

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁGORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

(11) 191 529

B

A bejelentés napja: (22) 83. 06. 10.

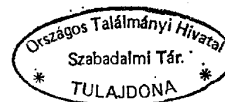
(21) 2065/83

A bejelentés elsőbbsége: (33) GB 82. 06. 14. (31) (8 217 191)
83. 01. 21. (8 301 677)

A közzététel napja: (41) (42) 84. 10. 29.

Megjelent: (45) 88. 04. 20.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₄
A 01 N 43/64;
C 07 D 249/08



Feltaláló(k): (72)

Worthington Paul Antony vegyész, Growley Patrick
Jelf vegyész, Bracknell Berkshire, Gravestock
Michael Barry vegyész, Macclesfield, Cheshire, GB

Szabadalmaz: (73)

Imperial Chemical Industries PLC., London, GB

(54)

HATÓANYAGKÉNT TRIAZOLSZÁRMAZÉKOkat TARTALMAZÓ
FUNGICID ÉS NÖVÉNYI NÖVEKEDÉST SZABÁLYOZÓ KOMPOZÍCIÓK
ÉS ELJÁRÁS A HATÓANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány szerinti fungicid és növényi növekedést szabályozó kompozíciók hatóanyagként $7,5 \times 10^{-3}$ – 50 tömeg% (I) általános képletű triazolszármazékokat vagy azok sztereoizomerjeit tartalmaznak, az (I) általános képletben

R egy vagy több halogénatommal adott esetben szubsztituált fenilcsoportot vagy 1–6 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot jelent;

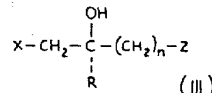
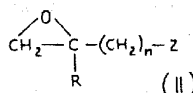
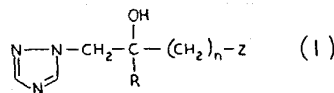
Z (a) vagy (b) általános képletű csoportot jelent, amelyekben

R^3 , R^4 és R^5 egymástól függetlenül hidrogénatomot, halogénatomot vagy 1–6 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot jelent; és

n értéke 1 vagy 2;

azzal a feltétellel, hogy ha R fenil-, halogén-fenil- vagy elágazó láncú alkilcsoportot jelent, n értéke 1 és Z (b) általános képletű csoportot képvisel, R^4 jelentése csak hidrogénatomtól és jódatomtól eltérő lehet.

Az (I) általános képletű vegyületek előállítására (II) vagy (III) általános képletű vegyületeket 1,2,3-triazol-alkálifém-sóval vagy savmegkötő szer jelenlétében 1,2,4-triazollal reagáltatnak.



A találmány hatóanyagként új triazolszármazékokat tartalmazó, fungicid és növényi növekedést szabályozó hatású kompozíciókra vonatkozik. A találmány tárgya továbbá eljárás az új triazolszármazékok előállítására.

A találmány szerinti kompozíciók hatóanyagként $7,5 \times 10^{-3}$ –50 tömeg% (I) általános képletű triazolszármazékokat vagy azok sztereoizomerjeit tartalmaznak – a képletben

R egy vagy több halogénatommal, előnyösen egy vagy több klór- vagy fluoratommal, adott esetben szubsztituált fenilcsoportot vagy 1–6 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot, előnyösen terc-butil-csoportot jelent;

Z (a) vagy (b) általános képletű csoportot jelent, amelyekben

R^3 , R^4 és R^5 egymástól függetlenül hidrogénatomot, halogénatomot (előnyösen klór- vagy brómatomot) vagy 1–6 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot jelent; és

n értéke 1 vagy 2;

azzal a feltétellel, hogy ha R fenil-, halogén-fenil- vagy elágazó láncú alkilcsoportot jelent, n értéke 1 és Z (b) általános képletű csoportot képvisel, R^4 jelentése csak hidrogénatomtól és jódatomtól eltérő lehet – hordozóanyagokkal és adott esetben felületaktív anyagokkal és/vagy további segédanyagokkal együtt.

Az aszimmetriacentrumot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek rendszerint racém elegyek formájában képződnek. A racém elegyekből ismert módszerekkel különíthetjük el az egyedi, optikailag aktív izomereket.

Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselőit az I. táblázatban soroljuk fel. A vegyületek általános képletében Z (a) vagy (b) általános képletű csoportot jelent, amelyekben R^3 , R^4 és R^5 jelentése az I. táblázatban megadott.

Az I. táblázatban felsorolt triazolszármazékok közül különösen jó hatású a (IX) képletű vegyület.

Az (I) általános képletű vegyületekhez szerkezetileg hasonló triazolszármazékokat már ismertettek a szakirodalomban. A 2 556 319. sz. német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás triazol-étereket ismertet, amelyek szerkezetileg abban térnek el az (I) általános képletű vegyülettől, hogy az étercsoportot szekunder szénatomhoz kapcsolva tartalmazzák. Az ismert vegyületek fungicid hatással rendelkeznek, míg az (I) általános képletű vegyületek ezenkívül növényi növekedést szabályozó hatást is mutatnak.

A 2 735 872. sz. német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírásban ismertetett triazolszármazékok szerkezetileg abban térnek el az (I) általános képletű vegyületektől, hogy nem tartalmaznak alkoholos hidroxilcsoportot. Az ismert vegyületek kizárólag fungicid hatást mutatnak, míg az (I) általános képletű vegyületek a növények növekedésének szabályozására is alkalmasak.

A 2 640 823. sz. német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás – a 2 556 319. sz. német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leíráshoz hasonlóan – kizárólag fungicid hatású triazol-étereket ismertet, amelyekben az étercsoport szekunder szénatomhoz kapcsolódik. Növényi növekedést szabályozó hatást ezek az ismert vegyületek sem mutatnak.

Az (I) általános képletű vegyületeket a találmány szerint úgy állítjuk elő, hogy a (II) vagy (III) általános képletű vegyületeket – a képletekben R, n és Z jelentése a fenti, X pedig halogénatomot, előnyösen klór- vagy brómatomot jelent – oldószeres közegben 1,2,4-triazollal vagy egy 1,2,4-triazol-alkálifém-sóval reagáltatunk, és ha reagenskap 1,2,4-triazolt használunk fel, a reakciót savmegkötő szer jelenlétében játszhatjuk le. Előnyösen úgy járunk el, hogy a (II) vagy (III) általános képletű vegyületeket 20–100 °C-on 1,2,4-triazol-nátriumsóval reagáltatjuk. A reakciót oldószer, például acetonitril, metanol,

I. táblázat

A vegyület sorszáma	R	n	Z: (a) képletű csoport			Z: (b) képletű csoport R^4	Olvadáspont, °C
			R^3	R^4	R^5		
1.	$-C_6H_5$	1	H	H	H		61–64
2.	2,4-diClC ₆ H ₃ -	1	H	H	H		82–84
3.	2,4-diClC ₆ H ₃ -	1	CH ₃	H	H		68–70
4.	2,4-diClC ₆ H ₃ -	2	H	H	H		125–127
5.	2,4-diClC ₆ H ₃ -	1	Br	Br	H		170–175
6.	2,4-diClC ₆ H ₃ -	1	Cl	Cl	Cl		149–150
7.	2,4-diClC ₆ H ₃ -	2				H	148–150
8.	4-ClC ₆ H ₄ -	1				-CH ₃	
9.	terc-butil-	1				-CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	42–44
10.	terc-butil-	1				-CH ₂ CH ₂ CH ₃	54–56
11.	terc-butil-	1				-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	45–50
12.	terc-butil-	1				-CH(CH ₃) ₂	45–48

etanol vagy dimetil-formamid jelenlétében játszathatjuk le. Az 1,2,4-triazol nátriumsóját úgy állíthatjuk elő, hogy 1,2,4-triazolhoz nátrium-hidridet vagy nátrium-metoxidot adunk. A kapott (I) általános képletű vegyületet úgy különíthetjük el, hogy a reakcióelegyet vízbe öntjük, majd a kivált szilárd anyagot megfelelő oldószerből átkristályosítjuk.

A (II) és (III) általános képletű vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy a (IVa) vagy (IVb) általános képletű vegyületeket – a képletekben R, n és Z jelentése a fenti, X pedig halogénatomot jelent – (Va), illetve (Vb) általános képletű Grignard-reagenssel – a képletekben R, n és Z jelentése a fenti, Y pedig halogénatomot, előnyösen klór-, bróm- vagy jódatomot jelent – reagáltatjuk. A reakciót oldószer, például dietil-éter vagy tetrahydrofuran jelenlétében játszathatjuk le. Termékként rendszerint a (II) és (III) általános képletű vegyületek elegyét kapjuk.

A (IVa), (IVb), (Va) és (Vb) általános képletű vegyületeket a szakirodalomból jól ismert módszerekkel állíthatjuk elő.

Azokat a vegyületeket, amelyeknek (II) általános képletében R adott esetben halogénatommal szubsztituált fenilcsoportot jelent, úgy is előállíthatjuk, hogy a (VI) általános képletű ketonokat – a képletben R, n és Z jelentése a fenti – a szakirodalomban ismert körülmények között (Corey és Chaykovsky: J. Am. Chem. Soc. 87, 1353–1364 [1965]) dimetil-oxo-szulfónium-metiliddel vagy dimetil-szulfónium-metiliddel (Corey és Chaykovsky: J. Am. Chem. Soc. 84, 3782 [1962]) reagáltatjuk.

A (II) általános képletű vegyületeket úgy is előállíthatjuk, hogy a (VII) általános képletű β -hidroxiszelenideket – a képletben R, n és Z jelentése a fenti – kálium-terc.-butoxid jelenlétében metil-jodiddal reagáltatjuk (Van Ende, Dumont és Krief: Angew. Chem. Int. Ed. 14, 700 [1975]).

A β -hidroxiszelenideket úgy állíthatjuk elő, hogy diszelenidszármazékokat butil-lítium jelenlétében megfelelő ketonokkal reagáltatunk.

Azokat a vegyületeket, amelyeknek (III) általános képletében R 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent, míg n és Z jelentése a fenti, úgy is előállíthatjuk, hogy (VIII) általános képletű vegyületeket – a képletben R, n és Z jelentése a fenti, Ar pedig arilcsoportot (például fenilcsoportot) jelent – alkilezőszerrel reagáltatunk, majd a kapott szulfóniumsót 1,2,4-triazol-alkálifém-sóval (például nátrium- vagy kálium-sóval) kezeljük. A (VIII) általános képletű vegyületeket ismert módszerekkel állíthatjuk elő.

A korábban felsorolt reakciók során az (I) általános képletű vegyületeket rendszerint racém elegyek formájában kapjuk. A racém elegyekből ismert rezolválási módszerekkel különíthetjük el az egyedi, optikailag aktív izomereket. Eljárhatunk például úgy, hogy az (I) általános képletű vegyületekből optikailag aktív savval (például kámfor-szulfonsavval) sót vagy észtert képezünk, a kapott diasztereoizomereket elválasztjuk egymástól, majd a sóból vagy észterből felszabadítjuk az (I) általános képletű, optikailag aktív vegyületeket. Egy másik eljárás módja szerint az (I) általános képletű vegyületek halogén-formiát-

jait (például klór-formiátjait) optikailag aktív aminokkal (például α -metil-benzil-aminnal) reagáltatjuk, a diasztereoizomer karbamátokat elkülönítjük egymástól, majd az egyedi izomerekből felszabadítjuk az (I) általános képletű vegyületeket. Az egyedi izomereket úgy is elkülöníthetjük egymástól, hogy az (I) általános képletű vegyületeket hemifitálataikká alakítjuk, a hemifitátokat optikailag aktív aminnal (például α -metil-benzil-aminnal) reagáltatjuk, a diasztereoizomer sópárból elkülönítjük az egyedi izomereket, majd a kapott termékeket (I) általános képletű vegyületekké alakíthatjuk. Végül az egyedi optikailag aktív izomereket enantio-szelektív kristályosítási módszerekkel (Leigh: Chemistry and Industry, 1016–1017 [1970] és 36 [1977]) is elkülöníthetjük a racém elegyekből. A diasztereoizomer só-, észter- vagy karbamátelegyéből például kristályosítással vagy nagynyomású folyadékkromatográfiás módszerrel különíthetjük el az egyedi izomereket. Az optikailag aktív, (I) általános képletű vegyületeket közvetlenül is előállíthatjuk a (II) általános képletű vegyületekből sztereospecifikus redukálással, például biokémiai redukálással (mikroorganizmusként például élesztőt vagy Aspergillus nigert használhatunk fel), vagy királis katalizátor (például Wilkonson-katalizátor) jelenlétében végzett hidrogénezéssel, továbbá bórhidrid/amino-sav komplexekkel végzett redukálással.

Az (I) általános képletű vegyületek és sóik és fémkomplexeik különösen előnyösen használhatók fel a következő gombafertőzések megelőzésére és kezelésére:

rizs *Pyricularia oryzae*-fertőzései;

búza *Puccinia recondita*-, *Puccinia striiformis*- és egyéb rozsdagomba-fertőzései, árpa *Puccinia hordei*-, *Puccinia striiformis*- és egyéb rozsdagomba-fertőzései, egyéb gazdanövények (például kávé-cserje, alma, zöldségfélék és dísnövények) rozsdadomba-fertőzései;

árpa és búza *Erysiphe graminis*- (lisztharmat)-fertőzései, egyéb gazdanövények lisztharmat-fertőzései, például tökfélék (így uborka) *Sphaerotheca fuliginea*-fertőzései, alma *Podosphaera leucotricha*-fertőzései és szőlő *Uncinula necator*-fertőzései;

gabonafélék *Helminthosporium* spp.-, *Rhynchosporium* spp.- és *Pseudocercospora* herpotrichoides-fertőzései;

földimogyoró *Cercospora arachidicola*-fertőzései, egyéb gazdanövények, például cukorrépa, banán és szójabab *Cercospora*-fertőzései;

paradicsom, szamóca, szőlő és egyéb gazdanövények *Botrytis cinerea*- (szürke penész-) fertőzései; alma *Venturia inaequalis*- (var-) fertőzései.

Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői in vitro körülmények között is széles hatásspektrumú fungicidek. Ezek a vegyületek gyümölcsfélék betakarítás utáni gombakártevőivel (például narancs *Penicillium digitatum* és *Penicillium italicum*-fertőzéseivel és banán *Gloeosporium musarum*-fertőzéseivel) szemben is hatásosak. Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői magcsávázó szerekként is felhasználhatók például gabonafélék *Fusarium* spp.-, *Septoria* spp.-, *Tilletia*

spp., *Ustilago* spp.- és *Helminthosporium* spp.-fertőzéseinek, gypapot *Rhizoctonia solani*-fertőzéseinek és rizs *Corticium sasakii*-fertőzéseinek megelőzésére és kezelésére.

Az (I) általános képletű vegyületek akropetális vándorlásra képesek a növényi szövetekben, és egyes képviselőik kellően illékonyak ahhoz, hogy a növényeken élősködő gombákkal szemben gőzfázisban is kifejtsék hatásukat.

Az (I) általános képletű vegyületeket ipari fungicid készítmények hatóanyagaiként is felhasználhatjuk, például a fa, szörme, bőr és elsősorban a festékfilmek gombásodásának megelőzésére.

Az (I) általános képletű vegyületeket candidiasis és humán dermatophyta-fertőzések kezelésére is felhasználhatjuk.

Az (I) általános képletű vegyületek és korábban felsorolt származékaik a fentiek túlmenően növényi növekedést szabályozó hatással is rendelkeznek.

A vegyületek növekedésszabályozó hatása például abban nyilvánulhat meg, hogy visszaszorítják egyes fás szárú és lágy szárú egy- és kétszikű növények vegetatív növekedését. A vegyületek ilyen irányú hatását előnyösen felhasználhatjuk például a földimogyoró, gabonafélék (így búza és árpa), olajrepcé, zöldbab, napraforgó, burgonya és szójabab termesztésében; ekkor ugyanis a szárhossz csökkenése révén (amihez csetenként egyéb kedvező hatások is járulhatnak, például a szár megvastagodása, megerősödése és megrövidülése, a csomóközök megrövidülése, fokozott gyökérfejlődés, egyenesebb szár- és levélrelrendezés stb.) csökken a gabona megdőlésének veszélye, és nagyobb mennyiségű műtrágya vihető fel a termőterületre. A fás szárú növények növekedésének visszaszorítása például a távvezetékek alatt elhelyezkedő növények növekedésének szabályozására felhasználható. A csökkent mértékű növekedést vagy törpenövekedést előidéző vegyületeket a cukornád szárnövekedésének módosítására is felhasználhatjuk; ezáltal nő a cukornád betakarítási korai cukortartalma. Cukornádültetvényekben az (I) általános képletű vegyületeket a virágzás és az érés szabályozására is felhasználhatjuk. A földimogyoró növekedésének visszaszorítása megkönnyíti a termés betakarítását. A fűfélék növekedésének lassítása révén csökkenthetők a füves pázsitok kezelési munkái. Az (I) általános képletű vegyületek többek között a következő fűfélék növekedését lassítják: *Stenotaphrum secundatum*, *Cynosurus cristatus*, *Lilium multiflorum*, *Lilium perenne*, *Agrostis tenuis*, *Cynodon dactylon*, *Dactylis glomerata*, *Festuca* spp. (így *Festuca rubra*) és *Poa* spp. (így *Poa pratensis*). Egyes (I) általános képletű vegyületek úgy gátolják a fűfélék növekedését, hogy eközben a kezelt növényekre semmiféle fitotoxikus hatást nem fejtenek ki, és nem rontják a kezelt terület küllemét (elsősorban színét). Ezeket a vegyületeket előnyösen használhatjuk fel diszpázsítók és füves sétányok kezelésére. Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői a fűfélék virágfejlődését is befolyásolják. Az (I) általános képletű vegyületek egyes képviselői a fűfélék között élő gyomnövények, például sásfélék (így *Cyperus*-fajták) és kétszikű

gyomnövények (így szászorszép, gombvirág, lósóska, útifű, aggófű, veronika és bogáncs) növekedését szelektíven gátolják. A nem termesztett növényzet (például fű és aljnövényzet) növekedésének lassítása révén csökkenthetők a kertészeti munkák. A gyümölcsösökben – elsősorban a talajerózióknak nagymértékben kitett helyeken – alapvetően fontos, hogy a talajt megfelelő aljnövényzet borítsa; az aljnövényzet túl gyors növekedése azonban jelentős fenntartási munkát tesz szükségessé. Az (I) általános képletű vegyületek ezen a területen igen jó eredménnyel felhasználhatók, ugyanis lassítják az aljnövényzet növekedését, anélkül azonban, hogy kirtanák az aljnövényzetet, ami talajerózióhoz vezetne. Az aljnövényzet növekedésének lassítása révén ezek a növények kevesebb tápanyagot vonnak el a talajból, ami a gyümölcsöshozam növekedéséhez vezet. Egyes vegyületek bizonyos fűfélék növekedését jobban gátolják, mint más fűfélékéit; ezeket a szelektív hatású vegyületeket a pázsitok küllemének és minőségének javítására felhasználhatjuk fel.

Az (I) általános képletű vegyületek törpenövekedést előidéző hatását különféle dísnövények, konyhakerti növények, kerti növények és gyógynövények (például Mikulásvirág, krizantém, szegfű, tulipán és nárcisz) miniatürizálására is felhasználhatjuk.

Miként korábban közöltük, az (I) általános képletű vegyületek fás szárú növények növekedését is visszaszoríthatják. Ezt a hatást elsősorban a sövények növekedésének szabályozására, továbbá gyümölcsfák (például alma-, körte- és cseresznyefák, szőlő stb.) alakjának módosítására és a metszési munkák csökkentésére felhasználhatjuk. Az (I) általános képletű vegyületek egyes tűlevelű fák növekedését nem befolyásolják számottevő mértékben; ezeket a vegyületeket a fenyőfacsemeték környezetében élő nemkívánt növények növekedésének visszaszorítására felhasználhatjuk fel.

A fentiekből megállapítható, hogy az (I) általános képletű vegyületek növényi növekedést szabályozó hatása egyes esetekben a terméshozam (gyümölcs-, gumó- vagy maghozam) növekedését eredményezheti.

Burgonya kezelése esetén csökkenthetjük a növény indázását, és megakadályozhatjuk a gumók tárolás közbeni csírázását.

Az (I) általános képletű vegyületek más típusú növekedésszabályozó hatásokkal is rendelkeznek, így például megváltoztatják a levelek által bezárt szöget és módosítják a levelek morfológiáját (mindkét hatás azt eredményezheti, hogy a növényhez több fény jut, és a növény jobban felhasználja a fényt), továbbá elősegítik az egyszikű növények bokrosodását. A fénybehatolás fokozódása az összes alapvető haszonnövény, például búza, árpa, rizs, kukorica, szójabab, cukorrépa, burgonya, ültetvényi növények és dísnövények szempontjából rendkívül kedvező. A levelek szögének megváltozása a levelek elrendeződésének megváltozásához vezet, ami burgonya esetén például azt eredményezi, hogy több fény juthat a növényhez, fokozódik a fotoszintézis és nő a gumók súlya. Az egyszikű növények (például rizs) bokrosodásának serkentése azt eredmé-

nyezi, hogy nő a területegységre jutó virágzó hajtások száma, következésképpen nő a területegységre jutó maghozam. Az (I) általános képletű vegyületek felhasználásával módosítható az egyszikű és két-
 5 szikű növények vegetatív és reprodukzív részeinek aránya, ennek hatására – elsősorban gabonafélék, például búza, árpa, rizs és kukorica esetén – növelhető a területegységre jutó virágzó hajtások száma, és a kalászkokban lévő magvak méreteloszlása kedvezően (terméshozam növekedésének irányában) befolyásolható. Rizsnövények és rizsföldek kezelésére az (I) általános képletű vegyületeket előnyösen
 10 használhatjuk fel granulátumok – például készletett hatóanyag-felszabadulású granulátumok – formájában; ezeket a készítményeket a talajra, az elárasztáshoz használt vízbe, továbbá egyéb természetközégekbe vagy termőterületekre juttathatjuk. A pázsitkertészetben a bokrosodás fokozódása sűrűbb, tömöttebb pázsit kialakulásához vezet, így a pázsit jobban ellenáll az igénybevételnek. Legelők
 20 kezelése esetén az (I) általános képletű vegyületek hatására nő a fűhozam és javul a takarmány minősége (például emészthetősége és élvezhetősége).

Az (I) általános képletű vegyületek meggátolhatják vagy legalábbis késleltethetik a cukorrépa virágzását, ami a cukorhozam növekedéséhez vezet, és számos egyéb haszonnövény virágzási jellemzőit is módosíthatják. Az (I) általános képletű vegyületek csökkenthetik a cukorrépa méreteit, anélkül azonban, hogy észrevehető mértékben csökkentenék a
 25 cukortartalmat; ennek következtében a cukorrépa sűrűbben ültethető. Ugyanezen hatás következtében egyéb gyökérművelvények (például fehérrepa, karorépa, paszternák, cékla, yam és kasszava) ültetési sűrűsége is növelhető.

Az (I) általános képletű vegyületek visszaszorítják a gyapot vegetatív növekedését, ami a terméshozam fokozódásához vezet. A terméshozam a betakarítási index (betakarított termés a teljes szárazanyag-mennyiséghez viszonyítva) növelésével is fokozható, a
 30 szárazanyag-megoszlás módosítása révén. Ez a megállapítás a korábban felsorolt gyökér-, gumó-, gabona-, fás szárú, ültetvényi és dísznövények mindegyikére érvényes.

Az (I) általános képletű vegyületek fokozhatják a növények ellenálló képességét a mostoha környezeti körülményekkel szemben; a hatóanyagok ugyanis késleltetni tudják a növények kikelését, csökkentik a szárhosszat és késleltetik a virágzást.
 35 Ezek a hatások előnyösen használhatók a fagykárak megelőzésére olyan területeken, ahol télen a növényeket megfelelően vastag hótakaró borítja, a növények ugyanis a hideg időszak alatt a hótakaró alatt maradnak. Az (I) általános képletű vegyületek egyes növények szárazság- vagy hidegtűrő képességét is növelhetik.

Ha az (I) általános képletű vegyületeket kis mennyiségben magvak kezelésére használjuk fel, a hatóanyagok serkenethetik a növények növekedését.

A növekedésszabályozó kezeléshez szükséges hatóanyag-mennyiség több tényezőtől, köztük a kezelendő növény fajtájától és a hatóanyag jellegétől függően változik; a hatóanyagokat azonban
 40

rendszerint 0,1–15 kg/hektár, célszerűen 0,1–5 kg/hektár mennyiségben visszük fel a kezelendő területre. Amennyiben a hatóanyagokból biológiailag lebontható polimerek felhasználásával nyújtott hatóanyag-felszabadulású granulátumokat készí-
 45 tünk, 1–10 g/hektár hatóanyag-mennyiséggel is megfelelő eredményeket érhetünk el. Elektrodinamikus permetezéssel tovább csökkenthetjük a kezeléshez szükséges hatóanyag-mennyiséget. Egyes növényeken a hatóanyagok a fent közölt mennyiségben nemkívánt fitotoxikus hatásokat idéznek elő; ezért előnyösen úgy járunk el, hogy minden egyes vegyület esetén rutin előkísérletekkel meghatáro-
 50 zzuk az adott cél eléréséhez legalkalmasabb felviteli arányt.

Az (I) általános képletű vegyületeket a mezőgazdaságban (és adott esetben az iparban) kompozíciók formájában használjuk fel. A találmány szerinti, fungicid és/vagy növényi növekedést szabá-
 55 lyozó hatású kompozíciók (I) általános képletű hatóanyagot, továbbá hígító-, hordozó- és/vagy segédanyagot tartalmaznak.

Gombairtó kezelés esetén a találmány szerinti kompozíciókat a növényekre, a magvakra vagy a növények vagy magvak környezetébe visszük fel.

Növekedésszabályozó kezelés esetén a találmány szerinti kompozíciókat a növényekre, a magvakra vagy a növények vagy magvak környezetébe vis-
 30 zszük fel.

A találmány szerinti kompozíciókat közvetlenül a növények leveleire juttathatjuk, bokrok vagy fák fás szárára vihetjük fel, a kompozíciókkal magvakat kezelhetünk, a kompozíciókat a magvak vetésterü-
 35 leire vagy a növények, bokrok és fák növekedésének helyére juttathatjuk. A kompozíciókat permetezéssel, porlasztással, krémszerű vagy pépes készítmény formájában vagy gőz alakban juttathatjuk a kezelendő területre. A kompozíciókkal a növény bármelyik részét (például levélzetét, szárát, ágait vagy gyökereit), a gyökereket körülvevő talajt vagy a vetőmagvakat egyaránt kezelhetjük. A kompozí-
 40 ciókat a talajba, az elárasztáshoz használt vízbe vagy a vízkultúrák természetes közegbe egyaránt beadagolhatjuk. A kompozíciókat egyes esetekben növényekbe vagy fákba injektálhatjuk, vagy elektrodinamikus permetezési módszerekkel a növények vegetatív részeire permetezhetjük.

A „növény” megjelölést a leírásban és az igénypontosorozatban a lehető legtágabb értelemben használjuk; ezen a megjelölésen a palántákat, bokrokat és fákat is értjük. A találmány szerinti kompozíciókkal végzett fungicid kezelés megelőző, védő, gyógyító és gombairtó kezelés egyaránt lehet.

A kompozíciók például beporzásra alkalmas por-készítmények vagy granulátumok lehetnek, amelyek a hatóanyagon kívül szilárd hordozó- vagy hígító-
 45 anyagot, például töltőanyagot, így kaolint, bentonitot, szilikagélt, dolomitot, kalcium-karbonátot, talkumot, porított magnézium-oxidot, fullerföldet, gipszet, Hewitt-földet, diatómaföldet és/vagy porcelánföldet is tartalmaznak. A granulátumok talajra közvetlenül felvihető készítmények lehetnek. A granulátumokat úgy állíthatjuk elő, hogy a hordozóanyag-
 50

ból pasztillákat készítenek, és a pasztillákat hatóanyaggal itatjuk át, vagy a hordozóanyag és a hatóanyag keverékét szemcsézzük. A magcsávázásra alkalmas készítmények a készítmény tapadását fokozó anyagot (például ásványolajat) is tartalmazhatnak. Magcsávázásra a hatóanyag szerves oldószerekkel (például N-metil-pirrolidonnal vagy dimetil-formamiddal) készített oldatait is felhasználhatjuk.

A kompozíciók továbbá diszpergálható porkészítmények, granulátumok vagy szemcsék lehetnek, amelyek a folyadékokban való diszpergálás elősegítése érdekében nedvesítőszert is tartalmaznak. Ezek a készítmények töltőanyagokat és szuszpendálószerket is tartalmazhatnak.

A kompozíciók vizes diszperziók vagy emulziók is lehetnek. Ezeket a készítményeket úgy állíthatjuk elő, hogy a hatóanyag(oka)t adott esetben egy vagy több nedvesítőszert, diszpergálószer vagy emulgeálószer is tartalmazó szerves oldószerekben oldjuk, majd az oldatot adott esetben egy vagy több nedvesítő-, diszpergáló- vagy emulgeálószer tartalmazó vízhez adjuk. Szerves oldószerként például etilén-dikloridot, izopropil-alkoholt, propilén-glikolt, diaceton-alkoholt, toluolt, kerozint, metil-naftalint, xilolokat, triklór-etilént, furfuril-alkoholt, tetrahidrofurfurilalkoholt és glikolétereket (így 2-etoxi-etanolt és 2-butoxi-etanolt) használhatunk fel.

A permetezéssel felviendő kompozíciók aeroszolos készítmények is lehetnek, amelyek a hatóanyagon kívül hajtóanyagot, például fluor-triklór-metánt vagy diklór-difluor-metánt is tartalmaznak. Ezeket a készítményeket atmoszferikusnál nagyobb nyomás alatt tartályokba töltjük, és így hozzuk forgalomba.

A hatóanyagokat száraz állapotban pirotechnikai keverékekkel elegyíthetjük, és így zárt térben füstölésre alkalmas kompozíciókat állíthatunk elő.

A hatóanyagokból mikrokapszulás készítményeket is előállíthatunk. A hatóanyagokat továbbá biológiailag lebontható polimerekbe dolgozhatjuk be; ekkor késleltetett hatóanyag-felszabadulású készítményekhez jutunk.

A kompozíciókhoz a kívánt felhasználási célnak megfelelő egyéb segédanyagokat, például a kompozíció tapadóképességét, a hatóanyag eloszlását, a felvitt kompozíció esőállóságát javító anyagokat is adhatunk.

A találmány szerinti szereket műtrágyákkal, például nitrogén-, kálium- vagy foszfortartalmú műtrágyákkal elegyítve is felhasználhatjuk. Különösen előnyösek a kizárólag hatóanyagból és műtrágyából álló granulátus készítmények, például a hatóanyaggal bevont műtrágya-granulátumok. Ezek a granulátumok rendszerint legfőbb 25 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak.

A kompozíciók továbbá elárasztásra vagy permetezésre alkalmas folyékony készítmények lehetnek. Ezek a folyékony készítmények rendszerint vizes diszperziók vagy emulziók, amelyek a hatóanyagon kívül egy vagy több felületaktív anyagot, például nedvesítőszert, diszpergálószer, emulgeálószer vagy szuszpendálószer is tartalmaznak. Ide tartoznak az elektrodinamikus permetezőberendezéssel felvihető permetlevelek is.

A felületaktív anyagok kationos, anionos és nemionos anyagok egyaránt lehetnek. A kationos felületaktív anyagok közül példaként a kvaterner ammónium-vegyületeket, így a cetil-trimetil-ammónium-bromidot említjük meg.

Az anionos felületaktív anyagok például szappanok, alifás kénsav-monoészter-sók (így nátrium-lauril-szulfát), szulfonált aromás vegyületek sói (így nátrium-dodecil-benzol-szulfonát, nátrium-, kalcium- vagy ammónium-lignin-szulfonát, butil-naftalin-szulfonát, nátrium-di- és -triizopropil-naftalin-szulfonát egyike) lehetnek.

A nemionos felületaktív anyagok közül példaként a következőket soroljuk fel: etilén-oxid zsíralkoholokkal, például oleil- vagy cetil-alkohollal vagy alkil-fenollokkal, így oktil-fenollal, nonil-fenollal vagy oktil-krezollal képezett kondenzációs termékei, hosszú szénláncú zsírsavakból és hexit-anhidridekből levezethető részleges észterek, az utóbbi részleges észterek etilén-oxiddal képezett kondenzációs termékei, továbbá a lecitinek. Szuszpendálószerként hidrofil kolloidokat (például poli-[vinilpirrolidon]-t vagy nátrium-karboxi-metil-cellulózt) vagy növényi gumikat (például akácia-gumit vagy tragakant-gumit) használhatunk fel.

A vizes diszperziók vagy emulziók formájában felhasználandó készítményeket rendszerint nagy hatóanyag-tartalmú koncentrátumokként hozzuk forgalomba, amelyeket közvetlenül a felhasználás előtt vízzel a kívánt végső koncentrációra hígítunk. A koncentrátumokkal szemben leggyakrabban támasztott követelmény az, hogy hosszabb időn át tárolhatók legyenek és tárolás után vízzel hígítva megfelelően hosszú ideig homogén, hagyományos vagy elektrodinamikus permetezőberendezéssel könnyen felvihető permetleveket képezzenek. A koncentrátumok rendszerint legfőbb 50 tömeg%, célszerűen 10–50 tömeg% (például 25–50 tömeg%) hatóanyagot tartalmaznak. A koncentrátumokhoz szerves savakat, például ecetsavat adhatunk; a szerves savak ugyanis fokozzák a hatóanyag oldhatóságát a koncentrátumok előállításához leggyakrabban használt poláros oldószerekben. A koncentrátumok előnyösen viszonylag nagy mennyiségű felületaktív anyagot tartalmaznak annak érdekében, hogy vizes hígítás után megfelelően stabil emulziót képezzenek. A vízzel hígított, felhasználásra kész vizes elegyek hatóanyag-tartalma a felhasználás céljától függően viszonylag széles határok között változhat; rendszerint azonban 0,0005–10 tömeg%, például 0,01–10 tömeg% hatóanyagot tartalmazó készítményeket használunk fel.

A találmány szerinti kompozíciókban az (I) általános képletű hatóanyagok egymással összekeverve is használhatók. A találmány szerinti kompozíciók egy vagy több egyéb biológiailag aktív anyaggal együtt is felhasználhatók. A további biológiailag aktív anyagok az (I) általános képletű vegyületek aktivitását kiegészítő fungicid vagy növényi növekedést szabályozó hatóanyagok, vagy növényi növekedést szabályozó, herbicid vagy inszekticid hatású anyagok lehetnek.

További fungicid hatóanyagokként például ga-

bonafélék (így búza) kalászaiban élősködő gombakártevőkkel, így Septoria, Gibberella és Helminthosporium-fajtákkal, magvakon élősködő és talajban élő gombakártevőkkel, szőlő-lisztharmattal, alma-lisztharmattal és alma-varadosással szemben hatásos vegyületeket használhatunk fel. A fungicid hatóanyagok keveréke az (I) általános képletű vegyületeknél szélesebb hatásspektrumú lehet. A további fungicid hatóanyagok közül példaként a következőket soroljuk fel: imazalil, benomyl, karbendazim, tiofanát-metil, kaptafol, kaptán, kén, triforin, dodemorph, tridemorph, pyrazophos, furalaxyl, ethirimol, tecnazene, dimethirimol, bupirimát, klórtalinil, vinclozolin, procymidon, iprodion, metalaxyl, forsetyl-alumínium, carboxin, oxicarboxin, fenarimol, nuarimol, fenfuram, metfuroxan, nitroal-izopropil, triadimefon, tiabendazol, etridiazol, triadimenol, biloxazol, ditianon, binapacryl, kinometionát, guazatin, dodin, fentin-acetát, fentin-hidroxid, dinocap, folpet, diklofluánid, ditalimphos, kitazin, cikloheximid, diklobutrazol, ditiokarbamatok, rézvegyületek, higanyvegyületek, 1-(2-ciano-2-metoxi-imino-acetil)-3-etil-karbamid, fenapanil, ofurace, pro-piconazol, etaconazol és fenpropemorph.

Az (I) általános képletű vegyületeket talajhoz, tőzeghez vagy egyéb gyökereztető közegekhez keverhetjük, és így a növényeknek védelmet biztosíthatunk a magvakon élősködő, talajban élő vagy leveleket károsító gombafajokkal szemben.

Inszekticid hatóanyagokként például pirimort, cronetont, dimetoátot, metasystoxot vagy formotiont használhatunk fel.

További növekedésszabályozó hatóanyagokként olyan vegyületeket használhatunk fel, amelyek irtják a gyomnövényeket vagy gátolják a gyomnövények magképződését, javítják az (I) általános képletű vegyületek növényi növekedést szabályozó hatásának erősségét vagy tartamát, szelektíven visszaszorítják a nemkívánt növények (például fűfélék) növekedését, vagy gyorsítják vagy lassítják az (I) általános képletű vegyületek növekedésszabályozó hatásának beálltát. A további növényi növekedést szabályozó hatóanyagok herbicid hatással is rendelkezhetnek.

A további növekedésszabályozó hatóanyagok közül példaként a következőket soroljuk fel: gibberellinek (így GA₃, GA₄ vagy GA₇), auxinok (így indol-ecetsav, indol-vajsav, naftoxi-ecetsav vagy naftil-ecetsav), citokininek (így kinetin, difenil-karbamid, benzimidazol, benzil-adenin vagy benzil-aminopurin), fenoxi-ecetsavak (így 2,4-D vagy MCPA), szubsztituált benzoészav-származékok (így trijód-benzoészav), morfaktinok (így klórfluorecol), maleinsav-hidrazid, glüfozát, glüfozin, hosszú szénláncú zsírsavak és zsírsavak, dikegulac, fluoridamid, mefluidid, szubsztituált kvaterner ammónium- és foszfónium-vegyületek (így klórmequat, klórionium vagy mepiquat-klorid), ethepton, karbetamid, metil-3,6-diklór-anizát, daminozid, asulam, abszcisszinsav, izopirimol, 1-(4-klór-fenil)-4,6-dimetil-2-oxo-1,2-dihidro-piridin-3-karbonsav, hidroxibenzonitrilek (így bromoxynil), difenzoquat, benzoil-propetil 3,6-diklór-pikolinsav és tecnazene.

Az (I) általános képletű vegyületeket célszerűen akkor használjuk fel gibberellinokkal együtt, amikor vissza kell szorítanunk az (I) általános képletű vegyületek növényi növekedést szabályozó hatását (például ha a készítményeket fungicid kompozícióként kívánjuk felhasználni). Ha a kompozíciókat a növényeket körülvevő talajra vagy a növények gyökereire visszük fel, az (I) általános képletű vegyületek növényi növekedést szabályozó hatását fenoxi-benzoészav-típusú vegyületek beadagolásával is visszaszoríthatjuk.

A találmányt az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesen ismertetjük.

1. példa

A (XI) képletű vegyület
(az I. táblázatban feltüntetett 1. sz. vegyület)
előállítás

1. lépés: A (XII) képletű vegyület előállítása

18 g allil-bromidból és 7,5 g magnézium-forgácsból 150 ml vízmentes éterben a szokásos körülmények között Grignard-reagenst készítünk, majd az allil-magnézium-bromid oldatába szobahőmérsékleten 15 g ω-klór-acetofenon 50 ml vízmentes éterrel készített oldatát csepegtetjük. 1 óra elteltével az elegyet forrásig melegítjük, és 1 óán át visszafolytatás közben forraljuk. Az elegyet lehűtjük, az éteres oldatot dekantálással elkülönítjük a gumiszerű magnézium-vegyületektől, majd telített vizes ammónium-klorid-oldatba öntjük. Az éteres extraktumot mossuk, magnézium-szulfát fölött szárítjuk, majd bepároljuk. Sárga, folyékony maradékot kapunk, amely NMR-spektrum és infravörös spektrum alapján megfelelően tiszta ahhoz, hogy közvetlenül felhasználható legyen a következő lépésben. Kívánt esetben a nyers terméket desztillációval tisztíthatjuk (fp.: 70 °C/1,31 Pa). A terméket 6,8 g-os hozammal kapjuk.

Az NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): δ = 2,68 (d, 2H), 3,80 (s, 2H), 4,90–5,20 (m, 2H), 5,40–5,95 (m, 1H), 7,10–7,60 (m, 5H) ppm.

Az infravörös spektrum sávjai (folyadékfilm): 3550, 3485 cm⁻¹.

2. lépés: A (XI) képletű vegyület előállítása

0,5 g nátrium-hidrid (50 tömeg%-os olajos disperzió) 30 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített szuszpenziójához 0,69 g 1,2,4-triazol 5 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatát adjuk. A kapott elegyhez, amely 1,2,4-triazol-nátrium-sót tartalmaz, 1,09 g, az előző lépésben előállított allil-klórhidrin-vegyület 5 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatát adjuk, és a reakcióelegyet 3 órán át 60 °C-on tartjuk. Az elegyet 100 ml vízbe öntjük, és kétszer 30 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumot szárítjuk és bepároljuk, és a barna, olajos maradékot oszlopkromatográfiás úton

(adszorbens: szilikagél, eluálószer: etil-acetát) tisztítjuk. Átlátszó, olajos anyagot kapunk, amely állás közben kristályosodik, és 61–64 °C-on olvadó fehér kristályokat képez. Hozam: 0,45 g.

Az NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): δ = 2,44 (dd, 1H), 2,80 (dd, 1H), 4,16 (s, 1H), 4,44 (s, 2H), 4,96–5,24 (m, 2H), 5,40–5,90 (m, 1H), 7,20–7,50 (széles s, 5H), 7,81 (s, 1H), 7,90 (s, 1H) ppm.

2. példa

A (IX) képletű vegyület
(az I. táblázatban feltüntetett 2. sz. vegyület)
előállítása

1. lépés: A (XIII) és a (XIV) képletű vegyületek előállítása

5,4 g allil-bromidból és 2,0 g magnézium-forgácsból 50 ml vízmentes éterben, forralás közben allil-magnézium-bromidot készítünk. Az elegyet a bromid beadagolását követően 0,5 órán át forraljuk. Ezután az elegyet nyomáskiegyenlítő tölcserbe töltjük, és az oldatot óvatosan és gyors ütemben elválasztjuk a magnézium fölöslegétől. Az oldatot keverés közben 5,0 g 2,2',4'-triklór-acetofenon 150 ml vízmentes éterrel készített oldatába csepegtetjük olyan ütemben, hogy a reakcióelegy enyhe forrásban legyen. A reagens beadagolása után az elegyet lehűtjük és vízbe öntjük. Az éteres fázist elválasztjuk, szárítjuk és bepároljuk. A sárga, olajos maradékot szilikagélen kromatografáljuk, eluálószerként 1:1 térfogatarányú petroléter:diethyl-éter elegyet használunk. A kapott tisztítatlan termék-elegy az NMR-spektrum és az infravörös spektrum alapján a (XIII) képletű klórhidrin és a (XIV) képletű epoxid mellett kevés kiindulási anyagot is tartalmaz. A tisztítatlan termékelegyet közvetlenül felhasználjuk a következő lépésben.

2. lépés: A (IX) képletű vegyület előállítása

Az előző lépésben kapott terméket ismert módon 1,2,4-triazollal reagáltatjuk. A terméket szilikagélen végzett kromatografálással különítjük el, eluálószerként etil-acetátot kapunk. 0,16 g 82–84 °C-on olvadó terméket kapunk.

A mikroelemzés adatai (tömeg%):

Számított: C: 52,34 %, H: 4,36 %, N: 14,09 %;
Talált: C: 52,03 %, H: 4,34 %, N: 13,73 %.

Az NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): δ = 2,58 (dd, 1H), 3,12 (dd, 1H), 4,52 (d, 1H), 4,90–5,24 (m, 2H), 5,12 (d, 1H), 5,40–5,84 (m, 1H), 7,10 (dd, 1H), 7,30 (d, 1H), 7,56 (d, 1H), 7,76 (s, 1H), 7,92 (s, 1H) ppm.

Az infravörös spektrum jellemző sávja (nujol): 3250–3050 cm⁻¹.

3. példa

A (XV) képletű vegyület
(az I. táblázatban feltüntetett 3. sz. vegyület)
előállítása

1. lépés: A (XVI) és a (XVII) képletű vegyületek előállítása

5,3 g metallil-kloridból és 2,8 g magnézium-forgácsból 2-metallil-magnézium-kloridot készítünk. A Grignard-reagenst az előző példában ismertetett körülmények között reagáltatjuk 5,0 g 2,2',4'-triklór-acetofenonnal, azzal a különbséggel, hogy a reagens beadagolása után az elegyet 30 percig forraljuk, majd éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. A termék NMR-spektrum és infravörös spektrum alapján a (XVI) képletű klórhidrin és a (XVII) képletű epoxid elegye. Ezt az elegyet (súlya: 2,0 g) közvetlenül felhasználjuk a következő lépésben.

2. lépés: A (XV) képletű vegyület előállítása

1,25 g 1,2,4-triazolból és 0,9 g nátrium-hidridből (50 %-os olajos diszperzió) készített 1,2,4-triazol-nátriumsó, 25 ml vízmentes dimetil-formamid és 1,5 g, az 1. lépésben kapott termékelegy elegyét 6 órán át 50–60 °C-on keverjük, majd éjszakán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. A reakcióelegyet a korábban ismertetett módon feldolgozzuk, és a terméket szilikagélen kromatografáljuk. Eluálószerként etil-acetátot kapunk. 0,19 g terméket kapunk; op.: 68–70 °C.

Az infravörös spektrum jellemző sávja (nujol): 3300–3100 cm⁻¹.

Az NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): δ = 1,56 (s, 3H), 2,52 (d, 1H), 3,15 (d, 1H), 4,44 (s, 1H), 4,54 (d, 1H), 4,74 (s, 1H), 4,84 (s, 1H), 5,19 (d, 1H), 7,05–7,40 (m, 2H), 7,60 (d, 1H), 7,80 (s, 1H), 7,96 (s, 1H) ppm.

4. példa

A (XIX) képletű vegyület
(az I. táblázatban feltüntetett 4. sz. vegyület)
előállítása

0,42 g nátrium-hidrid (100 %-os tisztaságú anyag) 10 ml dimetil-formamiddal készített szuszpenziójába 1,2 g 1,2,4-triazol 10 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatát csepegtetjük. Az oldat beadagolása után az elegyet 1 órán át szobahőmérsékleten keverjük. Ezután az elegybe 2,1 g (XX) képletű epoxid-vegyület 10 ml vízmentes dimetil-formamiddal készített oldatát csepegtetjük (a beadagolás néhány percet igényel), és az oldatot 3 órán át 60 °C-on tartjuk. A reakcióelegyet lehűtjük, vízbe öntjük, és a vizes elegyet éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumot vízzel, majd telített vizes nátrium-klorid-oldattal alaposan mossuk, magnézium-szulfát fölött szárítjuk, és az étert lepároljuk. A ka-

pott 1,0 g barna, olajos maradékot éterrel eldörzsöljük, és a kivált 350 mg szilárd anyagot kloroform és petroléter elegyből átkristályosítjuk. 300 mg terméket kapunk; op.: 125–127 °C.

Az NMR-spektrum vonalai (CDCl_3): $\delta = 1,50$ – $2,70$ (m, 4H), $4,60$ (d, 1H), $4,90$ – $5,10$ (m, 2H), $5,24$ (d, 1H), $5,60$ – $6,00$ (m, 1H), $7,24$ (dd, 1H), $7,41$ (d, 1H), $7,75$ (d, 1H), $7,90$ (s, 1H), $8,06$ (s, 1H) ppm.

Az infravörös spektrum jellemző sávja (nujol): 3150 cm^{-1} .

A (XX) képletű epoxidot a következőképpen állítjuk elő:

1,0 g nátrium-hidridet (100 %-os tisztaságú anyag) oldószer távollétében trimetil-szulfonórium-jodiddal keverünk össze, és a keverékbe 50 ml vízmentes dimetil-szulfoxidot csepegtetünk. A reakció azonnal beindul. A reakcióelegyet 1,5 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd a kapott, tejszerű oldathoz egy részletben hozzáadjuk 4,5 g nyers (XXI) képletű keton 10 ml dimetil-szulfoxiddal készített oldatát. A reakcióelegy megvörösödik. Az oldatot 2 órán át 50 °C-on tartjuk, majd lehűtjük, vízbe öntjük, és a vizes elegyet éterrel extraháljuk. Az extraktumot vízzel alaposan mossuk, magnézium-szulfát fölött szárítjuk, majd bepároljuk. 2,2 g narancsvörös, folyékony terméket kapunk, amely az NMR-spektrum alapján lényegében tiszta (XX) képletű vegyület.

Az NMR-spektrum vonalai (CDCl_3): $\delta = 1,40$ – $2,40$ (m, 4H), $2,72$ (d, 1H), $3,00$ (d, 1H), $4,80$ – $5,10$ (m, 2H), $5,50$ – $6,00$ (m, 1H), $7,00$ – $7,70$ (m, 3H) ppm.

A (XXI) képletű ketont a következőképpen állítjuk elő:

15,0 g nyers (XXII) képletű alkoholt 30 ml jég-cetben oldunk. Az oldatot szobahőmérsékleten keverjük, majd 15 °C-ra hűtjük, és az oldatba 18,0 g króm-trioxid 20 ml vízzel készített oldatát csepegtetjük. A reagens beadagolásának kezdetén az elegy hőmérséklete 50 °C-ra emelkedik. A reagenst ezután olyan ütemben adagoljuk be, hogy az elegy hőmérséklete ne emelkedjék 50 °C-nál magasabb értékre. A reakcióelegyet 2 órán át 50 °C-on keverjük, majd lehűtjük és vízbe öntjük. A vizes elegyet éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumot vízzel és 2 mólos vizes nátrium-hidroxid-oldattal mossuk, magnézium-szulfát fölött szárítjuk, és az oldószert lepároljuk. 6,0 g sárga folyadékot kapunk, amely az NMR-spektrum alapján 60 % (XXI) képletű vegyületet tartalmaz, míg a fennmaradó részt 2,4-diklór-benzaldehid és egyéb szennyezőanyagok teszik ki.

Az NMR-spektrum vonalai (CDCl_3): $\delta = 2,3$ – $2,6$ (m, 2H), $3,00$ (t, 2H), $4,90$ – $5,20$ (m, 2H), $5,64$ – $6,06$ (m, 1H), $7,20$ – $7,50$ (m, 3H) ppm.

Az infravörös spektrum jellemző sávja (folyadék-film): 1700 cm^{-1} .

A (XXII) képletű alkoholt a következőképpen állítjuk elő:

10,0 g 4-bróm-buténből és 1,9 g magnéziumból 250 ml vízmentes éterben Grignard-reagenst készítünk. Az oldatba keverés közben, szobahőmérsék-

leten 13,0 g 2,4-diklór-benzaldehid 30 ml vízmentes éterrel készített oldatát csepegtetjük. A reakció azonnal megindul. A reagenst olyan ütemben adagoljuk be, hogy az elegy enyhe forrásban legyen (a beadagolás 15 percet vesz igénybe). A beadagolás után az elegyet további 2 órán át visszafolyatás közben forraljuk, majd híg vizes sósavoldatba öntjük. Az éteres fázist elválasztjuk, vízzel mossuk, magnézium-szulfát fölött szárítjuk és bepároljuk. 15,0 g viszkózus, olajos maradékot kapunk, amely az NMR-spektrum alapján (XXII) képletű vegyületet és 2,4-diklór-benzil-alkoholt tartalmaz, 1:1 mólárányban. A következő reakcióban ezt a nyers terméket használjuk fel.

Az NMR-spektrum vonalai (CDCl_3): $\delta = 1,55$ (m, 2H), $1,9$ – $2,3$ (m, 2H), $4,80$ – $5,15$ (m, 2H), $5,60$ – $6,00$ (m, 1H), $7,05$ – $7,45$ (m, 3H) ppm.

Az infravörös spektrum jellemző sávja (folyadék-film): 3350 cm^{-1} (erős).

5. példa

A (XXIII) képletű vegyület
(az I. táblázatban feltüntetett 5. sz. vegyület)
előállítás

1,0 g (XVIII) képletű alkin 10 ml kloroformmal készített szuszpenziójához keverés közben, szobahőmérsékleten, egy részletben 0,54 g (0,0034 mól) bróm 5 ml kloroformmal készített oldatát adjuk. Az elegyet 200 W-os wolframizzóval világítjuk meg. Az elegy 2 perc alatt halvány narancsvörös színűvé válik. 15 perc elteltével a reakciót leállítjuk. Az át-látszó oldatot kevés nátrium-hidroxidot tartalmazó vízbe öntjük, és az elegyet összerázzuk. A kloroformos fázist elválasztjuk, vízzel mossuk, magnézium-szulfát fölött szárítjuk, majd bepároljuk. 0,32 g sárga, olajos terméket kapunk, amely állás közben kristályosodik, és 170–175 °C-on olvadó kristályokat képez. A termék az NMR-spektrum alapján 4:1 mólárányban tartalmaz E és Z izomert.

Az NMR-spektrum vonalai (CDCl_3):

(1) E-izomer: $\delta = 3,15$ – $3,90$ (m, 2H), $4,88$ (d, 1H), $5,16$ (d, 1H), $6,05$ (s, 1H), $6,96$ (s, 1H), $7,35$ – $7,90$ (m, 3H), $7,83$ (s, 1H), $8,50$ (s, 1H) ppm.

(2) Z-izomer: $\delta = 3,15$ – $3,90$ (m, 2H), $4,70$ – $5,30$ (m, 2H), $6,16$ (s, 1H), $7,04$ (s, 1H), $7,35$ – $7,90$ (m, 4H), $8,40$ (s, 1H) ppm.

Az infravörös spektrum jellemző sávja (nujol): 3150 cm^{-1} .

6. példa

A (XXIV) képletű vegyület
(az I. táblázatban feltüntetett 6. sz. vegyület)
előállítás

0,50 g (XVIII) képletű alkin 5 ml kloroformmal készített szuszpenziójához keverés közben, szobahőmérsékleten 0,12 g klór 5 ml kloroformmal készített oldatát adjuk. A reakcióelegyet 200 W-os wolframizzóval világítjuk meg 30 percig. Ezután az oldatot kevés nátrium-hidroxidot tartalmazó vízbe

öntjük, és az elegyet összerázzuk. A kloroformos fázist elválasztjuk, vízzel mossuk, magnézium-szulfát fölötte szárítjuk, majd bepároljuk. Állás közben kristályosodó barna, olajos anyagot kapunk. A terméket petroléter és kloroform elegyből átkristályosítjuk. 0,26 g krémszínű, por alakú terméket kapunk; op.: 149–150 °C. A termék az NMR-spektrum és gáz-folyadék kromatográfiás elemzés alapján csak egy izomert tartalmaz.

Az NMR-spektrum vonalai (CDCl₃): δ = 320–3,60 (m, 2H), 4,68 (d, 1H), 5,32 (d, 1H), 5,16 (6s, 1H), 6,32 (s, 1H), 7,12 (dd, 1H), 7,32 (d, 1H), 7,62 (d, 1H), 7,76 (s, 1H), 8,05 (s, 1H) ppm.

Az infravörös spektrum jellemző sávja (nujol): 3160 cm⁻¹.

7. példa

Emulgeálható koncentrátum előállítása

A komponenseket elegyítjük és az elegyet a komponensek teljes mértékű feloldódásáig keverjük. A következő összetételű emulgeálható koncentrátumot kapjuk:

	Tömeg%
Az 1. példa szerint előállított termék	10
Etilén-diklorid	40
Kalcium-dodecil-benzol-szulfát	5
Lubrol L	10
Aromasol H	35

8. példa

Szemcsés készítmény előállítása

Folyadékokban, például vízben könnyen diszpergálható szemcsés készítményt állítunk elő úgy, hogy az első három komponenst víz jelenlétében összeőröljük, majd az őrleménybe bekeverjük a nátrium-acetátot. A kapott keveréket szárítjuk, és 44–100 méretű szitán (British Standard) granuláljuk. A következő összetételű szemcsés készítményt kapjuk:

	Tömeg%
A 2. példa szerint előállított termék	50
Dispersol T	25
Lubrol APN5	1,5
Nátrium-acetát	23,5

9. példa

Porkészítmény előállítása

A komponensek összeőrlésével állítjuk elő a következő összetételű, folyadékokban könnyen diszpergálható porkészítményt:

	Tömeg%
A 3. példa szerint előállított termék	45
Dispersol T	5
Lissapol NX	0,5
Cellofas B600	2
Nátrium-acetát	47,5

10. példa

Granulátum előállítása

A hatóanyagot oldószerben oldjuk, és a kapott oldatot porcelánföld-granulátumra permetezzük. A következő összetételű granulátumkészítményt kapjuk az oldószer elpárolgása után:

	Tömeg%
A 4. példa szerint előállított termék	5
Porcelánföld-granulátum	95

11. példa

Magcsávázó szer előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű magcsávázó szert:

	Tömeg%
Az 1. példa szerint előállított termék	50
Ásványolaj	2
Porcelánföld	48

12. példa

Porkészítmény előállítása

A komponensek összekeverésével állítjuk elő a következő összetételű, beporzásra alkalmas porkészítményt:

	Tömeg%
A 2. példa szerint előállított termék	5
Talkum	95

13. példa

Kolloid szuszpenzió előállítása

A komponenseket golyósmalomban összeőröljük, majd az őrleményt vízben szuszpendáljuk. A következő összetételű kolloid szuszpenziót kapjuk:

	Tömeg%
A 3. példa szerint előállított termék	40
Dispersol T	10
Lubrol APN5	1
Víz	q.s. ad 100

14. példa

Diszpergálható porkészítmény előállítása

A komponenseket összekeverjük, és a keveréket őrléssel homogenizáljuk. A következő összetételű diszpergálható porkészítményt kapjuk:

	Tömeg%
A 4. példa szerint előállított termék	25
Acrosol OT/B	2

Dispersol AC	5
Porcelánföld	28
Szilícium-dioxid	40

15. példa

Diszpergálható porkészítmény előállítása

A komponenseket összekeverjük, és a keveréket aprítómalomban őröljük. A következő összetételű diszpergálható porkészítményt kapjuk:

	Tömeg%
Az 5. példa szerint előállított termék	25
Permal BX	1
Dispersol T	5
Poli(vinil-pirrolidon)	10
Szilícium-dioxid	25
Porcelánföld	34

16. példa

Diszpergálható porkészítmény előállítása

A komponenseket összekeverjük, és a keveréket őröljük. A következő összetételű diszpergálható porkészítményt kapjuk:

	Tömeg%
Az 5. példa szerint előállított termék	25
Aerosol OT/B	2
Dispersol A	5
Porcelánföld	68

A 7–16. példában feltüntetett %-os értékek tömeg%-ot jelentenek.

Az I. táblázatban felsorolt további vegyületekből a 9–18. példákban közöltek szerint készíthetünk kompozíciókat.

A 7–16. példában védjegynévvel vagy kereskedelmi névvel megjelölt anyagok kémiai összetétele a következő:

Lubrol L: 1 mól nonil-fenol 13 mól etilén-oxiddal képezett kondenzátuma
 Aromasol H: alkil-benzolokat tartalmazó oldószer-elegy
 Dispersol T és AC: formaldehid – nátrium-naftalin-szulfonát kondenzátum és nátrium-szulfát elegy
 Lubrol APN5: 1 mól nonil-fenol 5,5 mól naftalin-oxiddal képezett kondenzátuma
 Cellofas B600: nátrium-karboxi-metil-cellulóz (sűrítőszer)
 Lissapol NX: 1 mól nonil-fenol 8 mól etilén-oxiddal képezett kondenzátuma
 Aerosol OT/B: dioktil-nátrium-szulfó-szukcinát
 Permal BX: nátrium-alkil-naftalin-szulfonát

17. példa

A fungicid hatás vizsgálata

5 A hatóanyagok fungicid aktivitását növények levelein élősködő gombafajtákkal szemben vizsgáltuk.

10 A növényeket John Innes komposztal (1. vagy 2. számú termék) töltött, 4 cm átmérőjű kis cserepekben termesztettük. A kétszikű növényeket tartalmazó cserepek aljára finom homokréteget terítettünk annak érdekében, hogy megkönnyítsük a hatóanyag gyökéren át történő felszívódását. A vizsgálandó vegyületeket golyósmalomban vizes Dispersol T-oldattal összeőröltük, vagy acetonban vagy aceton és etanol elegyében oldottuk, és a kapott koncentrátumokat közvetlenül a felhasználás előtt hígítottuk vízzel a kívánt koncentrációra. A leveleken élősködő gombafajtákkal szemben kifejtett hatás vizsgálata esetén 100 ppm hatóanyagot tartalmazó szuszpenziót permeteztünk a talajra (kivételek képeztek a Botrytis cinerea-val, Plasmopara viticola-val és Venturia inaequalis-szal végzett kísérletek). A permetleveket maximális retenció eléréséig vittük fel (a felvitt hatóanyag-mennyiség körülbelül 40 ppm/száraz talaj). Amikor a permetlevelekkel gabonaféléket kezeltünk, a permetlevelekhez 0,05 tömeg% Tween 20-at is adtunk.

30 A legtöbb kísérletben a hatóanyagot tartalmazó permetlevelet a növény megfertőzése előtt 1–2 nappal vittük fel a talajra (a gyökerekhez) és a növény leveleire. Kivételek képeztek az Erysiphe graminis-szal végzett kísérletek; ekkor a növényeket 24 órával a hatóanyag felvitele előtt fertőztük meg. A megfertőzött növényeket a fertőzés kifejlődését elősegítő környezetbe helyeztük, és a fertőzés kifejlődése után (a gombafajtól és a környezettől függően 4–14 nap elteltével) értékeltük a kezelés hatását.

40 A vegyületek aktivitását 0-tól 4-ig terjedő skálával jellemeztük, ahol az egyes szám adatok jelentése a következő:

- 4 = fertőzés nem észlelhető
 45 3 = nyomnyi – 5 %-os fertőzés a kezeletlen növényekhez viszonyítva
 2 = 6–25 %-os fertőzés a kezeletlen növényekhez viszonyítva
 1 = 26–59 %-os fertőzés a kezeletlen növényekhez viszonyítva
 50 0 = 60–100 %-os fertőzés a kezeletlen növényekhez viszonyítva

55 Az eredményeket a II. táblázatban közöljük. A II. táblázatban feltüntetett vízszintes vonalak azt jelzik, hogy kísérletet nem végeztünk.

60 A II. táblázatban szereplő betűjelzések jelentése a következő:

- A.: Puccinia recondita (búzában)
 B.: Erysiphe graminis (árpán)
 C.: Piricularia oryzae (rizsen)
 D.: Plasmopara infestans (szőlőn)
 E.: Phytophthora cinerea (paradicsomon)
 F.: Botrytis cinerea (szőlőszemen)
 G.: Cercospora arachidicola (földimogyorón)
 H.: Venturia inaequalis (almán)

A vizsgált hatóanyagok a növények növekedését egyéb módon is befolyásolták, amit szintén feltüntettünk a III. táblázatban. A vonatkozó betűjelzések jelentése a következő:

5

- G = mélyül a levelek zöld színe
 A = csúcs hatás
 T = bokrosodás serkentése
 H = halványul a levelek zöld színe

II. táblázat

A vegyület sorszáma	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
1.	4	4	—	0	—	4	4	4
2.	4	4	—	0	—	2	4	4
3.	4	4	—	0	—	2	4	4
4.	4	4	3	2	—	1	4	4
5.	4	4	2	0	—	0	4	4
5. (E-izomer)	4	4	3	0	—	—	4	4
* 6.	4	4	3	0	—	0	4	4
9.	0	3	0	—	—	—	3	4
10.	4	3	2	—	—	—	3	4
11.	0	3	0	—	—	—	0	0
12.	4	3	3	—	—	—	3	4

* A növényt Botrytis cinerea vitis-szel fertőztük meg.

19. példa

A növényi növekedést szabályozó hatás vizsgálata

A kísérletekhez a hatóanyagok emulgeálható koncentrátumait használtuk fel, amelyeket felvitel előtt vízzel a III. táblázatban megadott koncentrációra hígítottunk. A növényeket 7,6 cm átmérőjű cserepekben, tőzegkomposztban termesztettük, és a kétleveles fejlődési állapot elérésekor a növényeket a vizsgálandó hatóanyagot tartalmazó permettlével permetezzük be. A növényi növekedést szabályozó hatást 12 nappal a kezelés után értékeltük. A növekedésgátlást 0-tól 3-ig terjedő számskálával jellemeztük, ahol az egyes szám adatok jelentése a következő:

- 1 = 0–30 %-os növekedésgátlás
 2 = 31–75 %-os növekedésgátlás
 3 = 75 %-os növekedésgátlás

35

Az eredményeket a III. táblázatban közöljük. Ahol a táblázat nem tartalmaz számszerű eredményt, ez azt jelenti, hogy az adott vegyület növekedésgátló hatást lényegében nem fejt ki.

40

A vizsgálatokat a következő növényeken végeztük:

45

- SY : Glycine max
 CT : Gossypium hirsutum
 SB : Beta vulgaris
 AT : Agrostis tenuis
 CC : Cynosurus cristatus
 DA : Dactylis glomerata
 WW : Triticum aestivum
 BR : Hordeum vulgare
 MZ : Zea mays
 LT : Lactuca sativa
 TO : Lycopersicon esculentum

55

III. táblázat

A vegyület sorszáma	Az értékelés napja	Felvitt hatóanyag-mennyiség, ppm	Vizsgált növények										
			SY	CT	SB	AT	CC	DA	WW	BR	MZ	LT	TO
1.	19.	4000	1G	I	-	1G	1G	1G	1G	1G	-	1H	-
2.	-	-	1SF										
3.	15.	4000	1G	3GA	3G	I	I	I	T	-	3G	3GH	I
4.	-	-	1SF										
5.	12.	-	I	2GA	2G	I	-	-	T	1T	I	3G	2G
6.	-	-	1SF										

A növény levelei felegyenesedtek.

Szabadalmi igénypontok

1. Fungicid és növényi növekedést szabályozó kompozíciók, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként $7,5 \times 10^{-3}$ – 50 tömeg% (I) általános képletű triazolszármazékokat vagy azok sztereoizomerjeit tartalmazza – a képletben:

R egy vagy több halogénatommal adott esetben szubsztituált fenilcsoportot vagy 1–6 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot jelent;

Z (a) vagy (b) általános képletű csoportot jelent, amelyekben

R³, R⁴ és R⁵ egymástól függetlenül hidrogénatomot, halogénatomot vagy 1–6 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot jelent; és n értéke 1 vagy 2;

azzal a feltétellel, hogy ha R fenil-, halogén-fenil- vagy elágazó láncú alkilcsoportot jelent, n értéke 1 és Z (b) általános képletű csoportot képvisel, R⁴ jelentése csak hidrogénatomtól és jódatomtól eltérő lehet – szilárd vagy folyékony hordozó- vagy hígítóanyagokkal – előnyösen porcelánfölddel, talkummal, szilícium-dioxiddal, etilén-dikloriddal, alkil-benzolokkal – és adott esetben anionos, kationos vagy nemionos felületaktív anyagokkal – előnyösen kalcium-dodecil-benzol-szulfáttal, nonil-fenol etilén-oxiddal képezett kondenzátumával, nátrium-szulfát és formaldehid nátrium-naftalin-szulfonáttal képezett kondenzátuma elegyével, nonil-fenol naftalin-oxiddal képezett kondenzátumával, dioktil-nátrium-szulfoszukcináttal vagy nátrium-alkil-naftalin-szulfonátokkal – együtt.

(Elsőbbsége: 1982. 06. 14.)

2. Az 1. igénypont szerinti kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan triazolszármazékokat tartalmaznak, amelyeknek (I) általános képletében R³, R⁴ és R⁵ hidrogénatomot vagy 1–6 szénatomos alkilcsoportot jelent.

(Elsőbbsége: 1982. 06. 14.)

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan triazolszármazékokat tartalmaznak, amelyeknek (I) általános képletében R fenil-, 2,4-diklór-fenil-, 4-klór-fenil-, 2,4-difluór-fenil- vagy terc-butil-csoportot jelent.

(Elsőbbsége: 1982. 06. 14.)

4. Az 1. igénypont szerinti kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 4-hidroxi-4-(2,4-diklór-fenil)-5-(1,2,4-triazol-1-il)-pentént tartalmaz.

(Elsőbbsége: 1982. 06. 14.)

5. Az 1. igénypont szerinti kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 1,2-dibrom-4-hidroxi-4-(2,4-diklór-fenil)-5-(1,2,4-triazol-1-il)-pentént vagy 1,2-diklór-4-hidroxi-4-(2,4-diklór-fenil)-5-(1,2,4-triazol-1-il)-pentént tartalmaznak.

(Elsőbbsége: 1983. 01. 21.)

6. Eljárás (I) általános képletű triazolszármazékok vagy sztereoizomerjeik előállítására – a képletben

R egy vagy több halogénatommal adott esetben szubsztituált fenilcsoportot vagy 1–6 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot jelent;

Z (a) vagy (b) általános képletű csoportot jelent, amelyekben

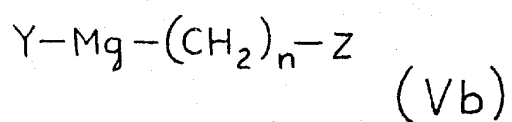
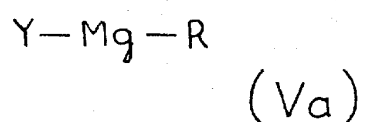
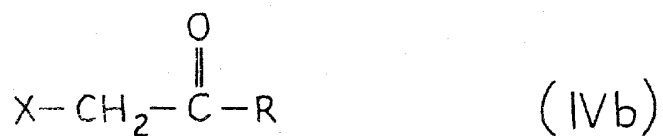
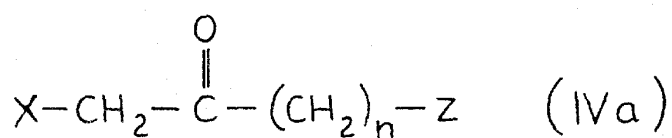
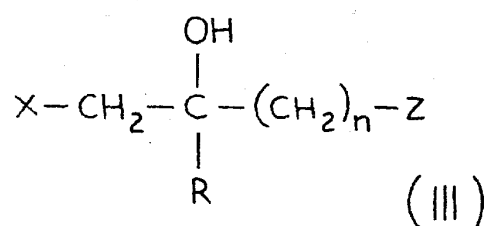
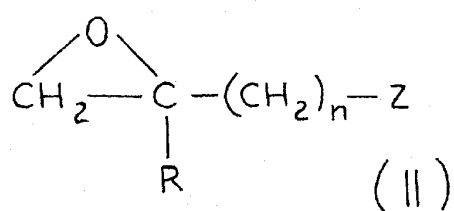
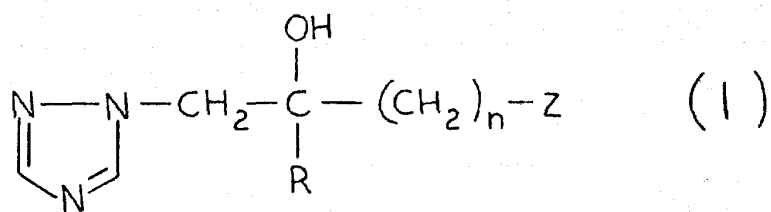
R³, R⁴ és R⁵ egymástól függetlenül hidrogénatomot, halogénatomot vagy 1–6 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoportot jelent; és n értéke 1 vagy 2;

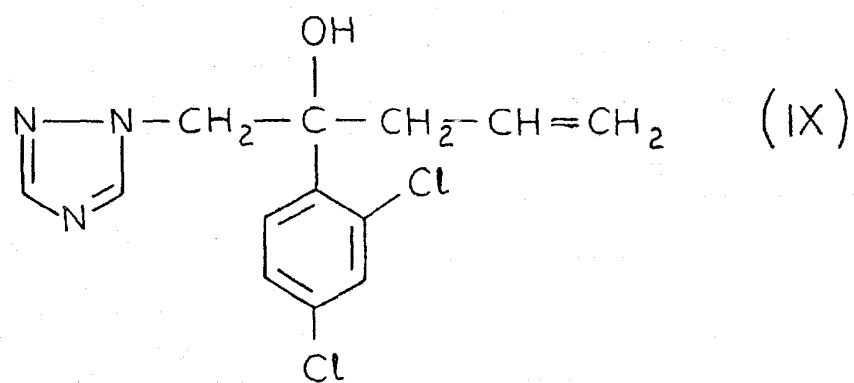
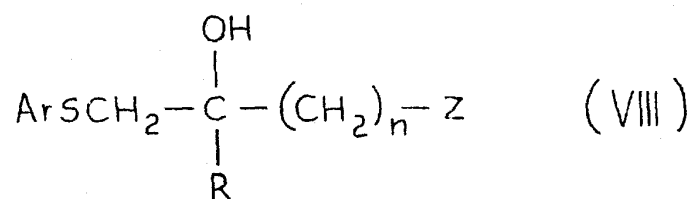
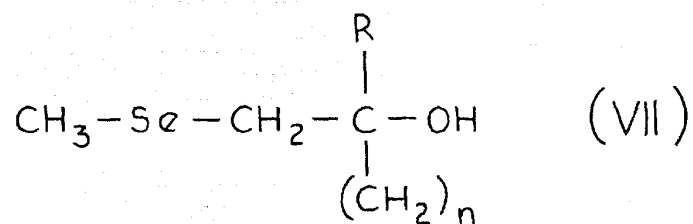
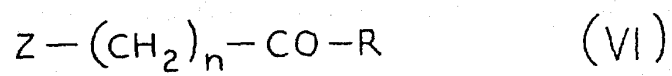
azzal a feltétellel, hogy ha R fenil-, halogén-fenil- vagy elágazó láncú alkilcsoportot jelent, n értéke 1 és Z (b) általános képletű csoportot képvisel, R⁴ jelentése csak hidrogénatomtól vagy jódatomtól eltérő lehet –, *azzal jellemezve*, hogy (II) vagy (III) általános képletű vegyületeket – a képletben R, n és Z jelentése a tárgyi kör szerinti – oldószeres közegben 1,2,4-triazollal savmegkötő szer jelenlétében vagy 1,2,4-triazol-alkálifém-sóval reagáltatunk.

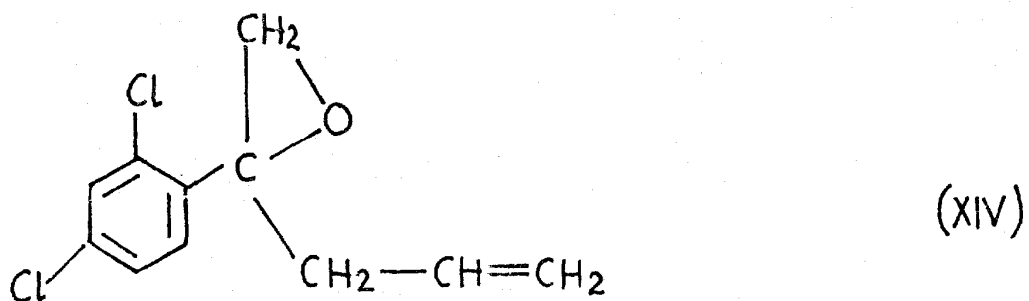
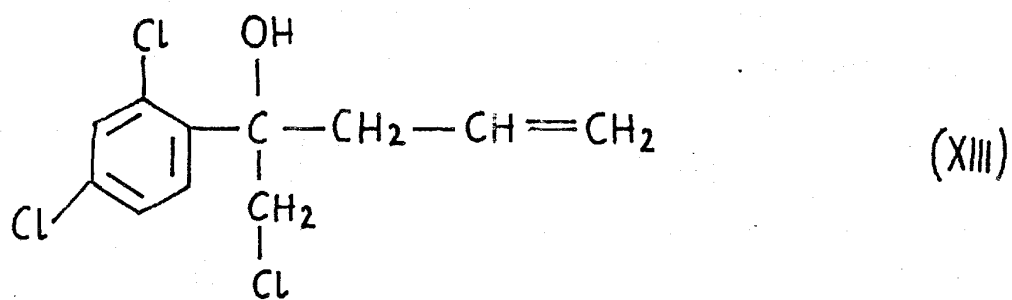
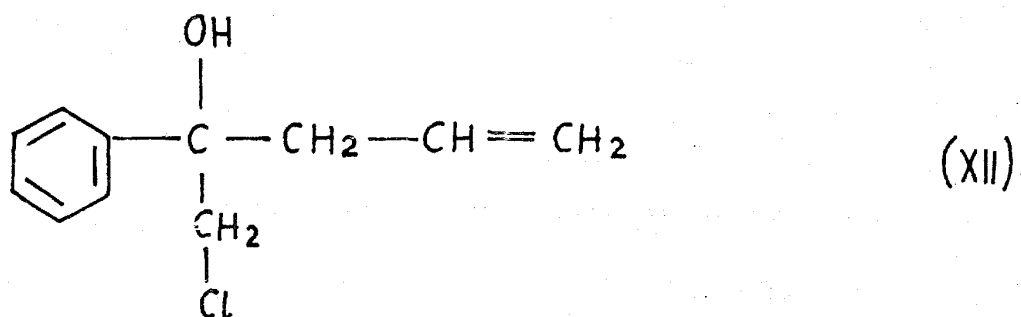
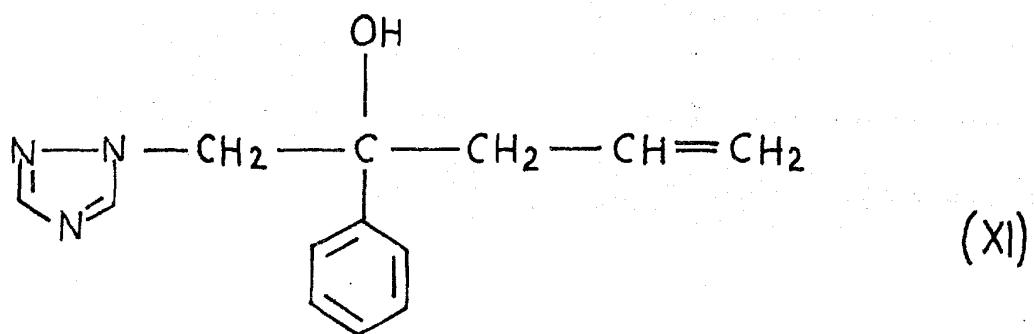
(Elsőbbsége: 1982. 06. 14.)

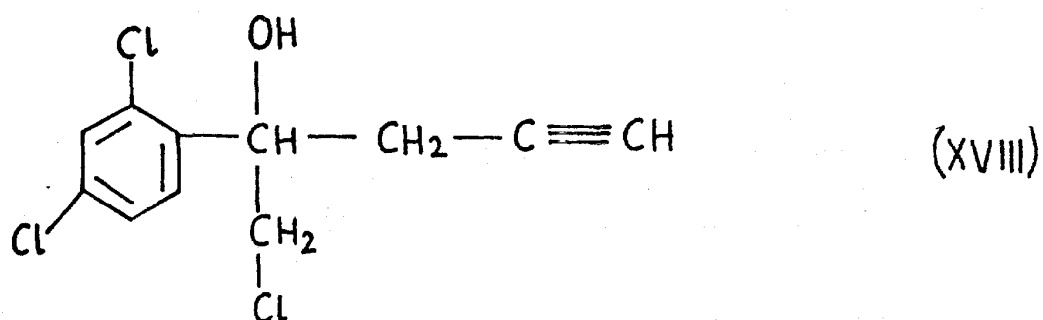
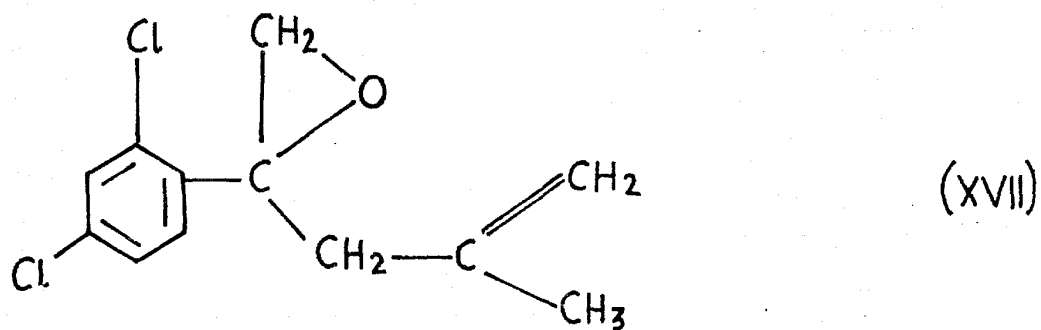
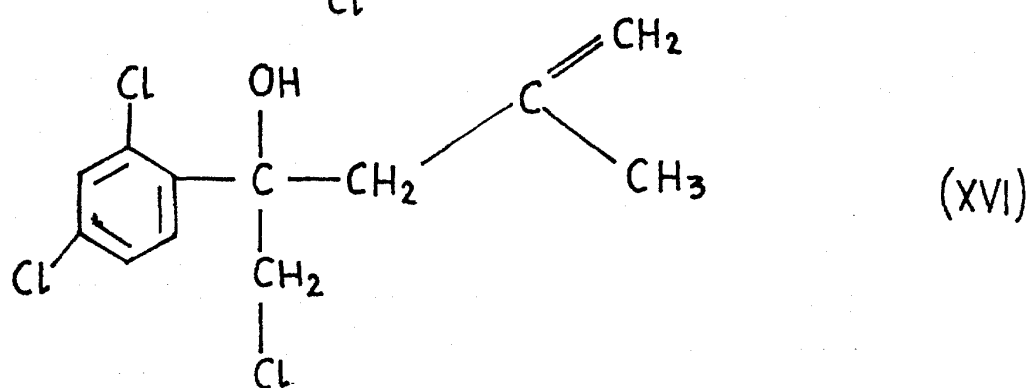
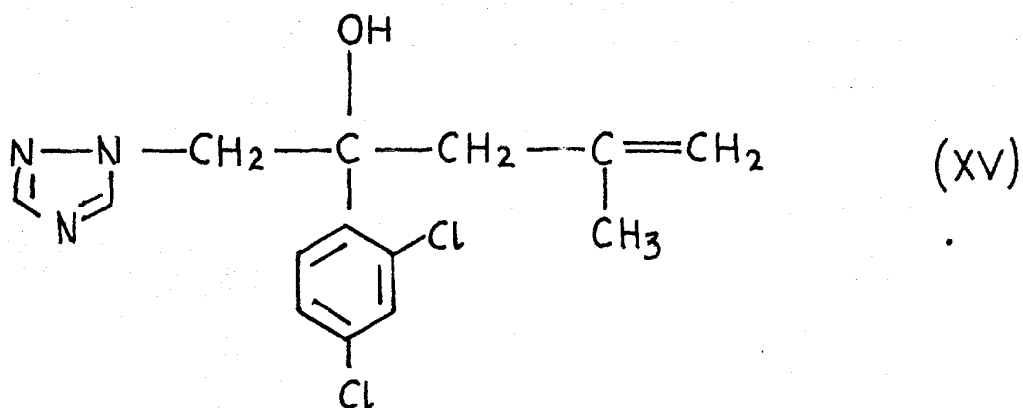
6 db ábra

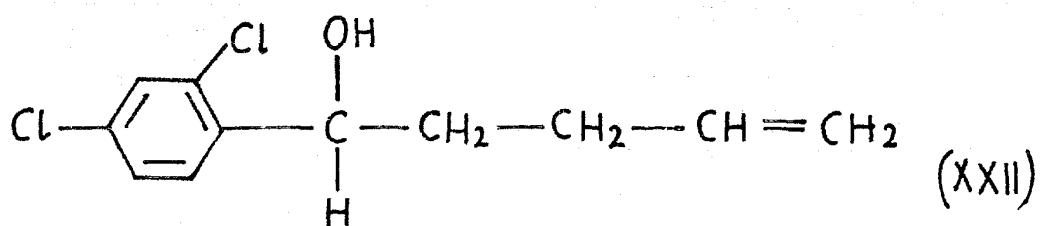
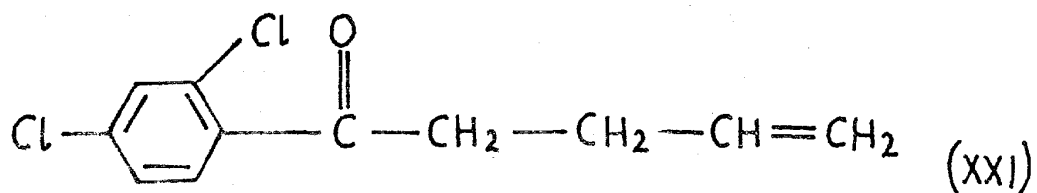
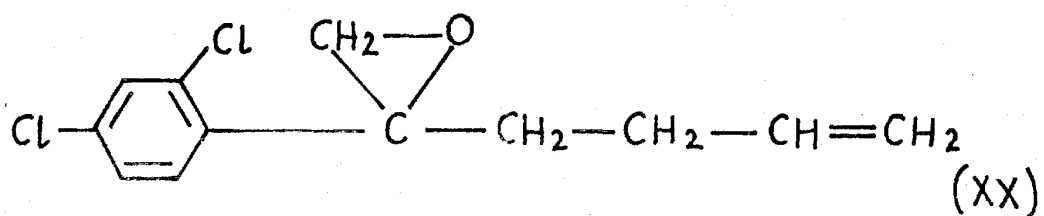
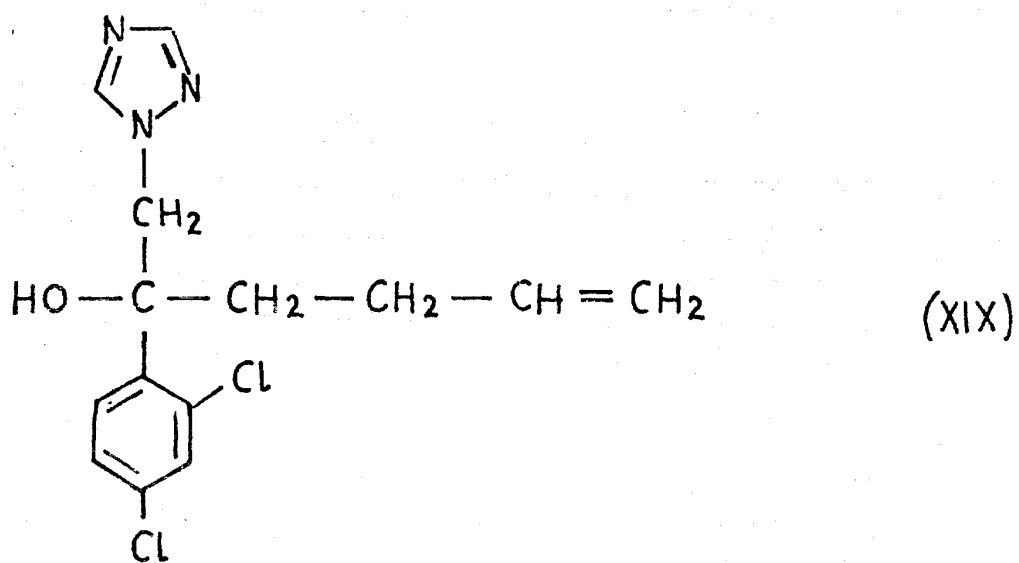
NSZO₄: A 01 N 43/64;
C 07 D 249/08



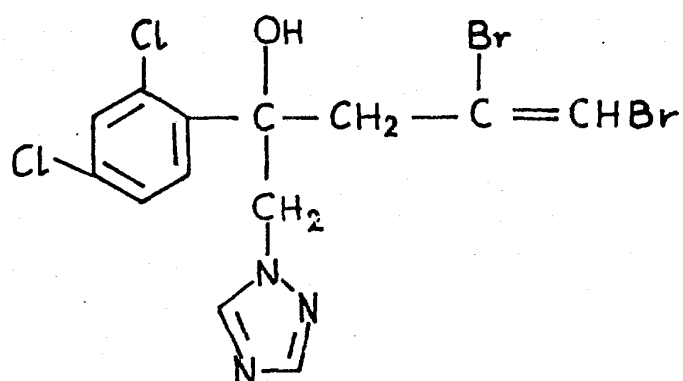




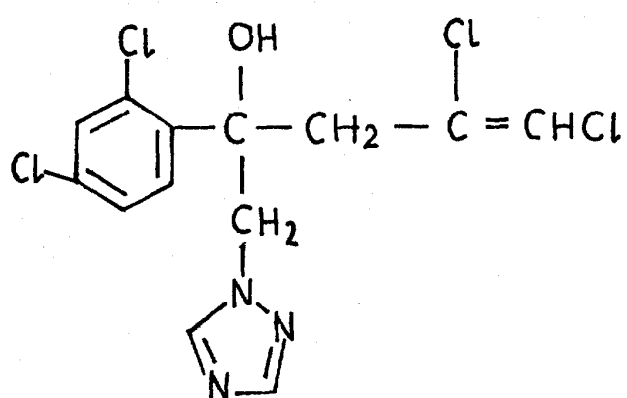




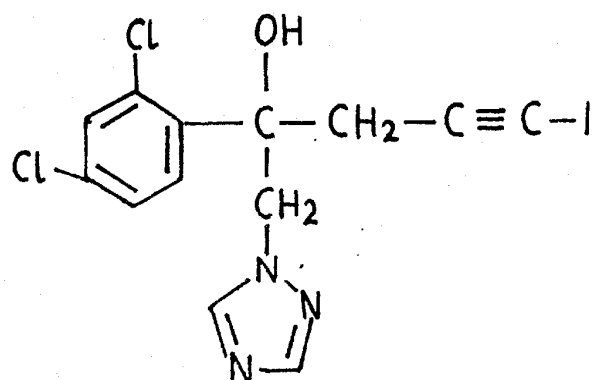
NSZO₄: A 01 N 43/64;
C 07 D 249/08



(XXIII)



(XXIV)



(XXV)

