

1987-93

KÖZZÉTÉTELI A
PÉLDÁNY



PIPERIDIN-SZÁRMAZÉKOK, HATÓANYAGKÉNT EZEKET A VEGYÜLETEKET TARTAL-
MAZÓ FUNGICID KÉSZÍTMÉNYEK, VALAMINT ELJÁRÁS A HATÓANYAGOK ELŐÁLLÍ-
TÁSÁRA ÉS ALKALMAZÁSUKRA
SHELL Internationale Research Maatschappij B.V., Hága,

65119

HOLLANDIA

A nemzetközi bejelentés napja: 1992. 01. 08.

Elsőbbsége: 1991. 01. 10. (9100505.8)

NAGY-BRITANNIA

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP92/00040

A nemzetközi közzététel száma: WO 92/12130

K I V O N A T

A találmány ^{szerinti vegyületek} tárgya ~~fungicid készítmény, mely ható-~~
~~anyagként 0,1-95 tömeg%-ban (I) általános képletű hatóanya-~~
~~got vagy savaddíciós sóját - ahol~~

R jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, ciklo-
alkil-, aril- vagy heterociklusos csoport,

R¹ jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, alke-
nil-, alkinil-, cikloalkil-, aril- vagy heterociklu-
sos csoport,

m értéke 0-3 közötti egész szám és

R² és R³ egymástól függetlenül lehet hidrogénatom, al-
kil- vagy fenilcsoport, azzal a megkötéssel, hogy R
~~nem~~ ^{lése} jelent 4-terc-butil-fenilcsoport ^{elér} ~~et~~ ^{elér}.

~~tartalmaz hordozóval összekeverve.~~

~~A találmány kiterjed az (I) általános képletű vegyü-~~
~~letek előállítására is.~~

1987-93

KÖZZÉTÉTELI A
PÉLDÁNY

008

Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

B u d a p e s t

65119

NSZC5:

C O F D 211/14
C O F D 211/18
C O F D 401/06
C O F D 417/06
A O I N 43/40

PIPERIDIN-SZÁRMAZÉKOK, HATÓANYAGKÉNT EZEKET A VEGYÜLETEKET
TARTALMAZÓ FUNGICID KÉSZÍTMÉNYEK, VALAMINT ELJÁRÁS A HATÓANYA-
GOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA ÉS ALKALMAZÁSUKRA
SHELL Internationale Research Maatschappij B.V., Hága,

HOLLANDIA

Feltalálók:

CARTER Paul Andrew, Ingelheim,

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

TAPP Steven James, Faversham, Kent,

DANIELS Nicholas John, Sittingbourne, Kent,

NAGY-BRITANNIA

A nemzetközi bejelentés napja: 1992. 01. 08.

Elsőbbsége: 1991. 01. 10. (9100505.8)

NAGY-BRITANNIA

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP92/00040

A nemzetközi közzététel száma: WO 92/12130

A találmány tárgya bizonyos piperidin-származékok, eljárás a vegyületek előállítására és a vegyületeket tartalmazó készítmények, valamint fungicidként történő alkalmazásuk.

A 3614907 számú német szabadalmi bejelentésben A általános képletű vegyületeket írnak le, ahol A jelentése 1-20 szénatomos alkil-, 2-20 szénatomos alkoxi-alkil-, 2-20 szénatomos hidroxil-alkil-, 3-12 szénatomos cikloalkil-, 4-20 szénatomos alkil-cikloalkil-, 4-20 szénatomos cikloalkil-alkilcsoport, aril-, halogén-aril-, 7-20 szénatomos aralkil-, 7-20 szénatomos halogén-aralkil- vagy 7-20 szénatomos ariloxi-alkilcsoport, m értéke 1 vagy 2 és n értéke 0 vagy 1. Néhány a vegyületek közül bizonyos fitopatogén gombák ellen jobb hatást mutat, mint a Fenpropimorph. Azok a vegyületek, ahol m a képletben 2 értékű, azaz az 1-4 helyzetben szubsztituált piperidin-származékok és ahol n értéke 0, különösen előnyösek.

Azt találtuk, hogy bizonyos más piperidin-származékok, amelyek az 1-4 helyzetben szubsztituáltak, de 4-es helyzetben nem 4-tercier-butil-fenilcsoportot tartalmazó csoporttal vannak helyettesítve, igen hatásosak bizonyos fitopatogén gombák ellen.

A találmány szerint (I) általános képletű vegyületeket találtunk vagy ezek savaddíciós sóit, ahol

R jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, cikloalkil-, aril- vagy heterociklusos csoport,

R¹ jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil-, cikloalkil-, aril- vagy heterociklu-

sos csoport,

m értéke 0-3 közötti egész szám és

R² és R³ egymástól függetlenül lehet hidrogénatom, alkil- vagy fenilcsoport, azzal a megkötéssel, hogy R nem jelent 4-terc-butil-fenilcsoportot.

Ha a találmány szerinti vegyületek alkil-, alkenil- vagy alkinil-szubsztituenszt tartalmaznak, akkor ezek lehetnek egyenes vagy elágazó láncúak és legfeljebb 12, előnyösen legfeljebb 8, különösen legfeljebb 6 szénatomosak. A cikloalkilcsoport 3-8, előnyösen 3-6 szénatomos. Az arilcsoport lehet bármilyen aromás szénhidrogén csoport, különösen fenil- vagy naftilcsoport. A heterociklusos csoport lehet telített vagy telítetlen gyűrűrendszer, amely legalább egy heteroatomot tartalmaz, különösen előnyös az 5- és 6-tagú gyűrű.

Ha a fenti szubsztituensek közül valamelyik adott esetben helyettesítve van, akkor ezek a szubsztituensek lehetnek a szokásosan alkalmazottak, melyek a peszticid vegyületek kifejlesztésénél és/vagy az ilyen vegyületek módosításánál befolyásolják a vegyületek szerkezetét, hatását, perzisztenciáját, behatolókéességét vagy más tulajdonságát. Ilyen szubsztituensek lehetnek például a halogénatomok, nitro-, ciano-, hidroxil-, alkil-, halogén-alkil-, alkoxi-, halogén-alkoxi-, amino-, alkil-amino-, dialkil-amino-, formil-, alkoxi-karbonil-, karboxil-, alkanoil-, alkil-tio-, alkil-szulfinil-, alkil-szulfonil-, karbamoil-, alkil-amino-, fenil-, halogén-fenil- vagy fenoxicsoportok. Ha ezen szubsztituensek egyike alkilcsoportot jelent vagy

alkil szubsztituenst tartalmaz, akkor ez egyenes vagy elágazó láncú lehet és legfeljebb 12, előnyösen legfeljebb 6, különösen legfeljebb 4 szénatomosak.

R jelentése előnyösen naftil- vagy fenilcsoport, melyek adott esetben egy vagy több szubsztituenssel, mégpedig halogénatommal, nitro-, ciano-, hidroxil-, 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos halogén-alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, 1-4 szénatomos halogén-alkoxi-, amino-, 1-4 szénatomos alkil-amino-, di-1-4 szénatomos alkil-amino-, formil-, 1-4 szénatomos alkoxi-karbonil-, karboxil- vagy fenilcsoporttal lehetnek helyettesítve.

Még előnyösebb, ha R naftilcsoport vagy fenilcsoport, melyek adott esetben halogénatommal, különösen fluor-, klór- vagy brómatommal lehetnek szubsztituálva, vagy nitro-, 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, amino- vagy fenilcsoporttal szubsztituáltak.

Előnyös, ha R^1 jelentése 1-12 szénatomos alkil-, 2-12 szénatomos alkenil-, 2-12 szénatomos alkinil-, 3-8 szénatomos cikloalkil-, naftil-, fenil-, piridil- vagy tiazolilcsoport, melyek mindegyike adott esetben egy vagy több alábbi csoporttal lehet szubsztituálva: halogénatom, nitro-, ciano-, hidroxil-, 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos halogén-alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, 1-4 szénatomos halogén-alkoxi-, amino-, 1-4 szénatomos alkil-amino-, di-1-4 szénatomos alkil-amino-, formil-, 1-4 szénatomos alkoxi-karbonil-, karboxil-, fenil-, halogén-fenil- vagy fenoxi-csoport.

Még előnyösebb, ha R^1 jelentése 1-8 szénatomos

alkil-, 2-8 szénatomos alkenil-, 2-8 szénatomos alkinil-, 3-6 szénatomos cikloalkil-, naftil-, fenil-, piridil- vagy tiazolilcsoport, melyek mindegyike adott esetben egy vagy több halogénatommal, különösen fluor-, klór- vagy brómatommal, nitro-, ciano-, 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos halogén-alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, 1-4 szénatomos alkoxi-karbonil-, fenil-, halogén-fenil- vagy fenoxicsoporttal lehet szubsztituálva.

Az előnyös, ha R^2 és R^3 közül mindegyik egymástól függetlenül hidrogénatom, 1-4 szénatomos alkil-, különösen metilcsoport vagy fenilcsoport.

Az (I) általános képletű vegyületek különösen előnyös alcsoportja, ahol R jelentése naftil-, fenil-, fluor-fenil-, klór-fenil-, bróm-fenil-, nitro-fenil-, metil-fenil-, metoxi-fenil-, amino-fenil- vagy bifenilcsoport, R^1 jelentése etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, heptil-, oktil-, fenoxi-etil-, propenil-, butenil-, pentenil-, hexenil-, fenil-propenil-, propinil-, butinil-, pentinil-, hexinil-, ciklohexil-, hidroxil-ciklohexil-, naftil-, fenil-, fluor-fenil-, klór-fenil-, diklór-fenil-, bróm-fenil-, nitro-fenil-, ciano-fenil-, metil-fenil-, butil-fenil-, trifluor-metil-fenil-, metoxi-fenil-, metoxi-karbonil-fenil-, bifenilil-, piridil- vagy klór-fenil-tiazolilcsoport; R^2 jelentése hidrogénatom, metil- vagy fenilcsoport és R^3 hidrogénatom.

Az (I) általános képletű vegyületek számos savval savaddíciós sók képezhetnek. Különösen előnyösek azonban például a szacharinnal, alifás és karbonsavakkal, például

ecetsavval, laurinsavval, benzoesavval, oxálsavval, tejsavval és mandulasavval, alifás és aromás szulfonsavval, például dodecil-benzol-szulfonsavval és ásványi savakkal, különösen foszfonsavval és sósavval képezett sók.

Az (I) általános képletű vegyületek közül néhány vegyület különböző geometriai izomerek és diasztereomerek formájában fordul elő. A találmány mind az izomerekre, mind az izomerek elegyeire is kiterjed.

A jelen találmány szerint az (I) általános képletű vegyületeket vagy savaddíciós sóit úgy állítjuk elő, hogy egy (II) általános képletű vegyületet, ahol R jelentése a fenti, vagy savaddíciós sóját (III) általános képletű vegyülettel, ahol m, R¹, R² és R³ jelentése a fenti és X jelentése kilépőcsoport, reagáltatunk és kívánt esetben az így kapott (I) általános képletű vegyületeket megfelelő savval kezelve savaddíciós sót képezünk.

A kilépőcsoport előnyösen halogén-, különösen bróm-atom vagy szulfonát-, például metil-szulfonát- vagy toluol-szulfonátcsoporthoz tartozhat.

A találmány szerinti eljárást előnyösen oldószer jelenlétében hajtjuk végre, oldószerként használhatunk étereket, különösen tetrahidrofuránt és dimetil-formamidot. A reakciót előnyösen 0-160 °C-on, még előnyösebben 20-120 °C-on hajtjuk végre. Előnyös, ha a reakciót bázis, például kálium-karbonát jelenlétében hajtjuk végre.

Azokat a (II) általános képletű vegyületeket, ahol R jelentése heterociklusos csoport, naftilcsoport vagy adott esetben klóratommal vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport-

tal szubsztituált fenilcsoport, előállíthatjuk úgy, hogy egy (IV) általános képletű vegyületet hidrogénezőszerrel, például hidrogénnel reagáltatunk palládium-csontszén katalizátor jelenlétében.

Az ettől eltérő (II) általános képletű vegyületeket, ahol R jelentése nitro-fenilcsoport, előállíthatjuk R helyén amino-fenilcsoportot tartalmazó (II) általános képletű vegyületekből Sandmeyer reakcióval. Például az R helyén amino-fenilcsoportot tartalmazó (II) általános képletű vegyületet nátrium-nitrittel reagáltathatjuk ásványi sav, például sósav, hidrogén-bromid vagy tetrafluor-bórsav jelenlétében vizes oldatban és így a kapott diazóniumsót a megfelelő réz(I)-sóval reagáltatjuk, például réz(I)-fluoriddal, réz(I)-bromiddal, réz(I)-cianiddal és egy (II) általános képletű vegyületet kapunk, ahol R jelentése fluor-fenil-, bróm-fenil-, ciano-fenil- stb. csoport. Más (II) általános képletű vegyületeket képezhetünk, ha a (II) általános képletű vegyületben lévő ciano-fenilcsoportot ismert módon átalakítjuk.

Az R helyén amino-fenilcsoportot tartalmazó (II) általános képletű vegyületeket előállíthatjuk úgy is, hogy az R helyén nitro-fenilcsoportot tartalmazó (II) általános képletű vegyületet megfelelő redukálószerrel, például hidrogénnel kezeljük palládium-csontszén katalizátor jelenlétében.

Az R helyén nitro-fenilcsoportot tartalmazó (II) általános képletű vegyületeket előállíthatjuk úgy, hogy egy R helyén fenilcsoportot tartalmazó (II) általános képletű ve-

gyületet koncentrált salétromsav és koncentrált kénsav elegyével kezelünk.

Az R helyén fenilcsoportot tartalmazó (II) általános képletű vegyületek ismert vegyületek és a fent leírt módon (IV) általános képletű vegyületek hidrogénezésével állíthatók elő.

A (IV) általános képletű vegyületeket a JP 9053793 számú szabadalmi leírásban leírt módon állíthatjuk elő.

Egy másik módszer szerint a (II) általános képletű vegyületek előállíthatók úgy, hogy egy (V) általános képletű vegyületet, ahol R jelentése a fenti, megfelelő redukálószerrel, például lítium-alumínium-hidriddel kezelünk.

Az (V) általános képletű vegyületeket előállíthatjuk úgy, hogy a megfelelő glutársavat ecetsav-anhidriddel és koncentrált ammónium-hidroxiddal kezeljük L. M. Rice, M. E. Freed, C. H. Grogan, J. Org. Chem., 29, (1964), 2637 irodalmi helyen leírt módszerrel.

A megfelelő glutársavat előállíthatjuk úgy, hogy ciklohexanont bázissal, például nátrium-hidroxiddal kezelünk és a ciklohexanont pedig úgy állítjuk elő, hogy egy (VI) általános képletű vegyületet, ahol R jelentése a fenti, etil-aceto-acetáttal és piperidinnel kezelünk W. T. Smith és P. G. Kort, J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950), 1877 (NB) irodalmi helyen leírt módszerrel. Az utóbbi irodalomban a termék szerkezeti képlete nem helyes, mert a fent leírt ciklohexanon keletkezik evvel a módszerrel, nem pedig az ott szereplő etil-benzál-bisz-aceto-acetátok.

A (III) és (VI) általános képletű vegyületek ismer-

tek és ismert módszerek analógiájára állíthatók elő.

Az (I) általános képletű vegyületek fungicid hatással rendelkeznek, a találmány tehát kiterjed a hatóanyagot, hordozót tartalmazó fungicid készítményekre, ahol a hatóanyag lehet az (I) általános képletű vegyület vagy savaddíciós sója vagy fémsó komplexe formájában. Az ilyen készítmények előállítására úgy történik, hogy egy (I) általános képletű vegyületet, savaddíciós sóját vagy fémsó komplexét legalább egy hordozóval összekeverjük. Ezek a készítmények egy vegyületet vagy több (I) általános képletű vegyület elegyét is tartalmazhatják. A különböző izomerek vagy izomerelegyek különböző hatásszintet mutathatnak, vagy különböző hatásspektrummal rendelkezhetnek, és így a készítmények tartalmazhatják az egyedi izomereket vagy izomerelegyeket is.

A találmány szerinti készítmény előnyösen 0,5-95 tömeg% hatóanyagot tartalmaz.

Hordozóként alkalmazhatunk bármilyen anyagot, amellyel a hatóanyagot úgy formálhatjuk, hogy megkönnyítsük az alkalmazást a kezelendő felületre és ez a kezelendő felület lehet a növény, mag vagy a talaj, vagy hogy megkönnyítsük a tárolást, a szállítást vagy kezelhetőséget. A hordozó lehet szilárd vagy folyékony, beleértve a normál állapotban gáz halmazállapotú hordozókat is, amelyeket cseppfolyósítottunk és beleértjük valamennyi hordozót, amelyeket a fungicid készítmények formálásánál alkalmazhatunk.

Szilárd megfelelő hordozók közé tartoznak a természetes és szintetikus anyagok és szilikátok, például a ter-

mészetes szilícium-dioxidok, például diatómaföld, magnézium-szilikátok, például talkum, magnézium-alumínium-szilikátok, például kaolin, montmorillonit és csillám, kalcium-karbonát, kalcium-szulfát, szintetikus hidrált szilikon-oxidok és szintetikus kalcium- vagy alumínium-szilikátok, elemek, például szén és kén, természetes és szintetikus gyanták, például fumarongyanták, poli(vinil-klorid), sztirol-polimerek és kopolimerek, szilárd poliklór-fenolok, bitumen, viasz, például méhviasz, paraffinviasz és klórozott ásványi viaszok, szilárd trágyák, például szuperfoszfátok.

Megfelelő folyékony hordozók közé tartoznak a víz, alkoholok, például izopropanol és glikolok, ketonok, például aceton, metil-etil-keton, metil-izobutil-keton és ciklohexanon, éterek, aromás vagy aralifás szénhidrogének, például benzol, toluol, xilol, petróleumfrakciók, például kerozin és könnyű ásványi olajok, klórozott szénhidrogének, például széntetraklorid, perklór-etilén és triklór-etán.

Különböző folyadékok elegyeit is használhatjuk.

A fungicid készítményeket gyakran koncentrált formában szállítjuk, majd ezt hígítjuk az alkalmazás előtt.

Ha kis mennyiségű felületaktív anyag is van a készítményben, ez megkönnyíti a hígítást. Legalább egy hordozó a készítményben felületaktív anyag, a készítmény tehát legalább két hordozót tartalmazhat, amely közül legalább az egyik felületaktív anyag.

A felületaktív anyag lehet például emulgeálószer, diszpergálószer vagy nedvesítőszer és lehet nemionos vagy ionos. Megfelelő felületaktív szerekként említhetjük a po-

liakrilsavak nátrium- vagy kalciumsóit és a ligninszulfon-savak nátrium- vagy kalciumsóit, valamint legalább 12 szén-atomot tartalmazó zsírsavak vagy alifás aminok vagy amidok és etilén-oxid és/vagy propilén-oxid kondenzációs termékeit; glicerín, szorbitán, szacharóz vagy pentaeritritol zsírsavésztereit, valamint az utóbbiak etilén-oxiddal és/vagy propilén-oxiddal képzett kondenzátumait és zsír-alkohol vagy alkil-fenolok, például paraoktil-fenol vagy paraoktil-krezol etilén-oxiddal és/vagy propilén-oxiddal képzett kondenzációs termékeit, ezen kondenzációs termékek szulfátjait vagy szulfonátjait, legalább 10 szénatomos szulfonsavészterek vagy kénsav alkálifém- vagy alkáliföldfém-sóit, előnyösen nátriumsóit, például nátrium-lauril-szulfátot, nátrium-szekunder-alkilszulfátokat, szulfonált ricinusolaj nátriumsóit és alkil-aril-szulfonátok nátriumsóit, például dodecil-benzil-szulfonátot és etilén-oxid polimerjeit és propilén-oxid és etilén-oxid kopolimerjeit.

A találmány szerinti készítményeket formálhatjuk nedvesíthető porok, granulátumok, oldatok, emulgeálható koncentrátumok, emulziók, szuszpenziós koncentrátumok és aeroszolok formájában. A nedvesíthető porok rendszerint 25, 50 vagy 75 tömeg% hatóanyagot és rendszerint szilárd inert hordozót, 3-10 tömeg% diszpergálószeret és szükség esetén 0-10 tömeg% stabilizálószeret és/vagy egyéb adalékot, például penetrálószeret vagy ragasztószeret tartalmazhatnak. A porokat rendszerint porkoncentrátum formájában formáljuk, amelynek a nedvesíthető poréhoz hasonló az összetétele, csak nem tartalmaz diszpergálószeret és a szabad földön hí-

gítható további szilárd hordozóval, hogy így rendszerint 0,5-10 tömeg% hatóanyagot tartalmazó készítményt kapjunk. A granulátumokat rendszerint úgy állítjuk össze, hogy a részecskék 1,676-0,152 mm nagyságúak és agglomerációs vagy impregnáló technológiával állíthatók elő.

Általában a granulátumok 0,5-75 tömeg% hatóanyagot és 0-10 tömeg% segédanyagot, például stabilizálószer, lassú lebomlást elősegítő szer és kötőanyagot tartalmaznak. Az emulgeálható koncentrátumok rendszerint az oldószeren felül szükség esetén egy másik segédoldószert, 1-50 tömeg/térfogat% hatóanyagot, 2-20 tömeg/térfogat% emulgeálószer és 0-20 tömeg/térfogat% egyéb segédanyagot, például stabilizálószer, penetrálószer és korróziógátlót tartalmazhatnak. A szuszpenziós koncentrátumok rendszerint úgy készülnek, hogy tartalmaznak stabil, nem ülepedő, gördülékeny terméket és 10-75 tömeg% hatóanyagot, 0,5-15 tömeg% diszpergálószer, 0,1-10 tömeg% szuszpendálószer, például védő kolloidokat és tixotróp szereket, 0-10 tömeg% más segédanyagot, például habzásgátlót, korróziógátlót, stabilizálószer, penetrálószer és ragasztóanyagot és vizet vagy szerves oldószert, amelyben a hatóanyag gyakorlatilag nem oldódik, bizonyos szerves szilárd anyagot vagy szervetlen sókat, amelyek oldott állapotban lehetnek jelen a készítményben, hogy ezzel meggátolják az ülepedést vagy tartalmazhatnak fagyásgátlószer víz esetében.

A vizes diszperziókat és emulziókat például, amelyeket nedvesíthető porok vagy koncentrátumok vizes hígításával kapunk, szintén a találmányhoz tartozónak tekintünk. Az

emulziók lehetnek víz-az-olajban vagy olaj-a-vízben típusúak és sűrű majonéz-szerű konzisztenciájuk lehet.

A készítmények más hatóanyagokat is tartalmazhatnak, például más hatóanyagot, különösen inszekticideket, herbicideket vagy fungicideket.

Különösen érdekes a vegyületek védőhatásának meghosszabbítása szempontjából, ha olyan hordozót használunk, amely elősegíti a fungicid vegyületek lassú lebomlását a növény környezetében, amelyet védeni kívánunk. Ilyen lassú lebomlású készítményeket például a talajba helyezhetünk a szőlő gyökerének közelébe, vagy egy olyan ragasztó-komponenst is tartalmazhat a készítmény, amelynek segítségével például a szőlő száránál alkalmazhatjuk a készítményt.

A találmány szerinti készítményeket felhasználhatjuk a haszonnövények gombaölő szereként. Ilyen haszonnövények lehetnek a szőlő, szemestakarmányok, például a búza, árpa, továbbá rizs, széles bab és paradicsom. A védelem időtartama rendszerint a választott vegyülettől és számos külső faktortól függ, ilyenek a klíma, melynek hatása rendszerint változik a megfelelő készítmény alkalmazásával.

Bizonyos (II) általános képletű vegyületek szintén mutatnak fungicid hatást, itt például az R helyén fenil- vagy 4-bróm-fenilcsoportot tartalmazó (II) általános képletű vegyületek *Plasmopara viticola* ellen szőlőben mutat jó hatást.

A találmány további részleteit a következő példákkal szemléltetjük.

1. példaN-benzil-4-(4-klór-fenil)-piperidin előállítása

(R^4 = klór-fenilcsoport, R^1 = fenilcsoport, $m = 1$,
 $R^2 = R^3$ = hidrogénatom)

(i) 4-(4-klór-fenil)-piperidin előállítása

10 g, 52 mmól 4-(4-klór-fenil)-1,2,5,6-tetrahidropi-
ridin 200 ml etil-acetátos, 5 %-os palládium csontszént
tartalmazó oldatát kb. 3 atm nyomáson a hidrogénfelvétel
megszűnéséig hidrogénezzük. Az elegyet Hyflo-n keresztül
(diatomaföld) leszűrjük és vákuumban bepárolva fehéres szí-
nű kívánt terméket kapunk 10 g mennyiségben 99 %-os terme-
léssel, op.: 143 °C. Lassú feloldású tömegspektroszkópia
szerint a tömeg/töltés arány a szülő molekula ionban $M^+ =$
195/197.

Analízis:

Számított: C % = 67,5, H % = 7,2, N % = 7,2,

Talált: C % = 66,5, H % = 8,2, N % = 6,9.

(ii) N-benzil-4-(4-klór-fenil)-piperidin előállítása

2 g, 10,2 mmol (i) szerinti 4-(4-klór-fenil)-piperi-
din és 1,22 ml, 10,2 mmól benzil-bromid, valamint 4,26 g,
30,6 mmol kálium-karbonát 100 ml tetrahidrofuránnal készí-
tett elegyét 2 napig melegítjük visszafolyató hűtő alatt.
Az elegyet lehűtjük, vákuumban bepároljuk és 100 ml etil-
-acetát adunk hozzá. Ezt kétszer 100 ml telített sóoldattal
mossuk, a szerves fázist magnézium-szulfáttal szárítjuk, az
oldószert lepároljuk, majd szilikagélen gyorskromatografál-
juk, etil-acetátot használunk eluálószerként. 2,21 g, 76 %
N-benzil-4-(4-klór-fenil)-piperidint kapunk sárga olaj for-

májában, $M^+ = 285/287$.

Analízis:

Számított: C % = 75,6, H % = 7,1, N % = 4,9,

Talált: C % = 82,9, H % = 8,0, N % = 5,2.

2. példa

N-benzil-4-(4-bróm-fenil)-piperidin előállítása

(R^4 = bróm-fenilcsoport, R^1 = fenilcsoport, $m = 1$,

$R^2 = R^3$ = hidrogénatom)

(i) 4-(4-nitro-fenil)-piperidin előállítása

22 g, 0,14 mol 4-fenil-piperidint feloldunk 44 g koncentrált kénsavban és hozzácsepegtetünk 12 ml koncentrált salétromsavat úgy, hogy a hőmérséklet 5 °C fölé ne emelkedjék. A reakcióelegyet ezután lassan szobahőmérsékletre melegítjük és egész éjjel keverjük. Az elegyet vízbe öntjük és 2N vizes kálium-hidroxiddal meglúgosítjuk. Háromszor 150 ml éterrel extrahálva az egyesített szerves extraktumokat nátrium-szulfáttal szárítjuk és vákuumban bepároljuk. Dietil-éterből átkristályosítva a kívánt terméket sárga kristályok formájában kapjuk 11,4 g mennyiségben 40 %-os termeléssel. Op.: 90-92 °C.

Analízis:

Számított: C % = 64,1, H % = 6,8, N % = 13,6,

Talált: C % = 63,4, H % = 6,8, N % = 13,7.

(ii) 4-(4-amino-fenil)-piperidin előállítása

29,3 g, 0,144 mol 4-(4-nitro-fenil)-piperidint, melyet az (i) szerint állítunk elő, feloldjuk 150 ml etil-acetátban és 3 atm nyomáson 5 g Raney-nikkelen hidrogénezük, amíg a hidrogénfelvétel meg nem szűnik. Lepárolva

barna olajat kapunk, melyet éterből kristályosítunk és így 18,5 g világossárga kristályok formájában kapjuk a kívánt terméket 77 %-os termeléssel, op.: 85-87 °C.

Analízis:

Számított: C % = 75,0, H % = 9,2, N % = 15,9,

Talált: C % = 73,3, H % = 8,9, N % = 15,6.

(iii) 4-(4-bróm-fenil)-piperidin előállítása

4,4 g, 25 mmol 4-(4-amino-fenil)-piperidin, melyet a (ii) szerint állítunk elő, feloldunk 8 ml 50 tömeg/térfogat%-os hidrogén-bromidban 0 °C-on. 0,46 g nátrium-nitrit 5 ml vízzel készített oldatát csepegtetjük hozzá 10 perc alatt. További 30 perc múlva az elegyet lassan 1,13 g, 7,9 mmol réz(I)-bromid 8 ml 50 %-os hidrogén-bromiddal készített oldatába öntjük. A reakcióelegyet hagyjuk lassan szobahőmérsékletre melegedni, miközben keverjük és 40 °C-on 1 órán át melegítjük. A reakcióelegyet ezután lehűtjük és vízes ammónia-oldatba öntjük, háromszor 20 ml kloroformmal extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat magnézium-szulfáttal szárítjuk, bepároljuk és 4 g 66 % kívánt terméket kapunk barna olaj formájában.

(iv) N-benzil-4-(4-bróm-fenil)-piperidin előállítása

1 g, 4,2 mmol (iii) szerint kapott nyers 4-(4-bróm-fenil)-piperidint, 0,72 g, 4,2 mmol benzil-bromidot és 0,75 g, 5,5 mmol kálium-karbonátot feloldunk 50 ml tetrahidrofuranban és visszafolyatós hűtő alatt keverés közben 4 órán át melegítjük. Ezután az elegyet lehűtjük, vízbe öntjük és háromszor 50 ml etil-acetáttal extraháljuk. Az egyesített szerves extraktumokat nátrium-szulfát fölött szárít-

juk és bepároljuk. Szilikagélen oszlopkromatografáljuk, eluálószerként 3 : 1 arányú toluol:etil-acetát elegyet használunk. 0,69 g, 53 % sárga olaj formájú N-benzil-4-(4-bróm-fenil)-piperidint kapunk.

Analízis:

Számított: C % = 65,5, H % = 6,1, N % = 4,2,

Talált: C % = 65,2, H % = 6,1, N % = 4,6.

3. példa

N-benzil-4-(4'-fenil)-fenil-piperidin előállítása

(R⁴ = bifenililcsoport, R¹ = fenilcsoport, m = 1,
R² = R³ = hidrogénatom)

(i) 2,4-di(etoxi-karbonil)-5-hidroxi-5-metil-3-(4'-fenil)-fenil-ciklohexanon előállítása

40 g, 0,22 mol 4-fenil-benzaldehyd, 57,3 g, 0,44 mol etil-acetoacetát és 4,4 g piperidin 10 ml etanollal készített elegyét 24 órán át állni hagyjuk, a kapott csapadékot leszűrjük, etanolból átkristályosítjuk és fehér kristályos formájú terméket kapunk 72,8 g mennyiségben, amely 188-190 °C-on olvad.

Analízis:

Számított: C % = 69,9, N % = 6,8,

Talált: C % = 70,2, N % = 6,6.

(ii) 3-(4'-fenil)-fenil-glutársav előállítása

70 g, 0,165 mol (i) szerint kapott 2,4-di(etoxi-karbonil)-5-hidroxi-5-metil-3-(4'-fenil)-fenil-ciklohexanon 800 ml etanollal készített elegyét 970 g 50 tömeg%-os vizes nátrium-hidroxiddal keverjük visszafolyatós hűtő alatt 4 órán át, majd 500 ml vízbe öntjük. Az etanolt ledesztillál-

juk, a maradékot koncentrált sósavval megsavanyítjuk pH = 3-ra. 3 órán át 5 °C-on a csapadékot állni hagyjuk, majd leszűrjük és vízzel mossuk. Vákuumban szárítva 35 g 3-(4'-fenil)-fenil-glutársavat kapunk világosbarna kristályok formájában, melyeket vizes etanolból átkristályosítunk, op.: 205-207 °C.

Analízis:

Számított: C % = 71,8, N % = 5,7,

Talált: C % = 71,8, N % = 5,6.

(iii) 4-(4'-fenil)-fenil-piperidin-2,6-dion előállítása

30 g, 0,11 mol (ii) szerint kapott 3-(4'-fenil)-fenil-glutársavat 120 g ecetsavanhidriddel kezelünk visszafolyatós hűtő alatt, majd a maradék ecetsav-anhidridet ledesztilláljuk. A kapott szilárd anyagot ezután visszafolyatós hűtő alatt melegítjük 2 órán át 30 ml koncentrált vizes ammónium-hidroxiddal. Az ammónia feleslegét lepároljuk és a maradékot kloroform és telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát között kirázzuk. Magnézium-szulfát fölött szárítjuk, a szerves fázist vákuumban bepároljuk, a kapott visszamaradt szilárd anyagot etil-acetáttal eldörzsölve 14 g 4-(4'-fenil)-fenil-piperidin-2,6-diont kapunk cserszínű szilárd anyag formájában, amely 115-116 °C-on olvad.

Analízis:

Számított: C % = 77,0, H % = 5,7, N % = 5,3,

Talált: C % = 76,5, H % = 5,3, N % = 5,5.

(iv) 4-(4'-fenil)-fenil-piperidin előállítása

14,5 g, 0,055 mol (iii) szerint kapott 4-(4'-fenil)-fenil-piperidin-2,6-dion 100 ml tetrahidrofuránnal készí-

tett oldatát hozzácsepegtetjük 6,2 g, 0,16 mol lítium-alumínium-hidrid 300 ml tetrahidrofuránnal készített szuszpenziójához és közben az elegyet keverjük. Az elegyet ezután 20 órán át visszafolyató hűtő alatt melegítjük, majd lehűtjük és feldolgozzuk telített vizes nátrium-szulfáttal és a kicsapatott szilárd anyagokat Tonsil-on keresztül (diatomaföld) leszűrjük. Ezután etil-acetáttal jól átmossuk, vákuumban bepároljuk és diizopropil-éterrel eldörzsöljük. 7,9 g 4-(4'-fenil)-fenil-piperidint kapunk fehér, szilárd anyag formájában, op.: 106 °C.

Analízis:

Számított: C % = 86,0, H % = 8,1, N % = 5,9,

Talált: C % = 84,1, H % = 8,1, N % = 5,8.

(v) N-benzil-4-(4'-fenil)-fenil-piperidin előállítás

1,2 g, 5 mmol (iv) szerint kapott 4-(4'-fenil)-fenil-piperidin 0,86 g, 5 mmol benzil-bromid és 1,1 g, 8 mmol kálium-karbonát, valamint 50 ml tetrahidrofurán elegyét visszafolyató hűtő alatt 7 órán át melegítjük. Lehűtjük. vizet adunk hozzá és háromszor etil-acetáttal extraháljuk. Magnézium-szulfát fölött szárítjuk, vákuumban bepároljuk. gyorskromatografáljuk szilikagélen és eluálószerként petroléter és etil-acetát 4 : 1 arányú elegyét használjuk. 0,9 g N-benzil-4-(4'-fenil)-fenil-piperidint kapunk fehér, szilárd anyag formájában, amely 103 °C-on olvad.

Analízis:

Számított: C % = 88,0, H % = 7,7, N % = 4,3,

Talált: C % = 87,9, H % = 7,5, N % = 3,6.

4-87. példák

Az 1., 2. és 3. példákban leírt módszerhez hasonlóan további vegyületeket állítottunk elő az I. táblázat szerint. Ebben a táblázatban az (I) általános képletre hivatkozva definiáltuk a vegyületeket.

I. táblázat

A példa száma	R	R ¹	m	R ²	R ³	C	Analízis			M ⁺ talált	Op. (°C)
							H	N			
4.	fenil	4-klór-fenil	1	-H	-H	Szám.: 75,6 Talált: 75,3	7,1 7,2	4,9 5,0	261/263	66-67	
5.	fenil	fenil	1	-H	-H	Szám.: 86,0 Talált: 88,0	8,4 8,7	5,6 5,6	227	35	
6.	fenil	fenil	2	-H	-H	Szám.: 86,0 Talált: 86,0	8,7 8,8	5,3 5,8	241	66	
7.	fenil	n-C ₆ H ₁₃	0	-	-	Szám.: 83,2 Talált: 83,9	11,1 11,3	5,7 5,8	245		
8.	fenil	4-klór-fenil	2	-H	-H	Szám.: 76,1 Talált: 73,5	7,4 6,8	4,7 4,3	299/301	73	
9.	4-klór-fenil	n-C ₃ H ₇	3	-H	-H	Szám.: 73,0 Talált: 81,2	9,4 11,0	5,0 5,6	279/281		
10.	4-klór-fenil	fenil	2	-H	-H	Szám.: 76,1 Talált: 84,0	7,4 8,9	4,7 5,2	299/301	48	
11.	fenil	n-C ₄ H ₉	2	-H	-H	Szám.: 83,2 Talált: 83,9	11,1 11,3	5,7 5,8	245		
12.	4-klór-fenil	n-C ₅ H ₁₁	1	-H	-H	Szám.: 73,0 Talált: 81,2	9,4 11,0	5,0 5,6	279/281		

I. táblázat (folytatás)

A példa száma	R	R ¹	m	R ²	R ³	Analízis			Op. (°C)
						C	H	N	
13.	fenil	4-F fenil	1	H	H	Szám.: 80,3 Talált: 80,0	7,5 7,6	5,2 5,2	66-68
14.	fenil	4-NO ₂ -fenil	1	H	H	Szám.: 73,0 Talált: 72,5	6,8 6,8	9,5 9,4	103-105
15.	fenil	3-Cl fenil	1	H	H	Szám.: 75,6 Talált: 73,3	7,1 7,0	4,9 4,2	
16.	fenil	3-Cl fenil	1	H	H	Szám.: 75,6 Talált: 75,2	7,1 7,3	4,9 4,8	56-58
17.	fenil	4-Br fenil	1	H	H	Szám.: 65,5 Talált: 65,1	6,1 6,3	4,2 4,0	84-85
18.	fenil	2-(4-Cl-fenil)- -tiazol-4-il	1	H	H	Szám.: 68,4 Talált: 68,3	5,7 5,8	7,6 7,4	98-100
19.	4-NO ₂ fenil	4-Cl-fenil	1	H	H	Szám.: 64,98 Talált: 65,23	5,78 5,77	8,39 8,47	93-94
20.	fenil	fenil	1	fenil	H	Szám.: 87,42 Talált: 87,87	7,86 7,79	4,11 4,15	103-104
21.	4-NO ₂ fenil	fenil	1	H	H	Szám.: 73,0 Talált: 70,0	6,8 6,6	9,5 9,8	56-58
22.	fenil	4-terc-butil fenil	1	H	H				95-96

I. táblázat (folytatás)

A példa száma	R	R ¹	m	R ²	R ³	Analízis			Op. (°C)
						C	H	N	
23.	fenil	2,4-Cl ₂ fenil	1	H	H	Szám.: 67,39 Talált: 67,51	5,93 5,99	4,45 4,41	59-60
24.	4-NO ₂ fenil	ⁿ C ₆ H ₁₃	0	-	-	Szám.: 70,3 Talált: 67,1	9,0 8,7	9,7 9,5	
25.	fenil	4-bifenilil	1	H	H	Szám.: 88,03 Talált: 87,58	7,7 7,61	4,28 4,34	81-83
26.	4-NH ₂ fenil	fenil	1	H	H	Szám.: 81,16 Talált: 80,78	8,32 8,34	10,52 10,44	81-82
27.	fenil	4-CH ₃ O fenil	1	H	H	Szám.: 81,1 Talált: 80,61	8,24 8,15	4,98 4,87	56
28.	fenil	3-CF ₃ -fenil	1	H	H	Szám.: 71,5 Talált: 69,9	6,3 6,2	4,4 4,3	
29. (sza- charin só)	fenil	4-Cl-fenil	1	H	H	Szám.: 64,0 Talált: 62,8	5,4 5,5	6,0 5,7	575 folyósodik
30. (oxalát)	fenil	4-Cl-fenil	1	H	H	Szám.: 70,2 Talált: 68,6	6,4 6,5	4,2 4,2	230 bomlik
31. (HCl só)	fenil	4-Cl-fenil	1	H	H	Szám.: 67,1 Talált: 66,8	6,6 6,6	4,3 4,3	256-258
32.	fenil	pirid-2-il	1	H	H				



I. táblázat (folytatás)

A példa száma	R	R ¹	m	R ²	R ³	Analízis			Op. (°C)
						C	H	N	
33.	fenil	fenil	3	H	H	Szám.: 86,0 Talált: 85,4	9,0 9,0	5,0 5,3	
34.	fenil	naft-1-il	1	H	H	Szám.: 87,7 Talált: 87,3	7,7 7,8	4,7 4,6	97-98
35.	4-Br-fenil	4-Cl fenil	1	H	H	Szám.: 59,3 Talált: 58,2	5,3 5,3	3,8 3,9	75-77
36.	4-Br-fenil	ⁿ C ₄ H ₉	2	H	H	Szám.: 62,96 Talált: 63,21	8,08 8,14	4,32 4,51	
37.	fenil	ciklohexil	1	H	H	Szám.: 84,0 Talált: 83,4	10,6 10,6	5,4 6,5	53-56
38.	4-Cl-fenil	4-Cl-fenil	1	H	H	Szám.: 67,5 Talált: 66,52	5,7 5,8	4,37 4,29	
39.	fenil	-CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	2	H	H	Szám.: 83,9 Talált: 80,8	5,78 5,77	5,8 5,8	
40.	fenil	-CH ₂ C≡CH	3	H	H	Szám.: 84,6 Talált: 84,6	7,86 7,79	5,8 5,8	
41.	fenil	4-CH ₃ fenil	1	H	H	Szám.: 85,6 Talált: 85,6	6,8 6,6	5,3 5,2	60-62
42.	fenil	C ₂ H ₅	3	H	H	Szám.: 83,1 Talált: 83,1	10,9 10,9	6,1 6,3	

I. táblázat (folytatás)

A példa száma	R	R ¹	m	R ²	R ³	Analízis			Op. (°C)
						C	H	N	
43.	fenil	C ₇ H ₁₅	0	-	-	Szám.: 83,3 Talált: 79,2	11,3 10,8	5,4 5,0	
44.	fenil	fenil	1	CH ₃	H	Szám.: 85,6 Talált: 85,6	8,7 9,0	5,3 5,1	
45.	fenil	2-CH ₃ fenil	1	H	H	Szám.: 85,99 Talált: 84,57	8,73 8,57	5,28 5,38	
46.	fenil	4-CF ₃ fenil	1	H	H	Szám.: 71,46 Talált: 71,26	6,31 6,52	4,39 4,4	102-103
47.	fenil	4-CN fenil	1	H	H	Szám.: 82,57 Talált: 82,13	7,29 7,20	10,14 10,08	117-118
48.	fenil	naft-2-il	1	H	H	Szám.: 87,66 Talált: 87,6	7,69 7,7	4,65 4,74	81-82
49.	fenil	2,6-Cl ₂ fenil	1	H	H	Szám.: 67,51 Talált: 67,3	5,98 6,07	4,37 4,44	107-108
50.	fenil	4-CH ₃ OCO fenil	1	H	H	Szám.: 77,64 Talált: 78,01	7,49 7,52	4,53 4,61	89-90
51.	fenil	3,4-Cl ₂ fenil	1	H	H	Szám.: 67,51 Talált: 67,88	5,98 5,77	4,37 4,41	69-70
52.	fenil	3-CH ₃ fenil	1	H	H	Szám.: 85,99 Talált: 82,95	8,73 8,74	5,28 5,33	



I. táblázat (folytatás)

A példa száma	R	R ¹	m	R ²	R ³	Analízis			Op. (°C)
						C	H	N	
53.	fenil	-CH=CH-C ₆ H ₅	1	H	H	Szám.: 86,59 Talált: 86,23	8,36 8,92	5,05 5,25	
54.	fenil	2-OH ciklohexil	0	-	-	Szám.: 78,7 Talált: 78,5	9,7 9,6	5,4 5,4	121-123
55.	fenil	ciklohexil	0	-	-	Szám.: 83,9 Talált: 84,0	10,4 10,2	5,8 6,0	68-70
56.	4-CH ₃ fenil	fenil	1	H	H	Szám.: 85,99 Talált: 86,08	8,74 8,85	5,28 5,38	45-47
57.	2-CH ₃ fenil	fenil	1	H	H	Szám.: 85,99 Talált: 85,85	8,74 8,78	5,28 5,56	
58.	4-CH ₃ fenil	4-Cl fenil	1	H	H	Szám.: 76,11 Talált: 75,59	7,4 7,41	4,67 4,53	68-70
59.	3-CH ₃ fenil	fenil	1	H	H	Szám.: 85,99 Talált: 85,25	8,74 8,60	5,28 5,32	
60.	4-CH ₃ fenil	ⁿ C ₅ H ₁₁	1	H	H	Szám.: 83,33 Talált: 82,36	11,27 11,60	5,4 4,79	
61.	3-CH ₃ fenil	4-Cl fenil	1	H	H	Szám.: 76,11 Talált: 75,67	7,4 7,35	4,67 4,48	
62.	fenil	^p C ₂ H ₅ -CH ₂ CH- ⁿ C ₄ H ₉	0	-	-	Szám.: 83,6 Talált: 82,8	11,6 11,2	4,9 4,9	



I. táblázat (folytatás)

A példa száma	R	R ¹	m	R ²	R ³	Analízis			Op. (°C)
						C	H	N	
63.	fenil	-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	0	-	-	Szám.: 81,1 Talált: 79,5	8,2 7,9	5,0 4,7	
64.	3-CH ₃ fenil	fenil	2	H	H	Szám.: 86,0 Talált: 83,0	9,0 8,9	5,0 5,2	
65.	3-CH ₃ fenil	ⁿ C ₃ H ₇	3	H	H	Szám.: 83,33 Talált: 82,63	11,27 11,08	5,4 5,10	
66.	4-CH ₃ O fenil	fenil	1	H	H	Szám.: 81,1 Talált: 81,80	8,24 8,37	4,98 5,00	71
67.	4-CH ₃ O fenil	4-Cl fenil	1	H	H	Szám.: 72,25 Talált: 72,37	7,02 7,09	4,43 4,46	91
68.	4-CH ₃ O fenil	ⁿ C ₅ H ₁₁	1	H	H	Szám.: 78,49 Talált: 78,15	10,61 10,42	5,09 5,00	43
69.	4-CH ₃ O fenil	fenil	2	H	H	Szám.: 81,31 Talált: 81,01	8,53 8,46	4,74 4,78	63
70.	4-CH ₃ O fenil	4-Cl fenil	2	H	H	Szám.: 72,82 Talált: 73,21	7,33 7,47	4,25 4,36	89
71.	4-bifenil	4-Cl fenil	1	H	H	Szám.: 79,65 Talált: 80,15	6,68 6,70	3,87 3,55	
72.	4-bifenil	ⁿ C ₄ H ₉	2	H	H	Szám.: 85,9 Talált: 85,7	9,7 9,9	4,4 5,0	69-70



I. táblázat (folytatás)

A példa száma	R	R ¹	m	R ²	R ³	Analízis			Op. (°C)
						C	H	N	
73.	4-bifenil	fenil	2	H	H	Szám.: 87,3 Talált: 88,1	8,0 7,9	4,1 4,2	122-124
74.	naft-1-il	fenil	1	H	H	Szám.: 87,7 Talált: 87,1	7,7 7,7	4,7 4,5	86-88
75.	naft-1-il	4-Cl fenil	1	H	H	Szám.: 78,7 Talált: 78,2	6,6 6,7	4,2 4,0	94
76.	naft-1-il	nC ₃ H ₇	3	H	H	Szám.: 85,4 Talált: 84,8	9,9 9,8	4,7 4,4	
77.	naft-2-il	fenil	1	H	H	Szám.: 87,7 Talált: 87,6	7,7 7,6	4,7 4,6	101-103
78. (acetát)	fenil	4-Cl fenil	1	H	H	Szám.: 68,6 Talált: 69,3	7,0 7,0	4,1 4,1	60-62
79. (laktát)	fenil	4-Cl-fenil	1	H	H	Szám.: 67,1 Talált: 66,4	7,0 7,0	3,7 3,6	112-119
80. (mandelát)	fenil	4-Cl-fenil	1	H	H	Szám.: 71,3 Talált: 71,5	6,4 6,4	3,2 2,9	136-139
81. (benzoát)	fenil	4-Cl-fenil	1	H	H	Szám.: 73,6 Talált: 73,0	6,4 6,4	3,4 3,3	58-65
82. (laurát)	fenil	4-Cl-fenil	1	H	H	Szám.: 74,1 Talált: 73,8	9,1 9,4	2,9 2,5	

I. táblázat (folytatás)

A példa száma	R	R ¹	m	R ²	R ³	Analízis			Op. (°C)
						C	H	N	
83. (foszfonát)	fenil	4-Cl fenil	1	H	H	Szám.: 66,1 Talált: 66,3	6,6 6,7	4,3 4,3	148-154
84. (dodecil- -benzén- -szulfonát)	fenil	4-Cl fenil	1	H	H	Szám.: 70,6 Talált: 70,3	8,2 8,2	2,3 2,1	125-128
85.	naft-2-il	4-Cl fenil	1	H	H	Szám.: 78,7 Talált: 78,2	6,6 6,4	4,2 3,6	116-118
86.	naft-2-il	nC ₆ H ₁₃	0	-	-	Szám.: 85,4 Talált: 85,4	9,9 9,9	4,7 4,6	45
87.	naft-2-il	fenil	2	H	H	Szám.: 87,6 Talált: 87,6	8,0 8,2	4,4 4,2	78

88. példa

A vegyületek fungicid hatását az alábbi tesztek segítségével vizsgáltuk.

(a) Szőlő lisztharmat elleni antisporuláns hatás

(Plasmopara viticola, PVA)

A teszt közvetlen antisporuláns és lombpermetezést alkalmazunk. A szőlő növények (cv. Cabernet Sauvignon) levélének alsó felületét beoltjuk $2,5 \times 10^4$ zoospórák/ml vizes szuszpenzióval 2 nappal a kezelés előtt. A beoltott növényeket 24 órán át 24 °C-on tartjuk nagy nedvességtartalmú helyiségben, majd 24 órán át üvegházban szobahőmérsékleten és szoba nedvességtartalom mellett. A fertőzött leveleket alsó felületükön bepermetezzük a tesztvegyület 0,04 % Tween 20-at tartalmazó víz és aceton 1 : 1 arányú elegyével készített oldatával (Tween 20 polioxi-etilén-szorbitán észter felületaktív anyag). A növényeket két levegőporlasztóval ellátott permetezővel permetezzük. A vegyület koncentrációja 1000 ppm és a permettérfogát 700 l/ha. Permetezés után a növényeket visszahelyezzük normális melegházi körülmények mellett 96 órára az üvegházba, majd 24 órára a spóráképződés megindítására nagy nedvességtartalmú helyiségbe helyezzük át. A kiértékelés a kontroll-levelekkel összevetve történik és százalékosan fejezzük ki a spórákkal fedett levélfelületből.

(b) Közvetlen védőhatás szőlőperonoszpóra ellen

(Plasmopara viticola, PVP)

A teszt közvetlen védőhatást vizsgál és lombpermetet használ. A teljes szőlőnövények (Cabernet Sauvignon) leve-

leinek alsó felületét bepermetezzük 1000 ppm hatóanyaggal, majd 24 óra múlva normál üvegházi körülmények között a levelek alsó felületét beoltjuk $2,5 \times 10^4$ zoospórák/ml tartalmú vizes oldattal. A beoltott növényeket 24 óra hosszat nagy nedvességű helyiségben, majd 5 napig normál üvegházi körülmények között tartjuk és ezután visszavisszük további 24 órára a nagy nedvességtartalmú helyiségbe. A kiértékelést a kontroll-levelekhez képest végezzük úgy, hogy százalékosan kifejezzük a spórákkal befedett levélfelületet.

(c) Közvetlen védőhatás bab szürkepenész ellen (*Botrytis cinerea*, BCB)

A teszt a közvetlen védőhatást vizsgálva lombpermetezéssel. A cv The Sutton bab leveleinek felső felületét 1000 ppm dózis tesztvegyülettel bepermetezzük az (a) pont szerinti készülékkel és a permetezés után 24 órával a ml-ként 10^5 konidiumot tartalmazó vizes szuszpenziócseppekkel beoltjuk a növényt. További 4 nap után a növényeket 21 °C-on nedves kamrában tartjuk. 4 nappal a beoltás után kiértékeljük a sérült levélfelületet százalékosan.

(d) Búzalevél-foltosság elleni hatás (*Leptosphaeria nodorum*, LN)

A teszt közvetlen gyógyító vizsgálat, lombpermetezést használunk, a búzanövények leveleit (cv Norman) egylevelés állapotban beoltjuk ml-ként 1×10^6 spórák tartalmú vizes szuszpenzióval. A beoltott növényeket 24 óra hosszat nagy nedvességtartalmú helyiségben tartjuk a kezelés előtt. A növényeket 1000 ppm dózis oldattal permetezzük be, az (a) pontban említett permetezőt használjuk. Szárítás után a nö-

vényeket 6-8 napig 22 °C-on mérsékelt nedvességtartalom mellett tartjuk, majd az eredményeket kiértékeljük. A kiértékelés úgy történik, hogy összehasonlítjuk a kontroll-növények levelén tapasztalható sérüléseket levelenként a teszt-növények levelein található sérülések sűrűségével.

(e) Árpa lisztharmat elleni hatás (*Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*, EG)

A teszt közvetlen gyógyászati, és lombpermetezést használunk. Az árpapalánták (Golden Promise) leveleit beoltjuk oly módon, hogy beporozzuk a lisztharmat konidiumokkal a teszt-vegyülettel történő kezelés előtt 1 nappal. A beoltott növényeket egész éjjel üvegházban szobahőmérsékleten és nedvesség mellett tartjuk, majd a következő nap a növényeket bepermetezzük 1000 ppm dózisban az (a) pontban használt permetezőt alkalmazva. Szárítás után a növényeket visszahelyezzük a 20-25 °C-os és mérsékelt nedvességtartalmú helyiségbe, maximum 7 napig, majd kiértékeljük az eredményeket. Az eredményeket a spórákkal fedett levélfelület százalékos értékével fejezzük ki a kontroll-növények leveleivel összevetve.

(f) Búzalevél rozsdája elleni hatás (*Puccinia recondita*, PR)

A teszt közvetlen védőhatást vizsgál lombpermetezéssel. A búzapalántákat (cv Avalon) 1-1,5 leveles állapotig hagyjuk nőni, majd a növényeket bepermetezzük a teszt-vegyülettel 1000 ppm dózis alkalmazásával az (a) pont alatti permetező-készülék segítségével. A teszt-vegyületeket oldatok, vagy szuszpenziók formájában használjuk aceton és

víz 50 : 50 térfogatarányú elegyében, amely 0,04 tömeg% Tween 20 felületaktív anyagot tartalmaz. A kezelés után 18-24 órával a palántákat beoltjuk oly módon, hogy minden oldalról bepermetezzük a növényeket 10^5 spóra/ml tartalmú vizes spóra-szuszpenzióval. A beoltás után 18 órával a növényeket nagy nedvességtartalmú körülmények között tartjuk 20-22 °C-on. Ezután a növényeket melegházi körülmények között tartjuk, azaz mérsékelt relatív nedvességtartalom mellett 20 °C hőmérsékleten. A betegséget a beoltás után 10 nappal értékeljük ki, a spórázó pustulákkal borított növény százalékat vetjük össze a kontroll-növényekkel.

(g) Rizs levélvész elleni hatás (*Pyricularia oryzae*, PO)

A teszt közvetlen gyógyító teszt, lombpermetezést használunk. A rizspalántákat (cv Aichiaishi) - cserepenként kb. 30 palántát - a levélen bepermetezzük 10^5 spóra/ml-tartalmú vizes szuszpenzióval a teszt-vegyülettel végzett kezelés előtt 20-24 órával. A beoltott növényeket egész éjjel magas nedvességtartalmú helyiségben tartjuk, majd a permetezés előtt hagyjuk megszáradni, és bepermetezzük 1000 ppm dózissal az (a) pontban használt permetező segítségével. A növényeket a kezelés után rizstároló helyiségben tartjuk 25-30 °C-on nagy nedvességtartalom mellett. 4-5 nappal a kezelés után kiértékeljük az eredményeket és az eredményt az elhalt, sérült felületek sűrűségére alapítjuk összevetve a kontrollnövényekkel.

(h) Paradicsom korai üszkösödés elleni hatás (*Alternaria solani*, AS)

A tesztvegyületek kontakt megelőző hatását lombpermetezéssel alkalmazva. A paradicsompalántákat (cv Outdoor Girl) olyan stádiumig növesztjük, amikor a második igazi levél kifejlődik. A növényeket az (a) pont alatti permetezővel kezeljük, a tesztvegyületet oldatok vagy szuszpenziók formájában alkalmazzuk acetone és víz 50 : 50 térfogatarányú elegyében, amely 0,04 tömeg% Tween 20 felületaktív anyagot tartalmaz. A kezelés után egy nappal a palántákat beoltjuk úgy, hogy a levelek felső felületét bepermetezzük 10^4 spóra/ml tartalmú A. solani conidiumok szuszpenziójával. A beoltás után 4 nappal a növényeket melegházban nedvesen tartjuk 21 °C-on. A betegséget a beoltás után 4 nappal értékeljük ki a levélfelületek sérülése alapján.

(i) Búza szártő betegség elleni hatás (Pseudocercospora herpotrichoides, PHI)

A teszt a vegyületek búzaszártő betegségét okozó gomba elleni hatását vizsgálja in vitro. A tesztvegyületet acetoneban oldjuk vagy szuszpendáljuk és hozzáadjuk olvasztott félerősségű burgonya dextróz agarhoz és így 100 ppm koncentrációjú készítményt kapunk, amely 3,5 % acetont tartalmaz. Miután az agar beállt, a lemezeket beoltjuk egy 14 napos P. herpotrichoides tenyészetből vett 6 mm átmérőjű dugóval. A lemezeket 20 °C-on inkubáljuk 12 napig és mérjük az oltási dugótól a sugárirányú növekedést.

(j) Fusarium in vitro elleni hatás (Fusarium culmorum, FSI)

A teszt a Fusarium species elleni hatását vizsgálja a vegyületeknek in vitro, amely Fusarium szár és gyökérrot-

hadást okoz. A vegyületet acetonban oldjuk vagy szuszpendáljuk és hozzáadjuk olvasztott félerősségű burgonya dextróz agarhoz és így 100 ppm hatóanyagtartalmú és 3,5 % acetontartalmú végső koncentrációt kapunk.

Az agar beállása után a lemezt beoltjuk a 7 napos *Fusarium* sp. tenyészetből vett agar és micélium 6 mm átmérőjű dugóival. A lemezeket 20 °C-on 5 napig inkubáljuk és a dugótól számított sugárirányú növekedést mérjük.

A fenti tesztek hatásának mértékét a kezeletlen kontrollhoz, vagy a hígítóval bepermetezett kontrollhoz viszonyítva fejezzük ki a következő kritériumok alapján:

0 = kevesebb, mint 50 %-os hatás

1 = 50-80 %-os hatás

2 = 80 %-osnál nagyobb hatás.

A teszteredményeket az alábbi II. táblázat mutatja.

II. táblázat

A vegyület száma	PVA	PVP	BCB	LN	EG	PR	PO	AS	PHI	FSI
1.		1			2				2	
2.		1			2					
3.					2				2	
4.				1	2				2	
5.		1			2				2	
6.	1				2			1	2	
7.					2				2	
8.						1			2	
9.				2	2				1	
10.		2		2	1					
11.					2				2	

II. táblázat (folytatás)

A vegyü- let száma	PVA	PVP	BCB	LN	EG	PR	PO	AS	PHI	FSI
12.				2	2				1	
13.	1				2				1	
14.					2			1	1	1
15.					2				1	
16.		2			1					
17.		1		1	2				2	
18.		2	1		1				1	
19.		1		1	1				1	
20.		1			1				1	
21.			1					2		
22.					2				1	
23.					2				2	
24.					2				1	
25.		1			2	1				1
26.		2	1	1						
27.		1			2				1	
28.					2					
29.		1		1	2				1	
30.		1			2			1		
31.		2			2					
32.			1		1					
33.					2				1	
34.					2					
35.		1		1	2					
36.				2	2				1	
37.					2				1	
38.	1	1		2	2	1			1	
39.			2		2				1	
40.			2		2					
41.			2		2	1			1	
42.			2		2				1	
43.				2	2				1	

II. táblázat (folytatás)

[illegible]

II. táblázat (folytatás)

A vegyü- let száma	PVA	PVP	BCB	LN	EG	PR	PO	AS	PHI	FSI
76.				1	2					
77.				1	2				2	1
78.					2				2	1
79.				1	2				2	
80.					2				2	
81.			2		2				2	
82.					2				1	
83.			2		2				1	
84.			2		2		1		1	
85.					2		1		1	1
86.					2				2	2
87.			2		2				2	1

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. (I)általános képletű vegyület vagy savaddíciós sója, ahol

R jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, cikloalkil-, aril- vagy heterociklusos csoport,

R^1 jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil-, cikloalkil-, aril- vagy heterociklusos csoport,

m értéke 0-3 közötti egész szám és

R^2 és R^3 egymástól függetlenül lehet hidrogénatom, alkil- vagy fenilcsoport, azzal a megkötéssel, hogy R nem jelent 4-terc-butil-fenilcsoportot.

2. Az 1. igénypont szerinti vegyület, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy R jelentése naftilcsoport vagy adott esetben egy vagy több halogénatommal, nitro-, ciano-, hidroxil-, 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos halogénalkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, 1-4 szénatomos halogénalkoxi-, amino-, 1-4 szénatomos alkil-amino-, di-1-4 szénatomos alkil-amino-, formil-, 1-4 szénatomos alkoxi-karbonil-, karboxil- vagy fenilcsoporttal szubsztituált fenilcsoport.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti vegyület, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy R^1 jelentése 1-12 szénatomos alkil-, 2-12 szénatomos alkenil-, 2-12 szénatomos alkinil-, 3-8 szénatomos cikloalkil-, naftil-, fenil-, piridil- vagy tiazolilcsoport, melyek mindegyike adott esetben szubsztituálva lehet egy vagy több halogénatommal,

nitro-, ciano-, hidroxil-, 1-4 szénatomos alkil-, 1-4 szénatomos halogén-alkil-, 1-4 szénatomos alkoxi-, 1-4 szénatomos halogén-alkoxi-, amino-, 1-4 szénatomos alkil-amino-, di-1-4 szénatomos alkil-amino-, formil-, 1-4 szénatomos alkoxi-karbonil-, karboxil-, fenil-, halogén-fenil- vagy fenoxicsoporttal.

4. Az előző igénypontok bármelyike szerinti vegyület, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy R jelentése naftil-, fenil-, fluor-fenil-, klór-fenil-, bróm-fenil-, nitro-fenil-, metil-fenil-, metoxi-fenil-, amino-fenil- vagy bifenilcsoport, R^1 jelentése etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, heptil-, oktil-, fenoxi-etil-, propenil-, butenil-, pentenil-, hexenil-, fenil-propenil-, propinil-, butinil-, pentinil-, hexinil-, ciklohexil-, hidroxikiklohexil-, naftil-, fenil-, fluor-fenil-, klór-fenil-, diklór-fenil-, bróm-fenil-, nitro-fenil-, ciano-fenil-, metil-fenil-, butil-fenil-, trifluor-metil-fenil-, metoxifenil-, metoxikarbonil-fenil-, bifenilil-, piridil- vagy klór-fenil-tiazolilcsoport; R^2 jelentése hidrogénatom vagy metil- vagy fenilcsoport és R^3 jelentése hidrogénatom.

5. Eljárás az (I) általános képletű vegyületek vagy savaddíciós sói, ahol

R jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, cikloalkil-, aril- vagy heterociklusos csoport,

R^1 jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil-, cikloalkil-, aril- vagy heterociklusos csoport,

m értéke 0-3 közötti egész szám és

R^2 és R^3 egymástól függetlenül lehet hidrogénatom, alkil- vagy fenilcsoport, azzal a megkötéssel, hogy R nem jelent 4-terc-butil-fenilcsoportot, előállítására, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy egy (II) általános képletű vegyületet, ahol R jelentése a fenti, (III) általános képletű vegyülettel, ahol m, R^1 , R^2 , R^3 jelentése a fenti és X jelentése kilépőcsoport, reagáltatunk, és kívánt esetben az így kapott (I) általános képletű vegyületet megfelelő savval savaddíciós sóvá alakítjuk.

6. Fungicid készítmény, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy hatóanyagként 0,1-95 tömeg%-ban (I) általános képletű hatóanyagot vagy savaddíciós sóját - ahol

R jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, cikloalkil-, aril- vagy heterociklusos csoport,

R^1 jelentése adott esetben szubsztituált alkil-, alkenil-, alkinil-, cikloalkil-, aril- vagy heterociklusos csoport,

m értéke 0-3 közötti egész szám és

R^2 és R^3 egymástól függetlenül lehet hidrogénatom, alkil- vagy fenilcsoport, azzal a megkötéssel, hogy R nem jelent 4-terc-butil-fenilcsoportot, tartalmaz hordozóval összekeverve.

7. A 6. igénypont szerinti készítmény, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy legalább két hordozót tartalmaz, melyek közül legalább az egyik felületaktív anyag.

8. Eljárás gombák irtására, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a helyszínt egy (I) általános képletű vegyülettel vagy savaddíciós sójával kezeljük, ahol a szubsz-

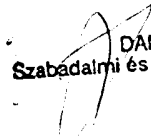
tituensek jelentése a fenti.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a helyszín lehet a növény vagy a gomba fertőzésnek kitett növény magja vagy a közeg, melyben a növények nőnek.

10. Az (I) általános képletű vegyület vagy savaddíciós sójának alkalmazása fungicidként, ahol a szubsztituensek jelentése a fenti.

+ 1 rajzlap


A meghatalmazott:

 DANUBIA
 Szabadalmi és Védjegyiroda Kft.
 9.

1987-93

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY



1/1

65119

