatva kapjuk az 5,5-dimetil-2-hexénsavat.

Ezt a savat (benzoil-oxi)-naftalin-1,4-dionnal reagáltatjuk, majd a 28. példában leírt módszerrel hidrolizálva kapjuk a 3-hidroxi-2-(4,4-dimetil-1-pentenil)-naftalin-1,4-diont. Az így kapott terméket az 1.c) példa eljárásával hidrogénezve 406 mg cím szerinti vegyületet kapunk.

38. példa***2-(5,5-Dimetil-hexil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-dion előállítása***

391 mg 3-hidroxi-2-(5,5-dimetil-2-hexenil)-naftalin-1,4-diont (előállítva a 45. példa szerint) feloldunk 15 ml etil-acetátban és az 1.c) példa szerint hidrogénezve (100 mg Pd/szén katalizátor és hidrogéngáz) 371 mg cím szerinti vegyületet kapunk.

39 – 41. példák

A megfelelő 2-(6,6-dimetil-heptil)-, 2-(7,7-dimetil-oktil)- és 2-(8,8-dimetil-nonil)-vegyületek előállítását a kereskedelemben elérhető kiindulási anyagokból, a 48. példában leírttal analóg eljárásokkal állítjuk elő azzal, hogy az 1.c) példában leírt hidrogénezéshez platina-dioxid katalizátort használunk metanolban a Pd/szén katalizátor helyett.

42. példa***2-(3,3-Dimetil-1-butenil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-dion előállítása***

1,4 g Lawsone-t (2-hidroxi-naftalin-1,4-dion) és 1,0 g 3,3-dimetil-butanolt feloldunk 20 ml tetrahidrofuránban szobahőmérsékleten és hozzáadunk 795 µl pirrolidint, majd a reakcióelegyet 20 percen át keverjük. Az oldószert vákuumban eltávolítjuk, a maradékot 40 ml benzolban feloldjuk és hozzáadunk 2,3 g 4-toluolszulfonsavat. A reakcióelegyet visszacsepegő hűtő alatt forraljuk 1 órán át, majd lehűtjük és dietil-éterrel felhígítjuk, a szerves fázist nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal, híg hidrogén-klorid-oldattal és vízzel mossuk, majd vákuumban megszárítjuk. A terméket 10 % etil-acetát/petroléter eluenssel kromatografálva

megtisztítjuk és metanolban kristályosítva 260 mg cím szerinti vegyületet kapunk, aminek olvadáspontja 126 - 128 °C.

43. példa

2-(6,6-Dimetil-4-heptenil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-dion előállítása

0,1 g 3-hidroxi-2-(7,7-dimetil-5-oktenil)-1,4-diont (előállítva a 44. példa szerint), 60 µl 30 %-os hidrogén-peroxidot és 1 ml vízben oldott 36 mg nátrium-karbonátot feloldunk 1 ml gázta-
lanított dioxánban, és az elegyet 70 °C hőmérsékleten melegítjük nitrogénatmoszférában, 40 percen át, amíg az oldat színtelenné válik. Hozzáadunk 30 µl 20 %-os, vizes réz(II)-szulfát-oldatot, és a buborékképződés megszűnése után 0,6 ml 25 %-os, vizes nátrium-hidroxid-oldatot és 1,5 ml 20 %-os, vizes réz(II)-szulfát-oldatot, majd a reakcióelegyet 30 percen át keverjük 70 °C hőmérsékleten. Lehűlve 5 ml 2 M hidrogén-klorid-oldatot adunk hozzá, és a terméket dietil-éterrel háromszor extraháljuk, majd a 48. példa szerint feldolgozzuk.

A nyersterméket szilikagél oszlopkromatográfiával, 10 % dietil-éter/petroléter eluenssel megtisztítva 50 ml cím szerinti vegyületet kapunk.

44. példa

2-(7,7-Dimetil-5-oktenil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-dion előállítása

Ezt a vegyületet a 48. és azt követően a 36. példában leírtakkal analóg eljárással állítjuk elő.

45. példa

2-(5,5-Dimetil-1-hexenil)-3-hidroxi-naftalin-1,4-dion előállítás

1,87 g 5,5-dimetil-hexánsav-etil-észtert (előállítva a 34. példa szerint, észteresítéssel) feloldunk 30 ml tetrahidrofuránban és 2 g lítium-[tetrahidrido-aluminát]-ot adunk hozzá kis adagokban. A reakcióelegyet 2 órán át keverjük 0 °C hőmérsékleten, majd hozzáadunk 2 ml 15 %-os nátrium-hidroxid-oldatot és 6 ml vizet; ezután metilén-dikloriddal felhígítjuk, Celite-n szűrjük, és az oldószert elpárologtatva 1,1 g 5,5-dimetil-hexanolt kapunk, ami egy enyhén illékony folyadék. Ezt az alkoholt feloldjuk piridínium-klór-kromátot tartalmazó metilén-diklorid-ban (30 ml), és szobahőmérsékleten keverjük, hogy átalakítsuk a megfelelő aldehiddé, az 5,5-dimetil-hexanallá.

A fenti aldehidet (8,46 mmol) Lawsonséval kapcsoljuk a 42. példában leírt eljárással, 1,18 g Lawsonsé-t 20 ml tetrahidrofuránnal, 672 µl pirrolidinnal, 40 ml benzolal és 1,95 g 4-toluolszulfonsavat használva. A tisztítás után 391 mg cím szerinti vegyületet kapunk.

46 - 47. példa

A 46. példa (II) általános képletű és a 36. példa (47. példa) 3-(terc-butil)-vegyületeinek acetoxi származékait a 2. példa eljárásával állítjuk elő.

48. példa

2-Acetoxi-3-(3,3-dimetil-butil)-naftalin-1,4-dion (47. példa) másféle előállítása

10 g 1-klór-3,3-dimetil-butánt csepegtetünk 2 g magnézium-

forgácsra 100 ml vízmentes dietil-éterben iniciáló mennyiségű jódkristály jelenlétében, és a Grignard-vegyület képződését hagyjuk végbemenni több, mint 1 órán át. Ekkor a reakcióelegyet 50 g szárazjégre öntjük igen lassan, hozzáadunk 0,5 M nátrium-hidroxid-oldatot, és a lúgos, vizes réteget kétszer extraháljuk dietil-éterrel. A lúgos, vizes réteget megszavanyítjuk, dietil-éterrel extraháljuk, magnézium-szulfáttal megszáritjuk, szűrjük, és vákuumban bepárolva 7,2 g 4,4-dimetil-pentánsavat kapunk.

0,6 g fenti módon előállított 4,4-dimetil-pentánsavat, 1 g 2-(benzoil-oxi)-naftalin-1,4-diont és 0,8 g ezüst-nitátot 25 ml acetonitril és 25 ml víz elegyében keverünk 60-65 °C hőmérsékleten. Hozzácsepegtetünk 1,5 g diammonium-peroxo-diszulfátot 10 ml vízben oldva, és az elegyet még 1 órán át melegítjük, majd lehűtjük szobahőmérsékletre, és a 3. példa szerint feldolgozva 0,37 g cím szerinti vegyületet kapunk.

49. példa

2-Acetoxi-3-(10,10-dimetil-7-undecenil)-naftalin-1,4-dion előállítása

8-Trifenil-foszfónium-oktánsav-hidrobromidot (2,43 g) állítunk elő trifenil-foszfín és 8-bróm-oktánsav reakciójával xilol oldószerben, visszacsepegtető hűtő alatt forralva, majd az oldószert eltávolítva. A maradékot 20 ml tetrahidrofurán és 2 ml dimetil-szulfoxid elegyében feloldjuk, és hozzácsepegtetünk 4 ml 2,5 M hexános butil-lítium-oldatot 0 °C hőmérsékleten. A reakcióelegyet 30 perc alatt felmelegítjük szobahőmérsékletre, hoz-

zácsepegtetünk 0,5 g 3,3-dimetil-butanalt 5 ml tetrahidrofuránban oldva, és az elegyet szobahőmérsékleten keverjük 3 órán át. Vizet és híg hidrogén-klorid-oldatot adunk hozzá, és az elegyet dietil-éterrel háromszor extraháljuk. A tiszta 11,11-dimetil-8-dodecénsavat (0,4 g) szilikagél oszlopkromatográfiával kapjuk meg.

Ezt a savat (0,34 g) 0,4 g 2-acetoxi-naftalin-1,4-dionnal reagáltatva, a 47. példa eljárásával 26 mg cím szerinti vegyületet kapunk.

A táblázatokban található további vegyületeket a fenti általános eljárásokat használva állítottuk elő.

12. táblázat

(IV) általános képletű vegyületek, ahol R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal együtt =0;
 $n = 0$; és (II) általános képletű vegyület, ahol $m = 0$.

Vegyület/ példa száma	R^3	m	A	R^4	R^5	R^6	Olvadáspont vagy törésmutató (n_D)
35	OH	1	-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	CH ₃	115-116°C
36	OH	1	-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	CH ₃	119-120°C
37	OH	1	-(CH ₂) ₃ -	CH ₃	CH ₃	CH ₃	119°C
38	OH	1	-(CH ₂) ₄ -	CH ₃	CH ₃	CH ₃	82-84°C
39	OH	1	-(CH ₂) ₅ -	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
40	OH	1	-(CH ₂) ₆ -	CH ₃	CH ₃	CH ₃	62-63°C
41	OH	1	-(CH ₂) ₇ -	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
42	OH	1	-CH=CH-	CH ₃	CH ₃	CH ₃	126-128°C
43	OH	1	-(CH ₂) ₃ CH=CH-	CH ₃	CH ₃	CH ₃	79-80°C
44	OH	1	-(CH ₂) ₄ CH=CH-	CH ₃	CH ₃	CH ₃	69-70°C
45	OH	1	-CH=CH-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
46*	OCOCH ₃	0	-	CH ₃	CH ₃	CH ₃	57-58°C
47	OCOCH ₃	1	-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	CH ₃	75-76°C
49	OCOCH ₃	1	-(CH ₂) ₆ -CH=CH-CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1,5286
50	OH	1	-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	CH=CH ₂	



13. táblázat

(IV) általános képletű vegyületek peszticid hatása

Vegyület/ példa száma	PC LD ₅₀ (µg/rovar)	MD LD ₅₀ (µg/rovar)	MP % pusztulás 100 ppm-nél	TU LC ₅₀ (ppm/rovar)	BT LC ₅₀ (ppm/rovar)
35	4,6	1,2	-	-	c12
36	1,3	NA	c24	36	c7
37	NA	NA	c70	2,9	16
38	c8	5,3	c100	3,5	c60
39	-	c5	c100	9,6	21
40	-	c5	c100	5	13
42	3,6	NA	-	c100	17
43	-	-	c100	11,5	c60
44	-	c10	c100	4,3	c100
46	c15	2,3	c60	c500	NA
47	c1	2.2	c100	c20	2,1
49	c10	c18	c15	2,3	NA
50	-	-	-	6,5	16

14. táblázat

Összehasonlító példák (R^1 az R^2 -vel és R^7 az R^8 -cal $=O$; $R^3=-OH$)

Naftalinyűrű 3-helyzetében	PC LD_{50} (μg /rovar)	MD LD_{50} (μg /rovar)	MP % pusztulás 100 ppm-nél	TU LC_{50} (ppm/rovar)	BT LC_{50} (ppm/rovar)
-H	NA	NA	-	NA	NA
-CH ₃	NA	NA	-	NA	NA
-CH ₂ CH ₃	NA	NA	-	NA	NA
-(CH ₂) ₂ CH ₃	c10	NA	-	NA	NA
-(CH ₂) ₃ CH ₃	c5	c10	-	c1000	80
-(CH ₂) ₄ CH ₃	c7	NA	-	65	13
-(CH ₂) ₅ CH ₃	c7	c20	-	16	17
-(CH ₂) ₇ CH ₃	0,78	1,9	0	170	9,4
-(CH ₂) ₉ CH ₃	1,9	NA	-	c1000	19
-(CH ₂) ₁₀ CH ₃	c0,4	NA	-	5,5	> 100
-(CH ₂) ₁₁ CH ₃	NA	NA	-	1,4	> 100
-(CH ₂) ₁₃ CH ₃	NA	NA	0	< 60	> 100
			-	1,3	NA



51 – 53. példák

A naftalingyűrű 5-8 helyzetében szubsztituált naftalin-1,4-dionok előállítása

51. példa

2-terc-Butil-3-hidroxi-6-metil-naftalin-1,4-dion és 2-terc-butil-3-hidroxi-7-metil-naftalin-1,4-dion előállítása

a) 6-Metil-naftalin-1,4-dion előállítása

13,9 g (128 mmol) 1,4-benzokinont és 13,1 ml (131 mmol) izoprént reagáltatunk 44 ml ecetsavban szobahőmérsékleten 68 órán át. Ezután az elegyet 44 ml vízzel felhígítjuk, és másfél órán át visszacsepegő hűtő alatt forraljuk. Az elegyet szobahőmérsékletre hűtjük, 84 ml ecetsavat és krómsavat (29,4 g króm-trioxid 30 ml vízben) adunk hozzá egymás után, majd további másfél órán át forraljuk visszacsepegő hűtő alatt. Lehűlés után az elegyet 200 ml vízzel felhígítjuk, és dietil-éterrel (3 x 50 ml) extraháljuk. Az egyesített éteres frakciót 2 M nátrium-hidroxid-oldattal (2 x 50 ml), vízzel (2 x 50 ml) és telített nátrium-klorid-oldattal (50 ml) mossuk, és magnézium-szulfáttal szárítjuk. Szűrés, az oldószer csökkentett nyomáson való eltávolítása és petroléterben végzett ismételt átkristályosítással 7 g cím szerinti vegyületet kapunk.

b) 2-Amino-6- és -7-metil-naftalin-1,4-dionok előállítása

60 ml ecetsavban feloldott 2,1 g (12 mmol) 6-metil-naftalin-1,4-dionhoz keverés közben, szobahőmérsékleten 1,58 g nátrium-azidot adunk 5 ml vízben oldva. Az elegyet 2 napon át keverjük, utána 200 ml vízzel felhígítjuk, még 15 percen át keverjük, majd

szűrjük. A szűrletet nátrium-hidrogén-karbonáttal közömbösítjük, és 3 x 25 ml kloroformmal extraháljuk. Az egyesített kloroformos extraktumot telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, majd kalcium-szulfáttal megszárítjuk. Szűrés, az oldószer csökkentett nyomáson való eltávolítása és szilikagél oszlopkromatográfia után 100 mg cím szerinti vegyületet kapunk 3:2 arányú izomerkeverékként.

c) 2-Hidroxi-6- és -7-metil-naftalin-1,4-dionok előállítása

200 mg, a b) pont szerint előállított amino-metil-naftalin-1,4-dion-keveréket 20 ml víz és 10 ml tömény kénsav elegyében, visszacsepegő hűtő alatt forralunk 20 percen át. A lehűtött keveréket 50 g jeges vízbe öntjük, és dietil-éterrel (3 x 25 ml) extraháljuk. Az egyesített éteres extraktumot vízzel, telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal, vízzel és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, és magnézium-szulfáttal megszárítjuk. Szűrés, az oldószer csökkentett nyomáson való eltávolítása és szilikagél oszlopkromatográfia után 68 mg cím szerinti vegyületet kapunk.

d) 2-terc-Butil-3-hidroxi-6- és -7-metil-naftalin-1,4-dionok előállítása

64 mg (0,34 mmol) amino-metil-vegyület és 52 mg (0,51 mmol) trimetil-ecetsav peroxo-diszulfát/ezüst-nitrát segítségével végzett addíciójával 12 mg cím szerinti vegyületet kapunk 3:2 arányú izomerkeverékként.

52. példa

A 2-terc-butil-3-hidroxi-6- és -7-dimetil-naftalin-1,4-dionok előállítása

Az előző példa a) – d) pontjait ismételjük úgy, hogy az izoprént 2,3-dimetil-1,3-butadiénnel helyettesítjük.

53. példa

2-terc-Butil-3-hidroxi-5- és -8-metil-naftalin-1,4-dionok előállítása

Az 51. példa a) – d) pontjait ismételjük úgy, hogy az izoprént piperilénnel helyettesítjük.

Toxicitási adatok

A fent leírt, specifikus rovar- és atkaölő hatásvizsgálatok mellett megvizsgáltuk a találmány szerinti vegyületek toxicitását emlősökre és úgynevezett hasznos rovarfajokra, mint amilyen a *Chrysoperla carnea* (közönséges fátyolka), az *Aleochara bilineata* (trágyaholyva) és a *Coccinella septempunctata* (hétpettyes katicabogár).

A 25. példa vegyületének, a 2-hidroxi-3-(1'-metil-ciklohexil)-naftalin-1,4-dionnak az egésztest LD₅₀-értéke patkányon 2786 mg/testömeg kg, ami azt jelenti, hogy ez a vegyület az emlősökre nézve lényegesen biztonságosabb, mint számos, jelenleg forgalomban lévő rovarölő szer.

Számos vizsgált vegyület LD₅₀-értékét 1000 ppm/egyed-nél magasabbnak találtuk a *Chrysoperla carnea*, az *Aleochara bilineata* és a *Coccinella septempunctata* esetében.

S Z A B A D A L M I I G É N Y P O N T O K

1. Egy (I) általános képletű vegyület – amely képletben
 n értéke 0-tól 4-ig terjedő egész szám;
 m értéke 0 vagy 1;

minden egyes R jelentése egymástól függetlenül halogénatom, nitro-, ciano-, hidroxil-, alkil-, alkenil-, halogénezett alkil-, halogénezett alkenil-, alkoxi-, halogénezett alkoxi-, halogénezett alkenil-oxi-, amino-, alkil-amino-, dialkil-amino-, alkoxi-karbonil-, karboxi-, alkanoil-, alkil-tio-, alkil-szulfonil-, alkil-szulfonil-, karbamoil-, alkil-amido-, cikloalkil-, aril- vagy aralkil-csoport; és jellemző, hogy

R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül adott esetben szubsztituált alkoxi-csoport, vagy együtt egy $=O$, $=S$ csoportot vagy $=N-OR^9$ általános képletű csoportot alkotnak, ahol R^9 jelentése hidrogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkilcsoport;

R^3 jelentése hidroxics csoport vagy egy $-OL$ általános képletű csoport, ahol L egy kilépő csoport vagy egy olyan csoport, amely *in vivo* egy $-OL^1$ általános képletű csoporttá alakul át, ahol L^1 egy kilépő csoport;

R^6 jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil-, cikloalkil-, cikloalkenil-, aril-, alkoxi-, alkenil-oxi-, alkinil-oxi-, cikloalkil-oxi-, cikloalkenil-oxi- vagy aril-oxi-csoport;

R^7 és R^8 jelentése egymástól függetlenül egy adott esetben

szubsztituált alkoxicsoport, vagy együtt egy $=O$, $=S$ csoportot vagy $=N-OR^9$ általános képletű csoportot alkotnak, ahol R^9 jelentése megegyezik a fent megadottakkal; és

R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül halogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkil- vagy alkenil-csoport, vagy a közöttük lévő szénatommal együtt egy adott esetben szubsztituált cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoportot képeznek; és

A jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú alkil- vagy alkenil-csoport, amely adott esetben szubsztituálva lehet, egy aciklusos szénlánc, amely a naftalingyűrű 3-helyzetéhez és a $-CR^4R^5R^6$ általános képletű csoporthoz kapcsolódik;

azzal a megszorítással, hogy ha R^1 és R^2 , valamint R^7 és R^8 együtt egy-egy $=O$ csoportot alkotnak, n értéke 0, (i) amikor R^4 és R^5 metilcsoportok, m értéke 0, és R^6 jelentése vinilcsoport, akkor R^3 jelentése hidroxil- vagy acetoxil-csoporttól eltérő, (ii) amikor R^4 és R^5 metilcsoportok, m értéke 0 vagy m értéke 1, akkor, ha A jelentése metilén- $[-CH_2-]$ vagy etilén-csoport $[-(CH_2)_2-]$, és R^3 jelentése hidroxicsoport, akkor R^6 jelentése metilcsoporttól eltérő, (iii) amikor R^4 és R^5 metilcsoportok, m értéke 1, akkor, ha A jelentése etilén-csoport $[-(CH_2)_2-]$, és R^3 jelentése hidroxicsoport, akkor R^6 jelentése klóratomtól eltérő, (iv) amikor R^4 és R^5 közöttük levő szénatommal együtt egy ciklohexilgyűrűt képeznek, m értéke 1, akkor, ha A jelentése metilén-csoport $[-CH_2-]$, és R^3 jelentése hidroxicsoport, akkor R^6 jelentése metilcsoporttól eltérő, és (v) amikor R^4 és R^5 metilcsoportok, m értéke 1, A jelentése metilén-csoport $[-CH_2-]$, és R^3 jelentése hidroxicsoport, akkor R^6 jelentése hidroxil-metil-csoporttól vagy

annak 2,6-dimetil-2,6-oktadienoát-észterétől eltérő —
vagy egy sója.

2. Egy 1. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy R^1 és R^2 , és/vagy R^7 és R^8 mindegyike egymástól függetlenül egy 1-4 szénatomos alkoxi-csoportot jelent, vagy R^1 az R^2 -vel és/vagy R^7 az R^8 -cal együtt egy $=O$ csoportot képez.

3. Egy 1. vagy 2. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy R^3 jelentése egy $-OL$ általános képletű csoport, ahol L egy kilépő csoport, vagy egy olyan csoport, amely *in vivo* egy $-OL^1$ általános képletű csoporttá transzformálódik, ahol az LOH vagy az L^1OH általános képletű savak pK_a -értéke vízben 1-től 7-ig terjedő.

4. Egy 3. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy R^3 egy olyan csoport, amely *in vivo* egy $-OL$ általános képletű csoporttá transzformálódik, ahol L jelentése egy kilépő csoport, és ez a transzformáció egy megvédendő növényben vagy egy leküzdendő kártevőben történik meg.

5. Egy, az 1 - 4. igénypontok bármelyike szerinti vegyület, amelybenazzal jellemezve, hogy R^6 jelentése 1-16 szénatomos alkil-, 2-16 szénatomos alkenil-, halogénezett 1-16 szénatomos alkil-, halogénezett 2-16 szénatomos alkenil-, 1-16 szénatomos alkanoil-alkil-, 1-16 szénatomos alkoxi-alkil-, 1-16 szénatomos alkoxi-, halogénezett 1-16 szénatomos alkoxi- vagy 1-16 szénatomos alkoxi-alkoxi-csoport.

6. Egy 5. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy R^6 jelentése egy 1-6 szénatomos csoport.

7. Egy, az előző igénypontok bármelyike szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy az egy naftalin-1,4-dion.

8. Egy, az előző igénypontok bármelyike szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül 1-4 szénatomos alkil-, halogénezett 1-4 szénatomos alkil-, 2-4 szénatomos alkenil- vagy halogénezett 2-4 szénatomos alkenil-csoport, vagy együtt és a közöttük lévő szénatommal együtt egy cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoportot képeznek, amely adott esetben halogénatommal, alkil-, halogénezett alkil-, alkenil- vagy halogénezett alkenilcsoporttal lehet szubsztituálva.

9. Egy, az 1 - 8. igénypontok bármelyike szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy az egy (II) általános képletű vegyület — ahol

R , R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 és n jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal, és

R^4 és R^5 jelentése halogénatom vagy egy adott esetben szubsztituált alkil- vagy alkenil-csoport — vagy annak egy sója.

10. Egy 9. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy n értéke 0; az R^1 az R^2 -vel és az R^7 az R^8 -cal együtt mindkettő egymástól függetlenül $\Rightarrow O$ csoport; R^4 és R^5 egymástól függetlenül 1-4 szénatomos alkil- vagy halogénezett 1-4 szénatomos alkil-csoport; és R^6 jelentése 1-7 szénatomos alkil-, halogénezett 1-7 szénatomos alkil-, 1-7 szénatomos alkoxi-alkil-, 1-7 szénatomos alkoxi-, 1-7 szénatomos alkoxi-alkoxi-, 2-7 szénatomos alkenil-, halogénezett 2-7 szénatomos alkenil- vagy 2-7 szénatomos alkoxi-alkenil-csoport.

11. Egy 10. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy R^6 jelentése 1-6 szénatomos alkil-, halogénezett 1-6 szén-

tomos alkil-, 2 szénatomos alkenil- vagy halogénezett 2 szénatomos alkenil-csoport.

12. Egy, az 1 - 8. igénypontok bármelyike szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy az egy (III) általános képletű vegyület — ahol

n , m , A , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 és R^8 jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal, és

R^4 és R^5 a köztük lévő szénatommal együtt egy adott esetben szubsztituált cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoportot képeznek.

13. Egy 12. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy n értéke 0; az R^1 az R^2 -vel és az R^7 az R^8 -cal együtt mindkettő $=O$ csoport; R^4 és R^5 a köztük lévő szénatommal együtt egy teljesen telített cikloalkilgyűrűt képeznek, amely adott esetben szubsztituált; és R^6 jelentése 1-16 szénatomos alkil- vagy 2-16 szénatomos alkenilcsoport, amely adott esetben halogénatommal van szubsztituálva.

14. Egy 13. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy R^4 és R^5 a köztük lévő szénatommal együtt egy 4-6 szénatomos, telített cikloalkilgyűrűt képeznek, amely adott esetben halogénatommal, alkil-, halogénezett alkil-, alkenil- vagy halogénezett alkenil-csoporttal van szubsztituálva.

15. Egy 14. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy R^4 és R^5 a köztük lévő szénatommal együtt egy 5-8 szénatomos cikloalkilgyűrűt képeznek, amely adott esetben halogénatommal, alkil-, halogénezett alkil-, alkenil- vagy halogénezett alkenil-csoporttal van szubsztituálva, R^6 jelentése 1-6 szénato-

mos alkil-, 2-6 szénatomos alkenil-, halogénezett 1-6 szénatomos alkil- vagy halogénezett 2-6 szénatomos alkenilcsoport vagy egy halogénatom, és R^3 jelentése hidroxil- vagy acetoxil-csoport.

16. Egy 14. vagy 15. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy R^4 és R^5 a köztük lévő szénatommal együtt egy adott esetben szubsztituált ciklohexilgyűrűt képeznek.

17. Egy 14. vagy 15. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy R^4 és R^5 a köztük lévő szénatommal együtt egy adott esetben szubsztituált ciklohexilgyűrűt képeznek, és R^6 jelentése adott esetben halogénezett 1-2 szénatomos alkil- vagy 2 szénatomos alkenil-csoport.

18. Egy 17. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy m értéke 0.

19. Egy 17. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy m értéke 1, és A jelentése metilén-csoport.

20. Egy, az 1 - 8. igénypontok bármelyike szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy az egy (IV) általános képletű vegyület — ahol

n , A , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^6 , R^7 és R^8 jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal, és R^4 és R^5 egymástól függetlenül egy halogénatomot vagy egy adott esetben szubsztituált alkil- vagy alkenil-csoportot jelentenek.

21. Egy 20. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy az R^1 az R^2 -vel és az R^7 az R^8 -cal együtt mindkettő $=O$ csoport; és A jelentése egy 3-8 szénatomos alkil- vagy alkenil-lánc, amely halogénatommal lehet szubsztituálva, vagy egy adott esetben

halogénezett, elágazó lánc lehet.

22. Egy 20. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy R^4 , R^5 és R^6 egymástól függetlenül 1-6 szénatomos alkil-, halogénezett 1-6 szénatomos alkil-, 2-6 szénatomos alkenil- vagy halogénezett 2-6 szénatomos alkenil-csoportot jelentenek.

23. Egy, a 20., 21. vagy 22. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy A jelentése egy $-(CH_2)_a-$ általános képletű csoport, ahol a egy 1 - 7 közötti egész szám, vagy egy $-(CH_2)_a-CH=CH-(CH_2)_b-$ általános képletű csoport, ahol a és b 0 és 6 közötti egész számok, vagy ezek egy analógja, ahol ezekben a csoportokban a szénatomok közül egy vagy több alkil-, halogénezett alkil-, alkenil- vagy halogénezett alkenil-csoporttal vagy halogénatommal van szubsztituálva.

24. Egy 23. igénypont szerinti vegyület, azzal jellemezve, hogy a és b 0 és 3 közötti egész számok.

25. Egy (I) általános képletű vegyület — amely képletben
 n értéke 0-tól 4-ig terjedő egész szám;
 m értéke 0 vagy 1;

minden egyes R jelentése egymástól függetlenül halogénatom, nitro-, ciano-, hidroxil-, alkil-, alkenil-, halogénezett alkil-, halogénezett alkenil-, alkoxi-, halogénezett alkoxi-, halogénezett alkenil-oxi-, amino-, alkil-amino-, dialkil-amino-, alkoxi-karbonil-, karboxi-, alkanoil-, alkil-tio-, alkil-szulfinil-, alkil-szulfonil-, karbamoil-, alkil-amido-, cikloalkil-, aril- vagy aralkil-csoport; és

jellemző, hogy

R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül adott esetben szubsztituált

tituált alkoxi-csoport, vagy együtt egy $=O$, $=S$ csoportot vagy $=N-OR^9$ általános képletű csoportot alkotnak, ahol

R^9 jelentése hidrogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkilcsoport;

R^3 jelentése hidroxics csoport vagy egy $-OL$ általános képletű csoport, ahol L egy kilépő csoport vagy egy olyan csoport, amely *in vivo* egy $-OL^1$ általános képletű csoporttá alakul át, ahol L^1 egy kilépő csoport;

R^6 jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil-, cikloalkil-, cikloalkenil-, aril-, alkoxi-, alkenil-oxi-, alkinil-oxi-, cikloalkil-oxi-, cikloalkenil-oxi- vagy aril-oxi-csoport;

R^7 és R^8 jelentése egymástól függetlenül egy adott esetben szubsztituált alkoxi-csoport, vagy együtt egy $=O$, $=S$ csoportot vagy $=N-OR^9$ általános képletű csoportot alkotnak, ahol R^9 jelentése megegyezik a fent megadottakkal; és

R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül halogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkil- vagy alkenil-csoport, vagy a közöttük lévő szénatommal együtt egy adott esetben szubsztituált cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoportot képeznek; és

A jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú alkil- vagy alkenil-csoport, amely adott esetben szubsztituálva lehet, egy aciklusos szénlánc, amely a naftalingyűrű 3-helyzetéhez és a $-CR^4R^5R^6$ általános képletű csoporthoz kapcsolódik;

azzal a megszorítással, hogy ha R^1 és R^2 , valamint R^7 és R^8 együtt egy-egy $=O$ csoportot alkotnak, és n értéke 0, akkor, ha R^4 és R^5 metilcsoportok, m értéke 1, A jelentése metiléncsoport, és

R^3 jelentése hidroxicsoport, akkor R^6 jelentése hidroximetil-csoporttól vagy annak 2,6-dimetil-2,6-oktadienoát-észterétől eltérő —

vagy egy sója peszticidként való alkalmazása.

26. A 25. igénypont szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy az rovarölő, atkaölő és/vagy gombaölő szerként való alkalmazás.

27. A 26. igénypont szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy az atkák, liszteske, levéltetvek és/vagy gombák elleni alkalmazás.

28. Egy (III) általános képletű vegyület peszticidként való alkalmazása atkák, levéltetvek és/vagy liszteske ellen.

29. Egy (IV) általános képletű vegyület peszticidként való alkalmazása atkák és/vagy levéltetvek ellen.

30. Eljárás kártevők elleni védekezésre egy adott helyen, azzal jellemezve, hogy az illető helyet egy (I) általános képletű vegyülettel — amely képletben

n értéke 0-tól 4-ig terjedő egész szám;

m értéke 0 vagy 1;

minden egyes R jelentése egymástól függetlenül halogénatom, nitro-, ciano-, hidroxil-, alkil-, alkenil-, halogénezett alkil-, halogénezett alkenil-, alkoxi-, halogénezett alkoxi-, halogénezett alkenil-oxi-, amino-, alkil-amino-, dialkil-amino-, alkoxi-karbonil-, karboxi-, alkanoil-, alkil-tio-, alkil-szulfinil-, alkil-szulfonil-, karbamoil-, alkil-amido-, cikloalkil-, aril- vagy aralkil-csoport; és

jellemző, hogy

R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül adott esetben szubsztituált alkoxi-csoport, vagy együtt egy $=O$, $=S$ csoportot vagy $=N-OR^9$ általános képletű csoportot alkotnak, ahol R^9 jelentése hidrogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkilcsoport;

R^3 jelentése hidroxics csoport vagy egy $-OL$ általános képletű csoport, ahol L egy kilépő csoport vagy egy olyan csoport, amely *in vivo* egy $-OL^1$ általános képletű csoporttá alakul át, ahol L^1 egy kilépő csoport;

R^6 jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil-, cikloalkil-, cikloalkenil-, aril-, alkoxi-, alkenil-oxi-, alkinil-oxi-, cikloalkil-oxi-, cikloalkenil-oxi- vagy aril-oxi-csoport;

R^7 és R^8 jelentése egymástól függetlenül egy adott esetben szubsztituált alkoxi-csoport, vagy együtt egy $=O$, $=S$ csoportot vagy $=N-OR^9$ általános képletű csoportot alkotnak, ahol R^9 jelentése megegyezik a fent megadottakkal; és

R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül halogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkil- vagy alkenil-csoport, vagy a közöttük lévő szénatommal együtt egy adott esetben szubsztituált cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoportot képeznek; és

A jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú alkil- vagy alkenil-csoport, amely adott esetben szubsztituálva lehet, egy aciklusos szénlánc, amely a naftalingyűrű 3-helyzetéhez és a $-CR^4R^5R^6$ általános képletű csoporthoz kapcsolódik;

azzal a megszorítással, hogy ha R^1 és R^2 , valamint R^7 és R^8 együtt egy-egy $=O$ csoportot alkotnak, és n értéke 0, akkor, ha R^4

és R^5 metilcsoportok, m értéke 1, A jelentése metilén-csoport, és R^3 jelentése hidroxicsoport, akkor R^6 jelentése hidroximetil-csoporttól vagy annak 2,6-dimetil-2,6-oktadienoát-észterétől eltérő —

vagy annak sójával kezeljük.

31. A 30. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a kártevők rovarok, atkafélék és/vagy gombák.

32. A 30. vagy 31. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a vegyület egy (II), (III) vagy (IV) általános képletű vegyület.

33. A 32. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az illető hely magukat a kártevőket vagy a kártevők által megtámadható vagy megtámadott környezetet jelenti.

34. Eljárás egy olyan (I) általános képletű vegyület előállítására — amelynek képletében m értéke 0 — azzal jellemezve, hogy egy (V) általános képletű vegyületet — amely képletben n , R és R^3 jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal —

egy (VI) általános képletű vegyülettel — amely képletben

X egy kilépő csoport, előnyösen hidroxicsoport vagy halogénatom, különösen klór- vagy brómatom;

R^{111} , R^{121} és R^{131} jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkilcsoport; és

R^4 és R^5 jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal —

reagáltatunk egy (VII) általános képletű vegyületté — ahol

n , R , R^{111} , R^{121} , R^{131} , R^4 és R^5 jelentése megegyezik a fent

megadottakkal —

és a (VII) általános képletű vegyületet egy alkalmas oldószerben melegítve, egy Claisen-típusú átrendeződéssel egy (VIII) általános képletű vegyületté alakítjuk.

35. A 34. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy X jelentése hidroxicsoport, és a reakciót Mitsunobu-körülmények között végezzük.

36. A 34. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy X jelentése halogénatom, és a reakciót alkilező körülmények között végezzük.

37. Eljárás egy (I) általános képletű vegyület előállítására, azzal jellemezve, hogy egy $A-CR^4R^5R^6$ általános képletű aldehidet — ahol A, R^4 , R^5 és R^6 jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal, és A-nak van egy aldehydcsoportja az aciklusos szénlánc szabad végén a naftalingyűrű 3-helyzete helyett — közvetlenül reagáltatunk az (V) általános képletű vegyülettel egy poláros, szerves oldószerben, lúgos környezetben, majd a terméket savas környezetben, egy apoláros oldószerben melegítjük a víz eltávolítása céljából.

38. Eljárás egy (I) általános képletű vegyület előállítására, azzal jellemezve, hogy egy (V) általános képletű vegyületet — ahol n, R és R^3 jelentése megegyezik a fent megadottakkal — reagáltatunk egy $CR^4R^5R^6-(A)_m-COOH$ általános képletű karbonsavval — ahol A, m, R^4 , R^5 és R^6 jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal — egy szabadgyök-iniciátor jelenlétében.

39. Eljárás egy (I) általános képletű vegyület előállításá-

ra, azzal jellemezve, hogy egy (V) általános képletű vegyületet reagáltatunk egy $X-(A)_m-CR^4R^5R^6$ általános képletű vegyülettel — ahol A, m, R^4 , R^5 és R^6 jelentése megegyezik az (I) általános képletmnél megadottakkal, és X egy kilépő csoport, aminek kilépése után egy $^{+}(A)_m-CR^4R^5R^6$ általános képletű gyök marad vissza — egy sav jelenlétében.

40. A 39. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy X jelentése halogénatom vagy tozilcsoport.

41. A 39. vagy 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a sav egy Lewis-sav.

42. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a Lewis-sav alumínium-klorid.

43. Készítmény, amely egy fent megadott (I) általános képletű vegyületet tartalmaz legalább egy vivőanyaggal együtt.

44. A 43. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy 0,001 - 95 tömeg % (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaz.

45. A 43. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy 0,001 - 25 tömeg % hatóanyagot tartalmaz.

46. Egy (VII) általános képletű vegyület, ahogy a 34. igénypontban meghatároztuk.

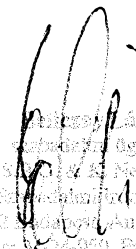
47. Egy $A-CR^4R^5R^6$ általános képletű vegyület, amelyben A, m, R^4 , R^5 és R^6 jelentése megegyezik az (I), (II), (III) vagy (IV) általános képletnél megadottakkal, és A-nak van egy aldehidcsoportja a szabad végén, azzal a megkötélssel, hogy amennyiben R^4 , R^5 és R^6 jelentése metilcsoport, akkor A jelentése formilcsoporttól eltérő.

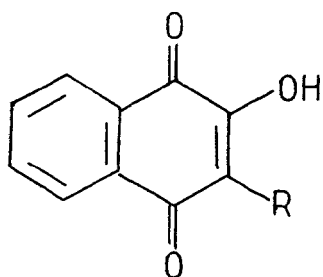
48. Egy $\text{CR}^4\text{R}^5\text{R}^6-(\text{A})_m-\text{COOH}$ általános képletű vegyület, amelyben A, m, R^4 , R^5 és R^6 jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal, azzal a megkötéssel, hogy amennyiben R^4 , R^5 és R^6 jelentése metilcsoport, akkor m értéke 0-tól eltérő.

49. Egy $\text{X}-(\text{A})_m-\text{CR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ általános képletű vegyület, amelyben A, m, R^4 , R^5 és R^6 jelentése megegyezik az (I) általános képletnél megadottakkal, és X egy kilépő csoport, aminek kilépése után egy $^+-(\text{A})_m-\text{CR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ általános képletű gyök marad vissza egy sav jelenlétében, azzal a megkötéssel, hogy amennyiben m értéke 0, akkor X brómatomtól eltérő.

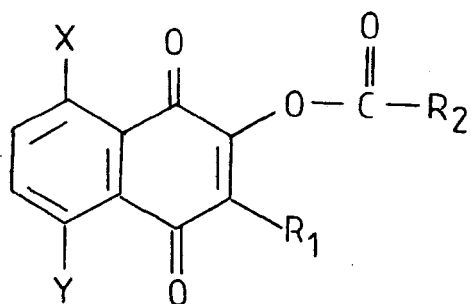
50. Egy, a 47 - 49. igénypontok bármelyike szerinti vegyület, amelyben A, m, R^4 , R^5 és R^6 jelentése megegyezik a 2 - 24. igénypontok bármelyikében megadottakkal.

A meghatalmazott:

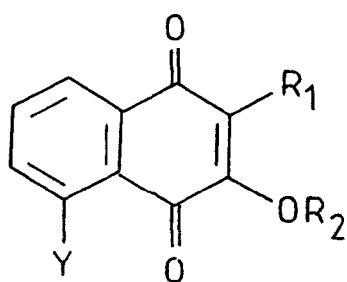

Dr. László
Kovács
Magyarországi Állam
Széchenyi István
11-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-123



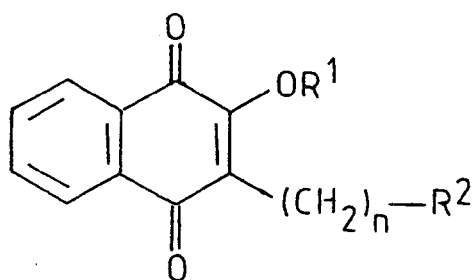
(P1)



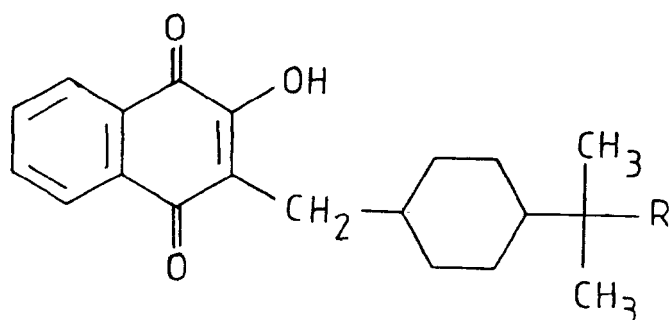
(P2)



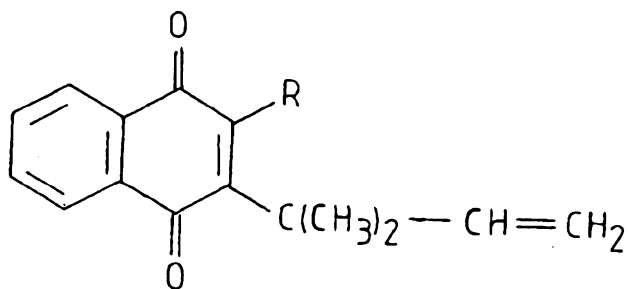
(P3)



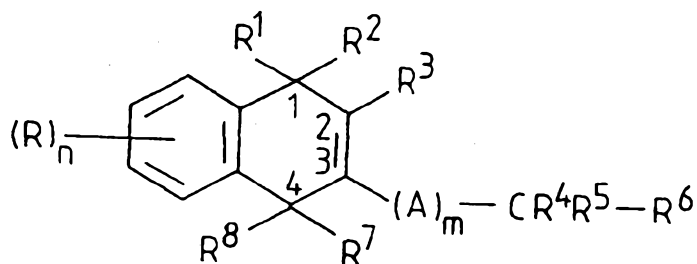
(P4)



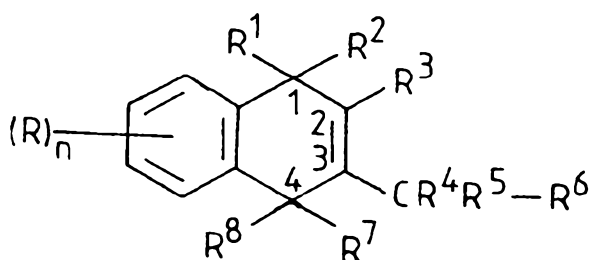
(P5)



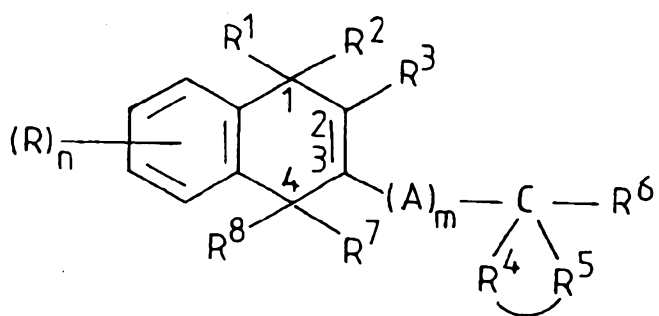
(P6)



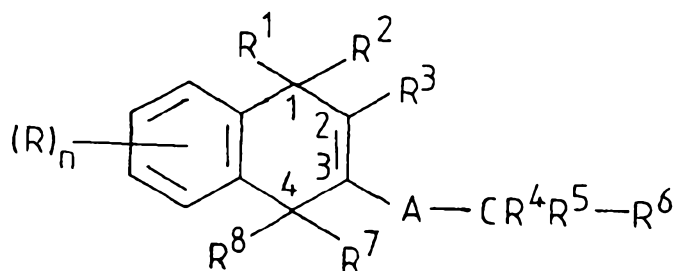
(I)



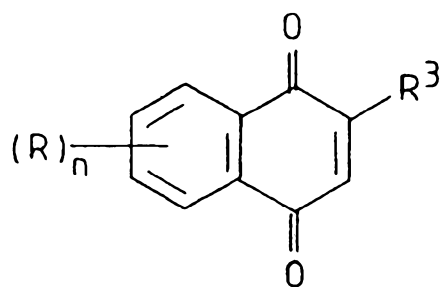
(II)



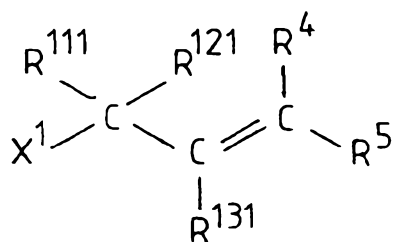
(III)



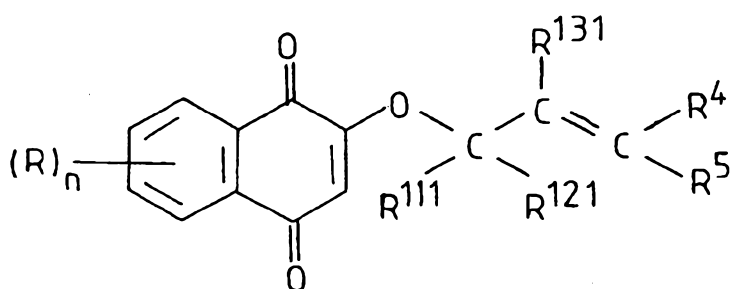
(IV)



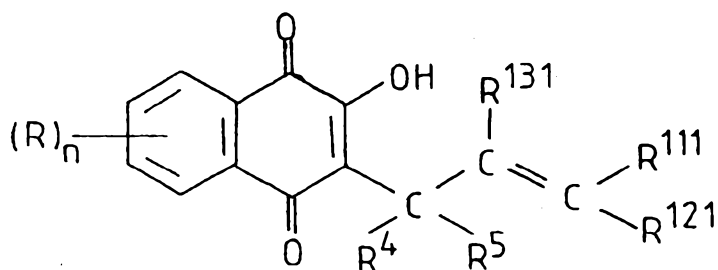
(V)



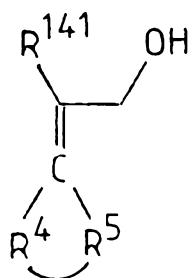
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)