

1406/94

**KOZZETETELI
PÉLDÁNY**

27617

68182

59.108/DE

K I V O N A T

Herbicidek és fungicidek azol-származékai

AgrEvo UK Limited, Hauxton, Cambridge, NAGY-BRITANNIA

A bejelentés napja: 1992. 11. 25.

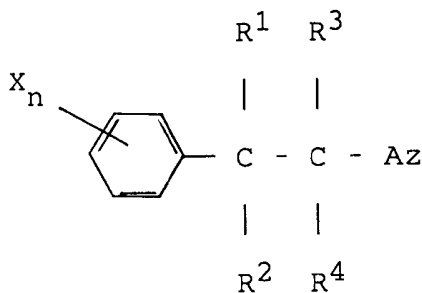
Elsőbbsége: 1991. 12. 04. (9125791.5),

NAGY-BRITANNIA

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP92/02723

A nemzetközi közzététel száma: WO93/11118

(I) általános képletű herbicidek hatású vegyületek



ahol a képletben

Az jelentése imidazol-1-il- vagy 1,2,4-triazol-1-il-
-csoport;

X jelentése halogénatom, karboxil-, nitro-, merkaptó-, cianocsoport, -COR⁵, -COOR⁵, -S(O)_pR⁵ általános képletű csoport, vagy adott esetben szubsztituált alkil-, alkoxi-, aril- vagy heteroarilcsoport;

- R^1 jelentése merkaptocsoport vagy $-\text{COR}^5$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{S(O)}_p\text{R}^5$ általános képletű csoport;
- R^2 jelentése nitro-, ciano-, merkapto-, aril-, heteroaril- vagy aralkilcsoport vagy $-\text{COR}^5$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{S(O)}_p\text{R}^5$, $-\text{SO}_2\text{N(R}^5)_2$, $-\text{P(O)(OR}^5)_2$ általános képletű csoport;
- R^3 és R^4 jelentése azonos vagy különböző és hidrogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkil-, aril-, vagy heteroarilcsoport;
- R^5 jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil-, cikloalkil-, aril- vagy heteroarilcsoport;
- n értéke 0, 1, 2, 3 vagy 4; és
- p értéke 0, 1 vagy 2;
- azzal a megkötéssel, hogy R^1 és R^2 egyidejűleg nem jelent olyan $-\text{S(O)}_p\text{R}^5$ általános képletű csoportot, amelyekben R^5 mindegyik esetben alkil- vagy alkenilcsoportot jelent.

PL

1466(94)

A

KÖZZETETELI
PÉLDÁNY

87817

S.B.G. & K.
Budapesti Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
H-1139 Budapest, Eötvös u. 10.
Telefon: 153-3733, Fax: 153-3664

59.108/DE

68182

US206 - C07D249/08
C07D401/06
A61N43/653

Herbicide és fungicide azol-származékok

AgrEvo UK Limited, Hauxton, Cambridge, NAGY-BRITANNIA

Feltalálók: WEST, Peter, John,

CORNELL, Clive Leonard,

BRIGGS, Geoffrey Gower,

SAFFRON WALDEN, Essex, NAGY-BRITANNIA

BÜHMANN Ulrich, BERLIN,

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

A bejelentés napja: 1992. 11. 25.

Elsőbbsége: 1991. 12. 04. (9125791.5),

NAGY-BRITANNIA

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP92/02723

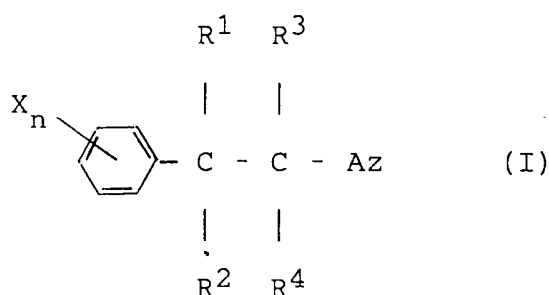
A nemzetközi közzététel száma: WO 93/11118

A találmány új herbicid és fungicid hatású azolszármazékokra, előállítási eljárásukra és ezeket tartalmazó készítményekre vonatkozik.

A 61840 számú és a 251 775 számú európai szabadalmi leírások, valamint a 4073921 számú és a 4167576 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások olyan fungicid hatású fenil-azol-származékokat ismertetnek, amelyek alkil-láncában legalább egy szubsztituens cianocsoport. Olyan antimikróbás hatású fenil-etil-azol-származékok vannak leírva a 61794 számú európai szabadalmi leírásban, amelyekben a fenilgyűrűhöz kapcsolódó etilcsoport szénatomja kéntartalmú csoportokkal van diszubsztituálva.

A 16587 számú európai szabadalmi leírásban görcsoldó, antiszekeréciós és spermaölő hatású naftil-etil-imidazol-származékokat ismertetnek.

A találmány tárgya egyrészt (I) általános képletű vegyület



ahol a képletben

Az jelentése imidazol-1-il- vagy 1,2,4-triazol-1-il-csoport;

X jelentése halogénatom, karboxil-, nitro-, merkaptó-, cianocsoport, $-\text{COR}^5$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{S(O)}_p\text{R}^5$ ál-

talános képletű csoport, vagy adott esetben szubsztituált alkil-, alkoxi-, aril- vagy heteroarilcsoport;

R^1 jelentése merkaptocsoport vagy $-\text{COR}^5$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{S(O)}_p\text{R}^5$ általános képletű csoport;

R^2 jelentése nitro-, ciano-, merkaptó-, aril-, heteroaril- vagy aralkilcsoport vagy $-\text{COR}^5$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{S(O)}_p\text{R}^5$, $-\text{SO}_2\text{N(R}^5)_2$, $-\text{P(O)(OR}^5)_2$ általános képletű csoport;

R^3 és R^4 jelentése azonos vagy különböző, és hidrogénatom vagy adott esetben szubsztituált alkil-, aril- vagy heteroarilcsoport;

R^5 jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil-, cikloalkil-aril- vagy heteroarilcsoport;

n értéke 0, 1, 2, 3 vagy 4; és

p értéke 0, 1 vagy 2;

azzal a megkötéssel, hogy R^1 és R^2 egyidejűleg nem jelent olyan $-\text{S(O)}_p\text{R}^5$ általános képletű csoportot, amelyekben R^5 mindegyik esetben alkil- vagy alkenilcsoportot jelent.

A molekulában lévő bármelyik alkilcsoport előnyösen 1-8, különösen 1-4 szénatomos, például metil-, etil-, n-propil-, izopropil- vagy t-butilcsoport. Abban az esetben, ha egy ilyen csoport szubsztituált, akkor a szubsztituensek lehetnek például halogénatomok, 1-4 szénatomos alkoxicsoportok (pl. metoxi- vagy etoxicsoport), vagy arilcsoport (pl. fenilcsoport).

A molekulában lévő bármelyik alkenil- vagy alkinilcsoport előnyösen 2-6 szénatomos, például vinil-, allil- vagy propargilcsoport.

A molekulában lévő bármelyik cikloalkilcsoport, előnyösen 3-7 szénatomos, például ciklopentil- vagy ciklohexilcsoport.

A molekulában lévő bármely arilcsoport előnyösen fenilcsoport. Abban az esetben, ha ez a csoport szubsztituálva van, akkor a szubsztituens lehet például halogénatom, 1-4 szénatomos alkilcsoport (például metilcsoport), 1-4 szénatomos alkoxics csoport (például metoxi- vagy etoxics csoport), nitro- vagy egy további fenilcsoport.

A molekulában lévő bármely heteroarilcsoport előnyösen tienil-, furil- vagy piridilcsoport.

R^1 jelentése előnyösen $-COOR^{5a}$ általános képletű csoport (elsősorban olyan, ahol R^{5a} 1-8 szénatomos alkilcsoportot, allil-, fenil- vagy benzilcsoportot jelent), és különösen előnyös ilyen csoportok azok, amelyekben R^{5a} metil-, etil-, n-propil-, izopropil- vagy n-butil-csoportot jelent. R^2 jelentése előnyösen ciano-, adott esetben szubsztituált fenilcsoport, benzoilcsoport, adott esetben szubsztituált fenil-tio-csoport, $-COOR^5$ vagy $-SO_2R^{5b}$ általános képletű csoport (ezekben R^{5a} elsősorban 1-8 szénatomos alkilcsoportot, metoxi-etil-, ciklopentil-, allil- vagy benzilcsoportot, és különösen előnyösen metil-, etil-, n-propil-, izopropil- vagy n-butil-csoportot jelent; és R^{5b} 1-4 szénatomos alkil-, fenil-, piridil- vagy benzilcsoport-

tot, különösen előnyösen fenilcsoportot jelent.

Előnyösek azok az (I) általános képletű vegyületek, amelyeknél a képletben R^1 és R^2 jelentése azonos és mindegyik $-COOR^5$ képletű csoportot vagy fenil-tio-csoportot jelent vagy az egyik $-COOR^5$ általános képletű csoportot és a másik fenil-szulfonil-csoportot jelent.

R^3 és R^4 előnyösen hidrogénatomot jelent.

Az előnyösen 1,2,4-triazol-1-il-csoportot jelent.

n értéke előnyösen 1 vagy 2.

X_n előnyösen a fenilgyűrűn 2-helyzetű szubsztitúciót vagy 2,4- vagy 2,5-helyzetű diszubsztitúciót jelent. X jelentéseként előnyös szubsztituensek lehetnek a klór-, bróm-atomok, metoxi-, metoxi-karbonil- és nitrocsoportok. Különösen előnyös szubsztituensek, a helyzetüket is jelezve az alábbiak: 2-metoxi-, 2-karboxi-metil-, 2-klór-, 2,4-diklór-, 2,4-dimetoxi-, 2-nitro-4-klór-, 2-metoxi-5-klór- és 2-metoxi-5-bróm.

Különösen előnyösek azok a vegyületek, amelyeket az alábbi példákban mutatunk be. Különösen meg kell említeni a di(n-propil)-(2,4-diklór-fenil)-[(1H-1,2,4-triazol-1-il)-metil]-malonátot, etil-2-(2,4-diklór-fenil)-2-(fenil-szulfonil)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-propionátot és n-propil-2-(2,4-diklór-fenil)-2-(fenil-szulfonil)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-propionátot.

A találmány szerinti vegyületek előállíthatók egy erős bázis (például nátrium-hidrid) jelenlétében egy (II) és egy (III) általános képletű vegyület reagáltatásával, ezekben a

képletekben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X és n jelentése az előzőekben megadott és Z kilépő csoportot (előnyösen klóratomot) jelent.

A reakciót előnyösen megfelelő inert oldószeres közegben, például dimetil-formamidban végezzük.

A (II) és (III) általános képletű vegyületek ismertek, vagy a hasonló ismert vegyületek előállítására használt analóg eljárásokkal állíthatók elő.

A találmány szerinti vegyületek herbicid hatásúak, mind pre- mind postemergens alkalmazás esetén számos gyomfajta ellen mutatnak aktivitást. A vegyületek bizonyos haszonnövény fajtáknál viszonylag biztonságosan alkalmazhatók és így szelektív herbicidekként használhatók, elsősorban gabonában vagy más haszonnövényekben, például búzában, árpában, kukoricában, szójában, olajos magvú repcében, gyapotban, cukorrépában vagy különösen rizsben lévő gyomok irtására.

A találmány szerinti vegyületeknek fungicid hatásuk is van, amely elsősorban növényi gombakártevők ellen mutatkozik meg, így például árpalisztharmat (*Erysiphe graminis*) ellen. A vegyületek szőlőlisztharmat (*Plasmopara viticola*), rizs-üszög (*Pyricularia oryzae*), búza barnarozsda (*Puccinia recondita*) és burgonyavész (*Plytophthora infestans*) ellen is hatékonyak.

Következésképpen a találmány eljárást nyújt gyomok és/vagy gombák elleni védekezésre a fertőzött helyen vagy a fertőzésnek kitett helyen, melynek során ezeken a helyeken egy vagy több (I) általános képletű vegyület hatásos mennyiségét alkalmazzuk.

A találmány tárgya továbbá herbicid és/vagy fungicid hatású készítmény, amely egy vagy több (I) általános képletű vegyületet tartalmaz megfelelő hordozó és/vagy felület-aktív anyaggal együtt.

A találmány szerinti készítmények általában 0,01-99 tömegszázalék (I) általános képletű vegyületet tartalmaznak és általában kezdetben 0,5-99 tömegszázalék, különösen előnyösen 10-50 tömegszázalék hatóanyagot tartalmazó koncentrátum formájában állítjuk elő. Ezeket a koncentrátumokat alkalmazás előtt, ha szükséges, a kezelendő helyen hígítjuk úgy, hogy az alkalmazott készítmény 0,01-5 tömegszázalék hatóanyagot tartalmazzon.

A hordozóanyag lehet víz, ebben az esetben szerves oldószer is lehet jelen, bár ezt általában nem alkalmazzuk. A folyékony szuszpenzió koncentrátumot a vegyület vízzel, nedvesítőszerrel és szuszpendálószerrel, például xantángyantával való együttes őrlésével kaphatjuk.

A hordozóanyag lehet vízzel nem elegyedő szerves oldószer, például 130-270°C forráspont-tartományú szénhidrogén, így xilol, amelyben a vegyületet oldjuk vagy szuszpendáljuk. Vízzel nem elegyedő oldószert tartalmazó emulgeálható koncentrátumot állíthatunk elő felületaktív anyaggal úgy, hogy a koncentrátum vízzel összekeverve önemulgeálódó olajként viselkedik.

A hordozóanyag lehet vízzel elegyedő szerves oldószer is, például 2-metoxi-etanol, metanol, propilén-glikol, di-etilén-glikol, dietilén-glikol-monoetil-éter, metil-formamid

vagy dimetil-formamid.

A hordozóanyag lehet finomeloszlású vagy granulált szilárd anyag is. Alkalmas szilárd hordozóanyagok példaként említjük meg a mészkövet, agyagokat, homokot, csillámot, krétát, attapulgitot, diatomaföldet, perlitet, szepiolitot, kovaföldeket, szilikátokat, ligninszulfonátokat és szilárd műtrágyákat. A hordozóanyag lehet természetes vagy szintetikus eredetű, vagy lehet módosított természetes anyag.

A vízben oldható vagy diszpergálható nedvesíthető por-készítmények előállíthatók a szemcse formájú vegyület szemcsézett hordozóval való összekeverésével vagy a vegyület olvadékának a hordozóra való részórásával, majd nedvesítőszerrel és diszpergálószerrel való összekeverésükkel és az egész porkeverék finom őrlésével.

Aeroszol készítmény állítható elő a vegyület hajtóanyaggal, például polihalogénezett alkánnal, így diklór-fluor-metánnal való összekeverésével, és oldószer is alkalmazható.

A „felületaktív szer” kifejezést széles értelemben alkalmazzuk és magába foglalja az emulgeáló szereknek, diszpergáló szereknek és nedvesítőszereknek nevezett különféle anyagokat. Az ilyen szerek jól ismertek a szakirodalomból.

Az alkalmazott felületaktív szerek lehetnek anionos felületaktív anyagok, például foszforsav zsíralkohol-etoxiláttal képzett mono- vagy diészterei, vagy ezeknek az észtereknek a sói, zsíralkohol-szulfátok, így nátrium-dodecilszulfát, etoxilezett zsíralkohol-szulfátok, etoxilezett

alkil-fenol-szulfátok, petróleumszulfátok, alkil-aril-szulfonátok, mint alkil-benzolszulfonátok vagy (rövidszénláncú alkil)-naftalinszulfonátok, szulfonált naftalin - formaldehid kondenzátumok sói, szulfonált fenol - formaldehid kondenzátumok sói, összetettebb szulfonátok, így például amid-szulfonátok, például olajsav és N-metil-aurin szulfonált kondenzációs terméke vagy dialkil-szulfoszukcinátok, például dioktil-szukcinát-nátrium-szulfonát.

A felületaktív szerek lehetnek nemionos anyagok is, például zsírsav-észterek, zsíralkoholok, zsírsav-amidok vagy alkilszubsztituált fenolok etilénoxiddal képzett kondenzációs termékei, polialkohol-éterek zsírészterei, például szorbitol-zsírsav-észterek, az ilyen észterek etilén-oxid-dal képzett kondenzációs termékei, például poli(oxi-etilén)-szorbitol-zsírsav-észterek etilén-oxid és propilén-oxid blokk kopolimerjei, acetilén-glikolok, így 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol, vagy etoxilezett acetilén-glikolok.

A felületaktív szerek lehetnek kationos anyagok, például alkil és/vagy arilszubsztituált kvaterner ammónium-vegyületek, így cetil-trimetil-ammónium-bromid vagy etoxilezett terciér zsíraminok.

Előnyös felületaktív szerekként említjük meg az etoxilezett zsíralkohol-szulfátokat, ligninszulfonátokat, alkil-aril-szulfonátokat, szulfonált naftalin - formaldehid kondenzátumok sóit, szulfonált fenol - formaldehid kondenzátumok sóit, nátrium-oleoil-N-metil-auridot, dialkil-szulfoszukcinátokat, alkil-fenol-etoxilátokat és zsíralkil-etoxi-

látokat.

A találmány szerinti vegyültek összekeverhetők további peszticidekkel, például herbiciddel, fungiciddel vagy inszekticiddel, vagy növény-növekedést szabályozóval, elsősorban egy további herbiciddel. Alkalmas további herbicid a trietazin, linuron, MCPA, diklórprop, izoxaben, diflufenikan, metolaklór, fluometuron, oxifluor-fen, fomezafen, bentazon, prometrin, norflurazon, klomazon, EPTC, imazaquin, és különösen izoproturon, metabenzthiazuron, trifluralin, ioxinil, bromoxinil, benazolin, mekoprop, fluroxipir, alaklór, acifluorfen, laktofen, metribuzin, pendimetalin, etofumézát, benfurezát, fenmedifam, benzofenap, butaklór, klometoxifen, dimepiperát, mefenacet, molinát, naproanilid, oxadiazon, piperofosz, prometrin, pirazoxifen, pirazoszulfuron-etil, benszulfuron, szimetrin, pirazolát, pretilaklór, tiobenkarb és piributikarb.

Alkalmas további fungicidek példáulként említjük meg a fenpropiomorfot, propikonazolt, triadimefont, triadimenolt, diklobutrazolt, proklorázt (és ennek fémkomplexeit, pl. mangánklorid komplexét) és a guazatint.

A találmány szerinti vegyületeket alkalmazhatjuk a növényekre, a talajra, száraz vagy vizes területekre és főként azon a helyen, ahol a haszonnövény növekszik.

A találmányt a következő példákkal mutatjuk be, amelyekben a Me metilcsoportot, Et etilcsoportot, Pr propilcsoportot, Bu butilcsoportot, Ph fenilcsoportot, Cyp ciklopentilcsoportot, Cyh ciklohexilcsoportot, Bz benzilcsoportot,

Py 2-pirimidil-csoportot, Im 1-imidazolil-csoportot és Tr 1,2,4-triazol-1-il-csoportot jelent.

1. példa

Dipropil-(2,4-diklór-fenil)-[(1H-1,2,4-triazol-1-il)-metil]-malonát

a) Propil-(2,4-diklór-fenil)-acetát

50 g (2,4-diklór-fenil)-ecetsav, 300 ml propanol és 20 csepp koncentrált kénsav elegyét 7 órán át refluxáltattuk. Hűtés után az oldatot bepároltuk vákuumban, majd a bepárlási maradékhoz 500 ml etil-acetátot és 200 ml vizes nátrium-hidrogén-karbonátot adtunk. A szerves részt elválasztottuk, magnézium-szulfáttal szárítottuk, és bepároltuk. A maradékul kapott folyadékot ledesztilláltuk, így 47,7 g propil-(2,4-diklór-fenil)-acetátot kaptunk, melynek forráspontja 112°C 13,3 Pa (0,1 Hgmm)-on.

b) Dipropil-(2,4-diklór-fenil)-malonát

24,7 g propil-(2,4-diklór-fenil)-acetátot 0,1 M lítium-diizopropil-amid 250 ml vízmentes tetrahidrofuránnal készült oldatához adtunk keverés közben -78°C-on. 90 perc elteltével 12,3 g klór-hangyasav-propil-észtert adtunk hozzá cseppenként és a kapott reakcióelegyet további 60 percen át ezen a hőfokon, majd 16 órán át szobahőfokon kevertettük. 30 ml 5 t%-os sósavoldatot adtunk hozzá és az elegyet a tetrahidrofurán nagy részének eltávolítása céljából részlegesen bepároltuk vákuumban. A maradékot 3 x 100 ml dietil-éterrel

extraháltuk, magnézium-szulfáttal szárítottuk és vákuumban bepároltuk. A bepárlási maradékot frakcionáltan desztilláltuk, így 10,4 g dipropil-(2,4-diklór-fenil)-malonátot kaptunk színtelen folyadék formájában, melynek forrtpontja 142°C 53,3 Pa (0,4 Hgmm)-on.

c) Dipropil-(2,4-diklór-fenil)-[(1H-1,2,4-triazol-1-il)-metil]-malonát

0,9 g nátrium-hidridet (80 t%-os ásványolajos oldatban) apránként 9,9 g dipropil-(2,4-diklór-fenil)-malonát 120 ml 1,2-dimetoxi-etánnal készült oldatához adtuk részletekben, keverés közben. A reakcióelegyet 30 percen át szobahőfokon kevertettük, 0,4 g nátrium-jodidot, majd 3,6 g 1-(klór-metil)-1H-1,2,4-triazolt adtuk hozzá. Az elegyet ezután 30 percen át refluxáltattuk, jéggel hűtöttük és 100 ml vizet adtuk hozzá. Az oldószert vákuumban bepároltuk, majd a maradékhoz 100 ml diklór-metánt adtuk. A szerves fázist elválasztottuk és a vizes fázist még 2 x 100 ml diklór-metánnal extraháltuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, 50 ml vízzel mostuk, magnézium-szulfáttal szárítottuk. Vákuumban történő bepárlás után olajszerű terméket kaptunk, amely állás közben megszilárdult. Hexán/diizopropil-éter elegyből átkristályosítottuk, így 3,7 g kívánt vegyületet kaptunk fehér, szilárd formában, melynek olvadáspontja 62-64°C.

2. példaEtil-2-(2,4-diklór-fenil)-2-(fenil-szulfonil)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-propionáta) Etil-[(2,4-diklór-fenil)-(fenil-tio)]-acetát

3,86 g tiofenolt 1,9 g kálium-hidroxid 100 ml etanol-lal készült oldatához adtunk és az elegyet 30 percen át kevertettük. 9,4 g etil-[bróm-(2,4-diklór-fenil)]-acetátot adtunk hozzá cseppenként és az elegyet négy órán át refluxáltattuk. Hűtés után a reakcióelegyet bepároltuk vákuumban és a maradékot 100 ml diklór-metánnal és 100 ml vízzel extraháltuk. A szerves részt elválasztottuk és a vízes fázist még 2 x 100 ml diklór-metánnal extraháltuk. A szerves extraktumokat egyesítettük, magnézium-szulfáttal szárítottuk, vákuumban bepároltuk, a bepárlási maradékot desztilláltuk, így 8,5 g kívánt terméket kaptunk, melynek forráspontja 13,3 Pa (0,1 Hgmm)-on 128-145°C.

b) Etil-[(2,4-diklór-fenil)-(fenil-szulfonil)]-acetát

3,4 g etil-[(2,4-diklór-fenil)-(fenil-tio)]-acetát és 4,97 g 90 t%-os m-klór-perbenzoesav 30 ml kloroformmal készült elegyét 16 órán át refluxáltattuk. Hűtés után 30 ml diklór-metánt adtunk a reakcióelegyhez, majd szűrtük. A szűrletet 25 ml nátrium-hidrogén-karbonáttal mostuk, magnézium-szulfáttal szárítottuk és vákuumban bepároltuk. A maradék szilárd anyagot diizopropil-éterből átkristályosítottuk, így 1,8 g kívánt vegyületet kaptunk fehér szilárd anyag formájában, melynek olvadáspontja 86-88°C.

c) Etil-[2-(2,4-diklór-fenil)-2-(fenil-szulfonil)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-il)]-propionát

0,81 g nátrium-hidridet (80 t%-os ásványolajos oldatban) 10 g etil-[(2,4-diklór-fenil)-(fenil-szulfonil)]-acetát 80 ml 1,2-dimetoxi-etánnal és 20 ml dimetil-formamiddal készült oldatához adtunk. A reakcióelegyet 30 percen át szobahőfokon kevertettük, majd 0,1 g nátrium-jodidot és 3,15 g 1-(klór-metil)-1H-1,2,4-triazolt adagoltunk. A reakcióelegyet egy órán át refluxáltattuk, jéggel hűtöttük, majd 100 ml vizet adtunk hozzá. Az oldószert vákuumban eltávolítottuk, 100 ml etil-acetát és 100 ml víz hozzáadása után elválasztottuk a szerves fázist és a vizes részt még 2 x 100 ml etil-acetáttal extraháltuk. Az egyesített szerves részeket magnézium-szulfáttal szárítottuk és vákuumban bepárooltuk. A maradék olajat szilikagélen kromatografáltuk, eluensként 3 t% metanolt tartalmazó diklór-metánt alkalmazva, így 2,3 g kívánt vegyületet kaptunk sárga, szilárd anyag formájában, melynek olvadáspontja 74°C.

3-116. példák

Az alábbi (I) általános képletű vegyületeket, - amely képletben R^3 és R^4 jelentése hidrogén, Az jelentése 1,2,4-triazol-1-il-csoport, ha másképpen nem jelöljük - az 1. és 2. példákban ismertetett eljárást szerint állítunk elő:

Vegyület száma	X	R ¹	R ²	mp (°C)	Az
3.	H	COOnPr	COOnPr	olaj	
4.	4-Cl	COOEt	COOEt	olaj	
5.	H	COOBz	COOBz	olaj	
6.	H	COOEt	COOEt	55-56	Im
7.	4-Cl	COOBz	COOBz	olaj	
8.	4-Cl	COOallil	COOallil	olaj	
9.	H	COOnPr	COOnPr	olaj	Im
10.	H	COOallil	COOallil	olaj	
11.	H	COOnBu	COOnBu	olaj	
12.	2,4-diCl	COOEt	COOEt	71-73	
13.	2,4-diCl	COOMe	COOMe	115-116	
14.	2,4-diCl	COOEt	COOiPr	81-82	
15.	2,4-diCl	COOEt	COOnBu	58,59	
16.	2,4-diCl	COOMe	COOEt	olaj	
17.	2,4-diCl	COOEt	COOPh	olaj	
18.	2,4-diCl	COOEt	COOCyp	olaj	
19.	2,4-diCl	COOnBu	COOnBu	olaj	
20.	3,4-diCl	COOEt	COOEt	olaj	
21.	2,4-diCl	COOMe	COOMe	olaj	Im
22.	2,4-diCl	COOiPr	COOiPr	104-105	
23.	4-Ph	COOEt	COOEt	olaj	
24.	2-Cl	COOEt	COOEt	67-68	
25.	2,4-diCl	COOEt	COOtBu	84-85	
26.	2,4-diCl	COOEt	SO ₂ Et	131-132	
27.	2,4-diCl	COOEt	COOEt	olaj	Im

Vegyület száma	X	R ¹	R ²	mp (°C)	Az
28.	2,4-diCl	COOallil	COOallil	olaj	
29.	4-Cl	COOEt	4-ClPh	olaj	
30.	2,4-diCl	COOEt	SPh	123-125	
31.	4-tBu	COOEt	COOEt	olaj	
32.	4-Cl	COOiPr	4-ClPh	102-103	
33.	4-Cl	COOMe	4-ClPh	olaj	
34.	4-F	COOEt	4-FPh	100-102	
36.	2,4-diCl	COOEt	COOCH ₂ CH ₂ - OMe	56-58	
37.	2,4-diCl	COOiBu	Ph	olaj	
38.	4-Cl	COOEt	4-FPh	86-87	
39.	2,4-diCl	COOEt	Ph	olaj	
40.	2,4-diMe	COOEt	COOEt	olaj	
41.	4-Cl	COOEt	2-ClPh	olaj	
42.	2,4-diCl	COOEt	COOn-hexil	olaj	
43.	2,4-diCl	COOEt	COOCH ₂ tBu	olaj	
44.	2,4-diCl	COOEt	COOn-pentil	olaj	
45.	2,4-diCl	COOn-oktil	COOn-oktil	olaj	
46.	2,4-diCl	COOEt	COOn-oktil	olaj	
47.	2,4-diCl	COOEt	COOn-heptil	olaj	
48.	2-OMe	COOnPr	COOnPr	olaj	
49.	2-NO ₂	COOnPr	COOnPr	82-84	
50.	2-Me	COOnPr	COOnPr	olaj	
51.	3-Cl	COOnPr	COOnPr	olaj	

Vegyület száma	X	R ¹	R ²	mp (°C)	Az
52.	2-CF ₃	COOnPr	COOnPr	olaj	
53.	2-OMe	COOnPr	COOnPr	olaj	Im
54.	2,4-diCl	COOEt	SO ₂ Ph	138-139	Im
55.	3-OMe	COOnPr	COOnPr	olaj	
56.	2,4-diCl	COOnPr	COOnPr	olaj	Im
57.	2-COOMe	COOnPr	COOnPr	79-83	
58.	2,4-diCl	COOnPr	SO ₂ Ph	103-105	
59.	2,6-diCl	COOEt	COOEt	150-152	
60.	2,4-diCl	COOEt	SO ₂ pMePh	154-155	
61.	2,4-diCl	COOMe	SO ₂ Ph	154-155	
62.	2,4-diCl	COOEt	SO ₂ pClPh	171-172	
63.	2,4-diF	COOnPr	COOnPr	71-73	
64.	2,4-diOMe	COOnPr	COOnPr	olaj	
65.	2,4-diCl	COOnPr	SO ₂ pMePh	112-113	
66.	2,4-diCl	COOnPr	SO ₂ Ph	126-129	Im
67.	2-SMe	COOnPr	COOnPr	olaj	
68.	2-OEt	COOnPr	COOnPr	olaj	
69.	2,4-diCl	COOEt	SO ₂ -(3-Me, 2-OMePh)	222-223	
70.	2,4-diBr	COOnPr	COOnPr	82-84	
71.	2,4-diCl	COOEt	SO ₂ Cyh	114-115	
72.	2,4-diOMe	COOnPr	COOnPr	olaj	
73.	2-OMe	COOnPr	SO ₂ Ph	olaj	
74.	2-OnBu	COOnPr	COOnPr	olaj	
75.	2-CN	COOnPr	COOnPr	olaj	

Vegyület száma	X	R ¹	R ²	mp (°C)	Az
76.	2,4-diCl	COOEt	SO ₂ Bz	125-126	
77.	2-OMe	COOEt	SO ₂ Ph	109-110	
78.	2-OMe, 5-Br	COOEt	SO ₂ Ph	154-155	
79.	2,4-diCl	COOEt	P=O(OEt) ₂	olaj	
80.	2,4-diCl	COOEt	SO ₂ (4-NO ₂ - Ph)	219-220	
81.	2,4-diCl	SPH	SPH	olaj	
82.	4-OMe, 2- -COOMe	COOnPr	COOnPr	olaj	
83.	2-NO ₂ , 4-Cl	COOnPr	COOnPr	olaj	
84.	2-OBz	COOEt	COOEt	olaj	
85.	2-COOBz	COOnPr	COOnPr	67-69	
86.	2-OMe, 5-Br	COOnPr	COOnPr	87-88	
87.	2-COOnPr	COOnPr	SO ₂ Ph	88-92	
88.	2,4-diCl	COOiPr	SO ₂ Ph	53-56	
89.	2-OMe, 5-Cl	COOnPr	COOnPr	88-89	
90.	2-COOallil	COOnPr	COOnPr	olaj	
91.	2-Cl, 4-NO ₂	COOnPr	COOnPr	94-96	
94.	2,4-diCl	COOnPr	SO ₂ (2-COO- MePh)	143,5-145	
95.	2-OMe	SPH	SPH	olaj	
96.	2,4-diCl	COOnPr	SO ₂ (2-pi- ridil)	62-65	
97.	5-Cl, 2-NO ₂	COOnPr	COOnPr	92-95	
98.	2,4-diCl	COOnPr	SO ₂ (4,6- -diMePy)	208-210	

Vegyület száma	X	R ¹	R ²	mp (°C)	Az
99.	2-OCH ₂ (4- -OMePh)	COOEt	COOEt	olaj	
100.	2-OMe, 5-Me	COOnPr	COOnPr	olaj	
101.	2-OCOMe	COOEt	COOEt	olaj	
102.	2-Cl, 4-F	COOnPr	COOnPr	olaj	
103.	2,4-diCl	COOnPr	SO ₂ (4-pi- ridil)	72-75	
104.	2,6-diF	COOnPr	COOnPr	65,5-68	
105.	H	Ph	SO ₂ Ph	200	
106.	H	Ph	SPh	91-92	
107.	4-Cl, 2-NO ₂	COOMe	SO ₂ Ph	175-177	
108.	2,4-diCl	Ph	SO ₂ Ph	145-147	
109.	2,4-diCl	COOtBu	SO ₂ Ph	66-68	
110.	2,4-diCl	COOnBu	SO ₂ Ph	53-62	
111.	2,4-diCl	COOCH ₂ - CH ₂ OMe	SO ₂ Ph	65-68	
112.	2,4-diCl	COPh	SO ₂ Ph	145-147	
113.	5-Cl, 2-OMe	SPh	SPh	gumiszerű	
114.	2,4-diCl	S(4-MePh)	S(4-MePh)	olaj	
115.	2-OMe	S(4-ClPh)	S(4-ClPh)	olaj	

Az alábbi (I) általános képletű vegyület - a képletben
Az jelentése 1,2,4-triazol-1-il-csoport, R⁴ hidrogén, R³ me-

tilcsoport - az 1. és 2. példában ismertetett eljárás szerint állítottuk elő:

Vegyület

száma:	X_n	R^1	R^2	mp(°C)
--------	-------	-------	-------	--------

115.	2,4-diCl	COOEt	COOEt	olaj
------	----------	-------	-------	------

Herbicid hatásvizsgálatok

A példa (preemergens)

Az alábbiakban felsorolt vizsgálandó növényfajták magvait olyan, egyenként 8,5 cm oldalú négyzet alakú edényekbe vetettük, melyeket előzőleg az edény felső szélétől számítva 2 cm-ig steril termőtalajjal töltöttünk meg, s 2-5 mm vastagságú talajréteggel fedtünk be. Az edényeket megnedvesítettük, majd aztán kezeltük, a talajfelületre fecskendezve az alábbi módon formált példák szerinti vegyületeket, illetve ezek oldatát vagy szuszpenzióját. Ezeket az oldatokat vagy szuszpenziókat aceton és poli(oxi-etilén) [20 mól]-monolaurát oldat (10 g/l) 3:1 térfogatarányú elegyével állítottuk elő. A tesztvegyület koncentrációját és az alkalmazási térfogatot úgy választottuk meg, hogy a vegyület kívánt mennyisége hektáronként 200 l készítménnyel jusson ki.

3-4 hetes üvegházi (minimum hőmérséklet 16°C hőérzékeny fajtáknál, 21°C nem hőérzékeny fajtáknál, naponként

16 órás fotoperiódus) növekedés után a növényeket vizuálisan értékeltük a herbicid hatásra vonatkozóan.

A kezeletlen kontrollhoz viszonyított összes eltérést sorban az alábbi számokkal jelöltük: 0 = nincs hatás, 1 = 1-24 %-os hatás, 2 = 25-69 %-os hatás, 3 = 70-89 %-os hatás és 4 = 90-100 %-os hatás. Az alábbi táblázatban a használt betűk a következő növényfajtákat jelölik.

- a - Triticium aestivum (búza)
- b - Hordeum vulgare (árpa)
- c - Beta vulgaris (cukorrépa)
- d - Brassica napus (káposzta)
- e - Alopecurus myosuroides (parlagi ecsetpázsit)
- f - Avena fatua (vadzab)
- g - Elymus repens (hajperje)
- h - Bromus sterilis (meddő rozsok)
- i - Viola arvensis (mezei árvácska)
- j - Stellaria media (tyúkhúr)
- k - Galium aparine (ragadós galaj)
- l - Matricaria inodora (székfű)
- m - Polygonum lapathifolium (bütykös keserűfű)
- n - Veronica persicae (perzsa veronika)

Az alábbi eredményeket kaptuk:

Vegyület	kg/ha	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>	<u>j</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>m</u>	<u>n</u>
száma:															
1	1,0	0	1	2	2	1	0		0	2	1	2	2	0	4
2	2,0	1	2	3	3	2	1	1	0	3	2	3	4	3	4
14	0,25	0	0	2	1	2	0	0	0		1	2	2		2
36	0,25	0	1	2	1	1	0	2	0		0	0	3		2
48	2,0	2	2	2	2	4	2	4	3	2	2	2	4	2	4
49	2,0	0	1	2	1	1	1	0	1	2	1	0	3	1	3
50	1,0	1	1	2	2	2	1		2	2	2	0	3	2	3
51	2,0	1	1	2	2	2	0	0	0	2	0	2	0	1	2
52	2,0	0	1	2	2	1	0	0	0	2	2	0	2	1	2
55	2,0	0	1	2	2	1	0	0	0	2	2	2	2	1	3
57	2,0	3	3	3	3	4	3	4	4	3	3	3	4	3	4
58	0,5	1	0	2	1	1	0	1	1	2	0	1	2	1	4
60	1,0	1	1	3	2	3	0	2	1	3	2	2	3	2	4
61	2,0	2	2	2	1	1	0	0	1	4	2	1	3	1	4
63	2,0	1	2	2	2	2	2	2	1	3	2	2	3	2	4
64	1,0	2	2	2	0	2	0	0	0	2	3	0	4	2	4
65	1,0	0	1	2	2	2	0	2	0	3	2	0	2	2	4
67	1,0	1	1	2	1	0	0	0	1	1	2	0	2	1	3
68	1,0	2	1	2	2	2	0	3	2	2	1	0	3	2	3
70	1,0	0	0	3	2	0	0	0	0	3	1	0	2	2	3
71	1,0	2	0	2	0	0	0	2	1	2	2	0	2	2	2
72	1,0	2	2	2	2	4	1	4	3	3	2	0	4	2	4
73	1,0	0	1	2	1	2	0	2	2	1	0	1	3	1	3
77	1,0	0	1	2	1	2	0	1	2	1	2	0	3	1	3
78	1,0	2	1	2	2	3	0	2	2	3	0	2	3	2	4

Vegyület	kg/ha	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>	<u>j</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>m</u>	<u>n</u>
száma:															
79	0,5	1	0	2	0	0	0	3	0	3	1	0	3	0	1
82	1,0	2	2	2	2	2	1	3	3	3	2	2	4	2	4
83	2,0	1	1	2	2	1	0	1	1	3	1	2	3	2	4
86	0,5	1	2	2	2	2	0	1	2	2	2	0	3	2	4
88	1,0	0	0	2	2	2	1	2	1	2	2	1	3	2	4
89	1,0	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2	4	2	4
91	1,5	1	0	2	2	2	1	1	1	2	2	1	2	1	4
96	1,0	1	1	2	1	3	0	0	2	2	1	1	4	2	4
100	1,0	3	3		2	3	2	2	3	3	2	2	4	2	4
102	1,0	2	2	3	2	2	1	2	2	2	1	2	4	2	4
109	1,0	0	0	2	2	1	0	2	0	3	0	0	3	1	4

B példa (posztemergens)

A vizsgált növényfajtákat üvegházban (minimum hőmérséklet 16°C hőérzékeny fajtáknál, 21°C nem hőérzékeny fajtáknál, naponként 16 órás fotoperiódus) steril talajt tartalmazó, 8,5 cm-es négyzet alakú edényekben termesztették és 2-3 leveles állapotukban kezeltük, rájuk fecskendezve az alábbi módon formált vegyületek oldatát vagy szuszpenzióját. Ezeket az oldatokat vagy szuszpenziókat acetone és poli(oxi-etilén)-[20mól]monolaurát oldat (10 g/l) 3:1 térfogatarányú elegyével állítottuk elő. A tesztvegyület koncentrációját és az alkalmazási térfogatot úgy választottuk meg, hogy a vegyü-

let kívánt mennyisége hektáronként 200 l készítménnyel jus-
son ki. 3-4 hét után a növényeket vizuálisan értékeltük a
herbicide hatásra vonatkozóan. A kezeletlen kontrollhoz vi-
szonyított eltérést rendre az alábbi számokkal jelöltük:
0 = nincs hatás, 2 = 25-69 %-os hatás, 3 = 70-89 %-os ha-
tás és 4 = 90-100 %-os hatás.

Az alábbi táblázatban használt betűk ugyanazon növény-
fajtákat jelölik, mint az A hatásvizsgálati példában.

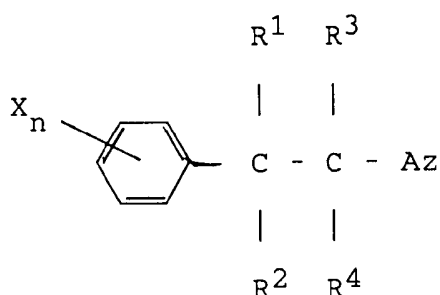
Az alábbi eredményeket kaptuk:

Vegyület	kg/ha	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>	<u>j</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>m</u>	<u>n</u>
száma:															
2	0,25	1	0	2	2	1	0	0	0			2	2	2	3
48	2,0	3	2	2	2	3	2	3	2	3	2	3	3	2	4
49	2,0	1	0	2	2	1	0	0	0	2	2	3	2	1	3
50	1,0	2	2	2	2	1	0	1	0	2	0	3	2	1	3
57	2,0	3	3	2	2	3	2	3	4	3	2	3	3	3	4
58	1,0	0	1	2	3	1	1	0	2	3	2	3	2	2	4
60	1,0	1	2	2	2	2	1	2	2	3	2	3	2	2	3
61	2,0	0	1	2	2	0	1	0	0	3	1	3	2	0	4
63	2,0	0	1	2	2	1	1	0	0	2	1	3	0	0	4
64	1,0	1	1	2	2	2	1	2	1	3	1	2	2	2	4
68	1,0	0	1	1	2	0	0	0	2	2	0	2	2	0	4
70	1,0	0	0	2	2	1	0	0	0	3	1	3	3	2	4
72	1,0	2	2	2	2	2	0	1	2	2	0	2	3	0	4
73	2,0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2	4

Vegyület	kg/ha	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>	<u>j</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>m</u>	<u>n</u>
száma:															
78	2,0	1	1	2	2	2	1	1	2	3	1	3	2	2	4
88	1,0	1	1	3	2	2	1	2	1	3	2	3	2	4	4
89	1,0	2	2	2	2	2	2	3	2	2	1	3	2	2	4
96	1,0	2	2	2	2	2	1	1	2	3	2	3	2	2	4
100	1,0	3	3	2	2	2	2	2	2	3	2	3	3	2	4
102	1,0	2	2	2	2	2	1	1	2	2	0	3	2	2	4
109	1,0	1	1	2	2	0	0	1	0	3	2	3	3	2	4

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. (I) általános képletű vegyületek,



ahol a képletben

Az jelentése imidazol-1-il- vagy 1,2,4-triazol-1-il-
-csoport;

X jelentése halogénatom, karboxil-, nitro-, merkapto-,
cianocsoport, $-\text{COR}^5$, $-\text{COOR}^5$, $-\text{S}(\text{O})_p\text{R}^5$ általános
képletű csoport, vagy adott esetben szubsztituált alkil-,
alkoxi-, aril- vagy heteroarilcsoport;

R^1 jelentése merkaptocsoport, vagy $-\text{COR}^5$, $-\text{COOR}^5$,
 $-\text{S}(\text{O})_p\text{R}^5$ általános képletű csoport;

R^2 jelentése nitro-, ciano-, merkaptó-, aril-, heteroaril-
vagy aralkilcsoport vagy $-\text{COR}^5$, $-\text{COOR}^5$,
 $-\text{S}(\text{O})_p\text{R}^5$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^5)_2$, $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^5)_2$ általános képletű
csoport;

R^3 és R^4 jelentése azonos vagy különböző és hidrogén-
atom vagy adott esetben szubsztituált alkil-,
aryl- vagy heteroarilcsoport;

R^5 jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil-, cikloalkil-, aril- vagy heteroarilcsoport;

n értéke 0, 1, 2, 3 vagy 4 és

p értéke 0, 1 vagy 2;

azzal a megkötéssel, hogy R^1 és R^2 egyidejűleg nem jelent olyan $-S(O)_pR^5$ általános képletű csoportot, amelyekben R^5 mindegyik esetben alkil- vagy alkenilcsoportot jelent.

2. Az 1. igénypont szerinti vegyületek, ahol R^1 $-COOR^{5a}$ általános képletű csoportot jelent, ebben R^{5a} jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport, allil-, fenil- vagy benzilcsoport.

3. A 2. igénypont szerinti vegyületek, ahol R^{5a} jelentése metil-, etil-, n-propil-, izopropil- vagy n-butyl-csoport.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti vegyületek, ahol R^2 jelentése cianocsoport, adott esetben szubsztituált fenilcsoport, benzoilcsoport, adott esetben szubsztituált fenil-tio-csoport, vagy $-COOR^{5a}$ vagy $-SO_2R^{5b}$ általános képletű csoport, ezekben a képletekben R^{5a} jelentése 1-8 szénatomos alkil-, metoxi-etil-, ciklopentil-, allil- vagy benzilcsoport, és R^{5b} jelentése 1-4 szénatomos alkil-, fenil-, piridil- vagy benzilcsoport.

5. A 4. igénypont szerinti vegyületek, ahol R^2 $-COOR^{5a}$ vagy $-SO_2R^{5b}$ általános képletű csoportot jelent és ezekben R^{5a} jelentése metil-, etil-, n-propil-, izopropil- vagy n-butyl-csoport és R^{5b} jelentése fenilcsoport.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti vegyületek, ahol R^3 és R^4 mindegyik hidrogénatomot jelent.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti vegyületek, ahol mindegyik X jelentése klór-, brómatom, metoxi-, metoxi-karbonil- vagy nitrocsoport.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti vegyületek, ahol X_n a fenilgyűrű 2-es helyzetében lévő monoszubsztitúciót vagy 2,4- vagy 2,5-diszubsztitúciót jelent.

9. Az alábbiak közül választott vegyületek
di(n-propil)-[(2,4-diklór-fenil)-[(1H-1,2,4-triazol-1-il)-metil]]-malonát;
etil-[2-(2,4-diklór-fenil)-2-(fenil-szulfonil)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-il)]-propionát; és
n-propil-[2-(2,4-diklór-fenil)-2-(fenil-szulfonil)-3-(1,2,4-triazol-1-il)]-propionát.

10. Herbicid és/vagy fungicid hatású készítmény, amely egy vagy több 1-9. igénypontok bármelyike szerinti vegyületet tartalmaz alkalmas hordozó és/vagy felületaktív szerekkel együtt.

kezdő rajzzal

1994. 12. 05

PK.

A meghatalmazott:

[Signature]
Dérsi Katalin
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1061 Budapest, Dalszínház u. 10.
Telefon: 153-3733, Fax: 153-3664

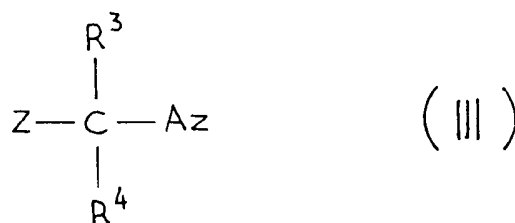
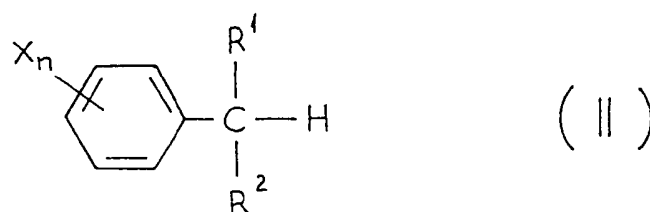
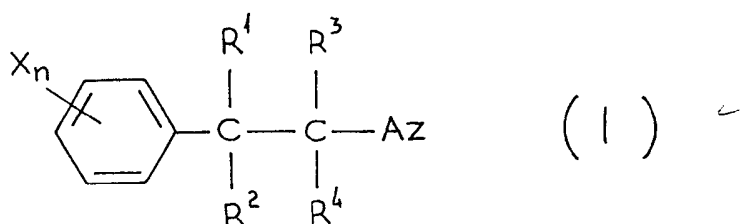
1466/94

A KÖZZETETELI
PÉLDÁNY

27817

68182

1/1



Derzsi Katalin
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1061 Budapest, Dalszínház u. 10.
Telefon: 153-3733, Fax: 153-3664