

(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

199245 B

(51) Int. Cl.⁵

A 01 N 43/653
A 01 N 43/40
C 07 D 249/08
C 07 D 401/04

(22) Bejelentés napja: 1985.12.18. (21) 4833/85)

(30) Bejelentés elsőbbsége:
(6105/84) 1984.12.21. CH
(4151/85) 1985.09.25. CH

(40) Közzététel napja: 1986.11.28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.02.28.



(72) Feltalálók:

dr. LÜTHY Christoph, Schwerzenbach,
dr. ZURFLÜH René, Bülach, (CH)

(73) Szabadalmaz:

F. Hoffmann-La Roche ET CO.,
Aktiengesellschaft,
Basel, (CH)

(54) HATÓANYAGKÉNT 1,2,4-TRIAZOL-SZÁRMAZÉKOT TARTALMAZÓ INSZEKTICID ÉS AKARICID SZEREK ÉS ELJÁRÁS 1,2,4-TRIAZOL- -SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

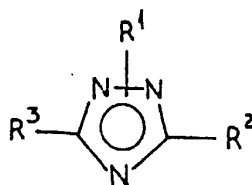
A találmány szerinti eljárással előállított 1,2,4-triazol-származékok

(I) általános képletében

R¹ jelentése az 1,2,4-triazol-gyűrű 1- vagy 2-helyzetéhez kapcsolódó 1-4 szénatomos alkil-, halogén-(1-4 szénatomos alkil)- vagy 2-4 szénatomos alkenilcsoport;

R² jelentése egy vagy két fluor-, klór-, bróm- és/vagy jódattal, egy 1-4 szénatomos alkil-, halogén-metil-, 1-2 szénatomos alkoxi- vagy cianocsoporttal helyettesített fenilcsoport vagy 2-, 3- vagy 4-piridil-csoport és

R³ jelentése 2-(trifluor-metil)-fenil- vagy 4-(trifluor-metil)-3-piridil-csoport.



(1)

HU 199245 B

A leírás terjedelme: 15 oldal, 2 rajz, 14 ábra

Találmányunk hatóanyagként 1,2,4-triazol-származékokat tartalmazó inszekticid és akaricid szerekre és ilyen vegyületek előállítására vonatkozik. A találmányunk szerinti inszekticid és akaricid szerek hatóanyagként (I) általános képletű 1,2,4-triazol-származékokat tartalmaznak.

Az (I) általános képletben

R¹ jelentése az 1,2,4-triazol-gyűrű 1- vagy 2-helyzetéhez kapcsolódó 1-4 szénatomos alkil- vagy halogén-(1-4 szénatomos alkil)-csoport;

R² jelentése egy vagy két fluor-, klór-, bróm- és/vagy jódattommal, egy 1-4 szénatomos alkil-, halogén-metil-, 1-2 szénatomos alkoxi- vagy cianocsoporttal helyettesített fenilcsoport; és

R³ jelentése 2-(trifluor-metil)-fenil- vagy 4-(trifluor-metil)-3-piridil-csoport.

Az (I) általános képlet az (Ia) és (Ib) általános képletű vegyületeket egyaránt magába foglalja. A képletekben R¹, R² és R³ jelentése a fent megadott.

Az (I) általános képletű vegyületek kártevőirtó hatásúak és különösen rovarok és atkák (pl. szövőatka) ellen hatékonyak.

Az (I) általános képletű vegyületek szubsztituens-definíciójában használt 1-4 szénatomos alkil- csoportok egyenes vagy elágazó láncúak lehetnek; ez a halogén-(1-4 szénatomos alkil)-csoportok alkil-részére is vonatkozik.

A „halogénatom” kifejezés a fluor-, klór-, bróm- és jódatomot öleli fel. A „halogén-(1-4 szénatomos alkil)- és „halogén-metil-” csoportok egy vagy több, azonos vagy különböző halogén-helyettesítőt tartalmazhatnak. A fenilcsoport helyettesítői ugyancsak azonosak vagy különbözőek lehetnek.

Az (I) általános képletű vegyületek egy vagy több aszimmetriás szénatomot tartalmaznak és ezért a (I) általános képletű vegyületek optikailag aktív formában is jelen lehetnek. A „(I) általános képletű vegyület” kifejezés a racémátokat és az optikailag aktív formákat egyaránt magába foglalja.

Az (I) általános képletű vegyületek értékes al-csoportját képezik azok a származékok, amelyekben R¹ jelentése a fent megadott; R² jelentése egy vagy két fluor-, klór-, bróm- és/vagy jódattommal, egy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, egy trifluor-metil-csoporttal, egy 1-2 szénatomos alkoxicsoporthal vagy egy cianocsoporttal, helyettesített fenilcsoport és R³ jelentése 0-trifluor-metil-fenil-csoport.

R¹ előnyösen az R³ csoporttal szomszédos helyzetben kapcsolódik, azaz az (Ia) általános képletű vegyületek előnyösebb hatásúak az (Ib) általános képletű vegyületeknél.

R¹ jelentése előnyösen 1-4 szénatomos alkilcsoport - különösen előnyösen metil- vagy etilcsoport és ettől függetlenül R² jelentése előnyösen helyettesített fenilcsoport, amelynek legalább egyik helyettesítője orto-

-helyzetű; R² különösen előnyösen az orto-helyzetben halogénatommal vagy halogénatomokkal helyettesített fenilcsoportot - azaz 2-halogén-fenil-, 2,6-dihalogén-fenil- vagy 2,4-dihalogén-fenil-csoportot képvisel.

Különösen előnyös hatásúak az alábbi (I) általános képletű vegyületek:

3-(2-klór-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és e vegyület 5-(2-klór-fenil)-1-metil-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazollal képezett keveréke; 3-(2,6-difluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és e vegyület 5-(2,6-difluor-fenil)-1-metil-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazollal képezett keveréke;

3-(2-bróm-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2-klór-6-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2,4-diklór-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2-klór-4-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol.

Előnyösek továbbá az alábbi (I) általános képletű vegyületek;

3-(2-jód-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2,4-difluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 1-etil-3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 1-etil-3-(2,6-difluor-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és 3-(2-ciano-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol.

Előnyös hatásúak az alábbi (I) általános képletű vegyületek is:

3-(2-etil-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-[2-(difluor-metil)-fenil]-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-[2-(klór-difluor-metil)-fenil]-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-[2-(diklór-metil)-fenil]-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 1-(klór-metil)-3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2,6-difluor-fenil)-1-metil-5-[4-(trifluor-metil)-3-piridil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2-klór-4-fluor-fenil)-1-metil-5-[4-(trifluor-metil)-3-piridil]-1H-1,2,4-triazol.

A találmányunk tárgyát képező eljárás szerint az (I) általános képletű vegyületeket - R¹ jelentése a fent megadott vagy 2-4 szénatomos alkenilcsoport; R² jelentése a fent megadott vagy 2-, 3- vagy 4-piridil-csoport és R³ jelentése a fent megadott - oly módon állíthatjuk elő, hogy

a) valamely (II) általános képletű 1H- illetve 2H-1,2,4-triazolt - a képletben R² és R³ jelentése a fent megadott - valamely (III) általános képletű vegyülettel rea-

- gáltatunk - a képletben R^1 jelentése a fent megadott és X jelentése kilépő csoport, előnyösen halogénatom -; vagy
- b) valamely (IV) általános képletű vegyületet - a képletben az egyik Y helyettesítő R^2 csoportot és a másik R^3 csoportot jelent; R^2 és R^3 jelentése a fent megadott és R^4 jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport - valamely (V) általános képletű hidrazinnal reagáltatunk - a képletben R^1 jelentése a fent megadott -; vagy
- c) R^1 helyén halogén-(1-4 szénatomos alkil)-csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállításánál, illetve (IX) általános képletű 1- vagy 2-(hidroxil-alkil)-1H- illetve -2H-1,2,4-triazol - a képletben R^5 jelentése hidroxil-(1-4 szénatomos alkil)-csoport és R^2 és R^3 jelentése a fent megadott - halogénezésszerűen kezelünk.

Az a) eljárást célszerűen inert hígítószerekben, bázis jelenlétében játszathatjuk le. Hígítószerként inert szerves oldószereket alkalmazhatunk, így pl. kis szénatomszámú alkanolokat (pl. metanol vagy etanol), alifás vagy gyűrűs étereket (pl. dietil-étert vagy tetrahidrofuránt) és dipoláros aprotikus oldószereket (pl. dimetil-formamidot). Előnyösen alkálifém-alkoholátokat (pl. nátrium-metilátot vagy nátrium-etilátot) vagy nátrium-hidridet használhatunk bázisként. A reakcióhőmérséklet tág határokon belül változtatható és általában -20 °C és 70 °C közötti hőmérsékleten - előnyösen 0-30 °C-on - dolgozhatunk.

Minthogy a (II) általános képlet a (IIa) és (IIb) általános képletű vegyületeket magába foglalja - a képletben R^2 és R^3 jelentése a fent megadott - általában a megfelelő (Ia) és (Ib) általános képletű vegyületek keverékét kapjuk. A keverékből az (Ia) és (Ib) általános képletű vegyületet önmagukban ismert elválasztási módszerekkel (pl. oszlop-kromatográfiával) izolálhatjuk.

A b) eljárást során felhasznált (IV) általános képletű kiindulási anyagokban R^4 helyén levő alkilcsoport 1-6 szénatomot tartalmaz és előnyösen metil- vagy etilcsoport lehet.

A b) eljárást célszerűen inert hígítószerekben játszathatjuk le. Reakcióközegként előnyösen klórozott szénhidrogéneket (pl. metilén-kloridot vagy szén-tetrakloridot), alifás vagy gyűrűs étereket (pl. tetrahidrofuránt), alifás nitrileket (pl. acetonitrilt) alkalmazhatunk. A reakcióhőmérséklet tág határokon belül változtatható és előnyösen 10-50 °C-on dolgozhatunk.

A c) eljárás szerinti halogénezést általában a szakember által jólismert módszerekkel játszathatjuk le. Klórozószerként p. foszfor-pentakloridot, tionil-kloridot vagy foszfor-oxi-kloridot, míg bromozószerként pl. foszfor-tribromidot alkalmazhatunk. A halogéne-

zést célszerűen inert hígítószerekben - előnyösen aprotikus szerves oldószerek - és adott esetben bázis jelenlétében játszathatjuk le. Hígítószerként előnyösen alifás és aromás szénhidrogéneket (pl. n-hexánt, benzolt, toluolt vagy xilolokat), halogénezett alifás szénhidrogéneket (pl. metilén-kloridot, kloroformot vagy szén-tetrakloridot), halogénezett aromás szénhidrogéneket (pl. klór-benzolt) és terciár aminokat (pl. trietil-amint vagy piridint) alkalmazhatunk. Bázisként előnyösen trietil-amint, piridint vagy kalcium-karbonátot használhatunk. A reakciót általában 0 °C és a reakcióelegy forráspontja közötti hőmérsékleten játszathatjuk le, előnyösen szobahőmérséklet és a reakcióelegy forráspontja közötti hőmérsékleten dolgozhatunk.

Az ily módon előállított (I) általános képletű vegyületeket önmagukban ismert módszerekkel izolálhatjuk és tisztíthatjuk.

Az a) eljárásnál kiindulási anyagként felhasznált (II) általános képletű 1H- és 2H-1,2,4-triazol-származékok új vegyületek és pl. (XI) általános képletű azinokból kiindulva állíthatók elő - a képletben Z jelentése kilépő csoport, pl. halogénatom, előnyösen klór-atom és R^2 és R^3 jelentése a fent megadott.

Az egyik eljárás szerint (i-eljárás) a (XI) általános képletű vegyületet ammóniával reagáltatjuk, célszerűen szerves oldószerekben (pl. kis szénatomszámú alkanolban, mint pl. etanolban; alifás vagy gyűrűs éterben, pl. tetrahidrofuránban; vagy aromás szénhidrogénekben, pl. toluolban), magasabb hőmérsékleten (pl. 30-100 °C-on), előnyösen a reakcióelegy forráspontján.

Másik eljárás szerint (ii-eljárás) a (XI) általános képletű vegyületet hidrazinnal reagáltatjuk, majd savval kezeljük és redukív dezaminálásnak vetjük alá. A (XI) általános képletű vegyület és hidrazin reakcióját az i)-eljárásnál megadott módon (az ammóniás reakcióhoz hasonlóan) magasabb hőmérsékleten (pl. 20-100 °C-on, előnyösen 40-80 °C-on) játszathatjuk le. Az ezután következő savas kezelést célszerűen erős ásványi savakkal (pl. tömény sósavval) melegítés közben végezhetjük el, majd a reakcióelegyet semlegesítjük. A közbeni terméként keletkező (XII) általános képletű 4-amino-1,2,4-triazol - a képletben R^2 és R^3 jelentése a fent megadott - célszerűen salétromossavval dezamináljuk. A salétromossavat előnyösen alkálifém-nitritből (pl. nátrium-nitritből) savval (pl. ecetsavval) in situ képezhetjük. A dezaminálást alacsonyabb - előnyösen 0-20 °C-on - játszathatjuk le.

A (XI) általános képletű azinokat a megfelelő (XIII) általános képletű diacil-hidrazinokból - a képletben R^2 és R^3 jelentése a fent megadott - állíthatjuk elő pl. foszfor-pentakloriddal, magasabb hőmérsékleten, célszerűen klórozott aromás szénhidrogén jelenlétében végzett klórozással; a reakciót pl. a Liebigs Annalen der Chemie 749, 5 és 11

(1971) irodalmi helyen leírt módon játszathatjuk le.

A (II) általános képletű 1H- és 2H-1,2,4-triazolokat továbbá a b) eljárással analóg módon állíthatjuk elő, azzal a változtatással, hogy (V) általános képletű hidrazin helyett helyettesítetlen hidrazint alkalmazunk.

A (III) és (V) általános képletű kiindulási anyagok ismertek vagy önmagukban ismert módszerekkel állíthatók elő. A b) eljárásnál kiindulási anyagként felhasznált (IV) általános képletű vegyületek nagyrésze ugyancsak ismert. Ezeket a vegyületeket önmagában ismert módon a (VI) általános képletű imidésztereknek (ahol Y^1 jelentése R^2 vagy R^3 csoport és R^2 , R^3 és R^4 jelentése a fent megadott) YCO- általános képletű csoportot tartalmazó acilezőszerekkel végzett acilezésével állíthatjuk elő. Acilezőszerként a megfelelő savkloridokat, savbromidokat vagy savanhidrideket alkalmazhatjuk. Az acilezést szerves vagy szervetlen savmegkötőszerek (pl. nátrium-karbonát, trietil-amin vagy piridin) jelenlétében játszathatjuk le.

A (IV) általános képletű vegyületek készítésénél felhasznált (VI) általános képletű imidsavészterek és savaddíciós sóik ismert vegyületek vagy önmagukban ismert módszerekkel állíthatók elő, pl. Y^1CN általános képletű nitril - a képletben Y^1 jelentése a fent megadott - és R^4OH általános képletű vízmentes alkohol - a képletben R^4 jelentése a fent megadott - savas katalizátor (pl. klór-hidrogén) jelenlétében lejátszatott reakciója (Pinner-reakció) vagy Y^1CONH_2 általános képletű amid - a képletben Y^1 jelentése a fent megadott - az R^4 csoport bevitelére képes alkilezőszerrel - a képletben R^4 jelentése a fent megadott - végzett alkilezése útján. Az utóbbi reakciónál alkilezőszerként pl. Meerwein-sót - pl. trietil-oxonium-tetrafluoroborátot - alkalmazhatunk [J. Org. Chem. 33, 1679-1680 (1968)]. A (VI) általános képletű imidsavészter ily módon előállított savaddíciós sóját szokásos módon bázissal a megfelelő szabad bázissá alakíthatjuk.

A c) eljárásnál kiindulási anyagként felhasznált (IX) általános képletű 1- és 2-(hidroxil-alkil)-1H- illetve -2H-1,2,4-triazol-származékok új vegyületek és pl. az a) vagy b) eljárással analóg módon állíthatók elő, azzal a változtatással, hogy kiindulási anyagként (III) vagy (V) általános képletű vegyületek helyett R^5-X illetve $R^5-NH-NH_2$ általános képletű vegyületeket alkalmazunk - a képletben R^5 jelentése hidroxil-(1-4 szénatomos alkil)-csoport.

A fenti módszerekkel előállított kiindulási anyagokat önmagában ismert módon izolálhatjuk és tisztíthatjuk.

Az (I) általános képletű vegyületek értékes kártevőirtó hatással rendelkeznek és rovarok és atkák, különösen az alábbi kártevők ellen hatékonyak:

- Homoptera (különösen levéltetvek), pl. *Aphis fabae*, *Aphis gossypii*, *Aphis pomi*; *Acyrtosiphon pisum*, *Acyrtosiphon dirhodum*; *Brevicoryne brassicae*; *Dysaphis devec-ta*, *Dysaphis pyri*, *Dysaphis plantaginea*; *Macrosiphum rosae*, *Macrosiphum avenae*; *My-zus persicae*, *Myzus cerasi*; *Phorodon humuli*; *Rhopalosiphum insertum*, *Rhopalosiphum padi*; *Toxoptera aurantii*; *Nasonovia ribisnigri*; *Hya-lopterus pruni*;

- fehér legyek, pl. *Trialeurodes vaporario-rum*; *Aleurothrixus floccosus*; *Bemisia tabaci*; *Aleurodes prolettela*; *Aleurocanthus woglumi*; *Dialeurodes citri*;

- levélszövő, pl. *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Psylla pirisuga*, *Psylla piricula*; *Trioza apicalis*;

- a növényvédelemben jelentős atkák, pl. *Tetranychidae* (szövőatkák), különösen *Tetra-nychus urticae*, *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus turkestani*, *Tetranychus McDa-nieli*, *Tetranychus kanzawai*; *Panonychus ul-mi*, *Panonychus citri*; *Phyllocoptruta oleivora*; *Aculus schlechtendali*; *Phyllocoptes vitis*;

Aceria essigi, *Aceria gracillii*; *Cecidophyopsis ribis*; *Eriophyes vitis*;

Eotetranychus sexmaculatus, *Eotetranychus carpini*; *Hemitarsonemus latus*;

- az állatgyógyászatban jelentős atkák, pl. *Macronyssus bursa*, *Macronyssus sylviarum*, *Macronyssus lacoti*; *Dermanyssus gallinae*; különösen az *Ixodidae* és *Argasidae* családok-ba és a *Boophilus*, *Amblyomma*, *Hyalomma*, *Rhipicephalus*, *Ixodes*, *Argas* és *Ornithodoros* rendekbe tartozó kártevők.

Az (I) általános képletű vegyületek hatásukat érintkezés és a táplálék elfogyasztá-sa útján fejtik ki. Ezenkívül bizonyos (I) ál-talános képletű vegyületeket különböző nö-vények felvesznek és így a növények táplál-kozó kártevőt elpusztítják. Ezek a vegyüle-tek tehát szisztémikus hatásúak.

A találmányunk szerinti inszekticid és akaricid szerek hatásos mennyiségben leg-alább egy (I) általános képletű vegyületet és formálási segédanyagokat tartalmaznak. A ta-lálmányunk szerinti inszekticid és akaricid szerek készítéséhez előnyösen legalább egy alábbi formálási segédanyagot alkalmazunk: szilárd hordozóanyagok: oldó- illetve disz-pergálószer; tenzidek (nedvesítő- és emul-géálószer); diszpergálószer (tenzidhatás nélkül) és stabilizálószer.

Az (I) általános képletű hatóanyagokat adott esetben további formálási segédanya-gok felhasználásával szokásos készítmények-ké - pl. oldatokká, szuszpenziókká, emulziók-ká, emulgeálható koncentrátumokká, paszták-ká, habanyagokká, porkeverékké, porkészít-ményekké és szemcsékké - alakítjuk.

Szilárd hordozóanyagként elsősorban természetes ásványi anyagok, pl. kaolin, agyagféleségek, kovasav, talkum, betonit, kréta, mészkő, kvarc, dolomit, attapulgit, montmorillonit és diatomaföld; szintetikus és-

ványi anyagok, pl. nagydiszperzitású kovássav, alumínium-oxid és szilikátok; szerves anyagok, pl. cellulóz, keményítő, karbamid és műgyanták; és műtrágyák (pl. foszfátok és nitrátok) jöhetnek tekintetbe. A szilárd hordozóanyagok por alakúak vagy szemcséséek lehetnek.

A felhasználható oldószerek közül az alábbiakat említjük meg: aromás szénhidrogének (pl. toluol, xilolok, benzol vagy alkil-naftalinok); klórozott aromás és alifás szénhidrogének (pl. klór-benzolok, klór-etilén és metilén-klorid); alifás szénhidrogének (pl. ciklohexán és paraffinok, mint pl. ásványolaj-frakciók); alkoholok (pl. butanol és glikol); éterek és észterek; ketonok (pl. acetone, metil-etil-keton, metil-izobutil-keton és ciklohexanon); erősen poláros oldószerek (pl. dimetil-formamid, N-metil-pirrolidon és dimetil-szulfid). Előnyösen alkalmazhatunk 30 °C-nál magasabb lobbanáspontú és 50 °C-nál magasabb forráspontú oldó- illetve diszpergálószereket. Oldószerként víz is felhasználható. Ezenkívül ún. cseppfolyósított gáz alakú hordozóanyagokat is alkalmazhatunk oldó- illetve diszpergálószerként. Ezek szobahőmérsékleten és normálynomáson gáz alakú anyagok. E célra előnyösen aeroszol-hajtógázokat alkalmazhatunk, így pl. halogénezett szénhidrogének (pl. diklór-difluor-metán).

Amennyiben a hatóanyagot oldószerként vízzel nedvesítjük meg, szerves oldószert is használhatunk segédoldószerként. Tenzidként (nedvesítő- és emulgeálószer) nemionos vegyületek alkalmazhatók, így pl. zsírsavaknak, zsíralkoholoknak vagy zsírhelyettesített fenoloknak etilén-oxiddal képezett kondenzációs termékei; cukor és többértékű alkoholok zsírsav észterei és -étere; cukrok vagy többértékű alkoholok etilén-oxiddal képezett kondenzációs termékei; etilén-oxid és propilén-oxid tömbpolimerek; vagy alkil-dimetil-amin-oxidok.

Tenzidként anionos vegyületek is felhasználhatók, így pl. szappanok; zsírsavészterek, pl. dodecil-nátrium-szulfát, oktadecil-nátrium-szulfát s cetil-nátrium-szulfát; alkil-szulfonátok, aril-szulfonátok és zsíraromás szulfonátok, pl. alkil-benzol-szulfonátok, mint pl. kalcium-dodecil-benzolszulfonát és butil-naftalinszulfonát; komplex zsírszulfonátok, pl. olajsav és N-metil-aurin amidkondenzációs termékei és a dioktil-szukcinát nátrium-szulfonátja.

Tenzidként kationos vegyületek is alkalmazhatók, pl. alkil-dimetil-benzil-ammónium-kloridok, dialkil-dimetil-ammónium-kloridok, alkil-trimetil-ammónium-kloridok és etoxilezett kvaterner ammónium-kloridok.

Diszpergálószerként (tenzidhatás nélkül) elsősorban az alábbi vegyületek jönnek tekintetbe: lignin; ligninszulfonsav nátrium- és ammóniumsói; maleinsavanhidrid-diizobutilén kopolimerek nátriumsói; naftalin és formalde-

hid szulfonált polikondenzációs termékeinek nátrium- és ammóniumsói; szulfitszennylúgok.

A különösen sűrítő- illetve lerakódásgátló szerként alkalmas diszpergálószerek közül pl. a metil-cellulózt, karboxi-metil-cellulózt, hidroxietil-cellulózt, poli(vinil-alkohol)-t, alginátokat, kazeinátokat és véralbumint említjük meg.

Stabilizálószerként savmegkötőszerek (pl. epiklórhidrin, fenil-glicidil-éter és szójaepoxid); antioxidánsok (pl. galluszsavészterek és butil-hidroxietil-toluol); UV-abszorberek (pl. helyettesített benzofenon-származékok, difenil-akrilnitrilsav-észterek és fahéjsavészterek) és dezaktivátorok (pl. etilén-diaminotetraecetsav sói és poliglikolok) alkalmazhatók.

A találmányunk szerinti készítményekhez további hatóanyagok is hozzákeverhetők, pl. másfajta kártevőirtószerek, kártevőcsalogató anyagok, fungicid vagy baktericid szerek, növényi növekedésszabályozók és műtrágyák. A fenti kombinációk célja az aktivitás fokozása vagy a hatásspektrum bővítése. A további hatóanyagok adott esetben az ismert adalékok hatását kiegyenlítik.

Azt tapasztaltuk, hogy a (I) általános képletű vegyületeket tartalmazó készítmények - különösen az előnyösként kiemelt képviselőket tartalmazók - más akaricid hatóanyagokkal igen előnyösen kombinálhatók, éspe-dig elsősorban az atkák mozgó stádiumban levő fejlettségi formái ellen hatásos szerekkel. E célra ismert akaricid szerként pl. amitraz, avermectin, benzoximát, brómpropilát, klórbenzilát, cihexatin, dikofol, fenbutatinoxid, metidation, propargit és 5,7-dihidro-6H-dibenz[c,e]azepin-6-karboximidsav-etil-észter alkalmazható, továbbá akaricid hatású piretroidok, mint pl. fluvalinát, bifentrin és ciano-3-(fenoxi-benzil)-3-(2-klór-2,3,3-trifluor-prop-1-enil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát. A kezelés a keverékkel egyidejűleg vagy a hatóanyagokkal külön-külön történhet. A kombináció alkalmazásának előnye, hogy a (I) általános képletű hatóanyag kiegyenlíti az ismert akaricidok hátrányát. Az ismert akaricid szerek felhasználása esetén elsősorban a kifejlett formák pusztulnak el, ugyanis a tojások és a lárvák életben maradnak és gyorsan új kártevő populációvá fejlődhetnek. A kombinációs készítmény a kártevők ezen formáit is elpusztítja.

A találmányunk szerinti inszekticid és akaricid szerek - típusuktól függően - 0,01-80 tömeg% (I) általános képletű hatóanyagot tartalmaznak. A hatóanyagot tárolásra és szállításra igen alkalmas formában is formálhatjuk. Az emulgeálható koncentrátumok nagy hatóanyag-tartalmú készítmények. A koncentrátumokat a bennük levőkkel azonos vagy azoktól eltérő formálási segédanyagokkal a kívánt koncentrációra hígítva felhasználásra kész permetleveket kapunk; ezek hatóanyag-tartalma általában a tartomány alsó

részébe esik. Az emulgeálható koncentrátumok hatóanyag-tartalma általában 5-80%, előnyösen 10-80 tömeg%. A felhasználásra kész formák pl. oldatok, emulziók, szuszpenziók, habanyagok, porkeverékek, paszták, porozószerek, szemcsék stb. lehetnek. A felhasználásra kész készítmények hatóanyag-tartalma tag határokon belül változhat; a permetlevelek általában kb. 0,005-0,5 tömeg% hatóanyagot tartalmazhatnak. Az „ultra-low-volume” (ULV) alkalmazás során előnyösen 10-20 tömeg% hatóanyag-tartalmú permetlevelek alkalmazhatók. A „low-volume” (LV) és „high-volume” (HV) módszerekhez előnyösen 0,01-0,5 tömeg% illetve 0,005-0,1 tömeg% hatóanyag-tartalmú permetleveket alkalmazunk. A szemcsés készítmények hatóanyag-tartalma előnyösen 5-50 tömeg%.

A találmányunk szerinti gyomirtószereket oly módon állíthatjuk elő, hogy legalább egy (I) általános képletű vegyületet formálási segédanyagokkal összekeverjük.

Eljárhatunk pl. ismert módon, hogy a hatóanyagot szilárd hordozóanyagokkal összekeverjük, megfelelő oldó- illetve diszpergálószerben oldjuk vagy szuszpendáljuk, adott esetben tenzidek (nedvesítő- vagy emulgeálószer) vagy diszpergálószer jelenlétében, illetve az előzetesen elkészített emulgeálható koncentrátumot oldó- illetve diszpergálószerrel hígítjuk.

A por alakú készítményeket oly módon állíthatjuk elő, hogy a hatóanyagot szilárd hordozóanyaggal összekeverjük és összeőröljük; vagy a szilárd hordozóanyagot a hatóanyag oldatával vagy szuszpenziójával átitatjuk és az oldó- vagy szuszpendálószer elpárologtatással, melegítéssel vagy vákuumszivattással eltávolítjuk. Tenzidek illetve diszpergálószer hozzáadásával a por alakú szerek vízzel megfelelően nedvesíthetővé tehetők és vizes hígítással könnyen permetléként felhasználható vizes szuszpenziókká alakíthatók.

Eljárhatunk oly módon is, hogy az (I) általános képletű hatóanyagot tenziddel és szilárd hordozóanyaggal összekeverve vízben diszpergálódó nedvesíthető port készítünk. Más módszer szerint a hatóanyagból és szilárd szemcsés hordozóanyagból szemcsés készítményt állítunk elő.

Az (I) általános képletű vegyület sóját kívánt esetben vízzel nem-elegyedő oldószerben (pl. aliciklikus ketonban) oldhatjuk, az oldószer célszerűen oldott formában emulgeálószerrel tartalmaz. A kapott oldat víz hozzáadásakor önemulgeálódó viselkedést mutat. Eljárhatunk oly módon is, hogy a hatóanyagot az emulgeálószerrel összekeverjük és a keveréket vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk. Más eljárás szerint a hatóanyagot előbb az oldószerben oldjuk, majd az emulgeálószerrel hozzáadjuk és a kapott keveréket vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk. A fenti módszerrel emulgeálható koncentrátum-

mok és felhasználásra kész emulziók egyaránt előállíthatók.

A készítményt a talajra, a levélzetre, a raktárakban tárolt terményre vagy anyagokra juttathatjuk - az irtandó kártevő fajtájától függően. A kártevőirtó hatást érintkezés útján vagy a táplálékkal való felvétellel érjük el.

A találmányunk szerinti inszekticid és akaricid szereket szokásos módszerekkel alkalmazhatjuk, pl. permetezés, porlasztás, ködképzés, porozás, szórás, barázdabajuttatás, füstölés, öntés, csávázás stb. útján.

A porkészítményeket pl. beporzó készülékek segítségével juttathatjuk ki a kártevőkre, illetve a megvéendő tárgyakra és anyagokra (pl. növényekre). A vizes szuszpenziók pl. permetlé formájában alkalmazhatók.

A növényvédelemben általában hektáronként kb. 120-500 g (I) általános képletű hatóanyag(ok) dózis elegendő a kívánt hatás eléréséhez. így pl. 2000 liter, 0,006-0,025 tömeg% hatóanyag-tartalmú permetlével 1 hektár növényzettel borított talaj megvédhető.

Találmányunk további részleteit az alábbi példákban ismertetjük anélkül, hogy találmányunkat a példákra korlátoznánk.

1. A (I) általános képletű hatóanyagok előállítása

1. példa

0,19 g nátrium-hidridet 10 ml N,N-dimetil-formamidba bemérünk. Keverés közben 10 perc alatt 2,3 g 3-(2-fluor-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol 15 ml N,N-dimetil-formamiddal képezett oldatát csepegtetjük be. Az elegyet 45 percen át keverjük, majd az időközben barnává vált oldathoz jégűtés közben 1,17 g metil-jodidot csepegtetünk. A reakcióelegyet egy órán át keverjük, majd jegesvízbe öntjük és a vizes elegyet etil-acetáttal háromszor extraháljuk. Az egyesített extraktumokat vízzel és telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, vízmentes nátrium-szulfát felett szárítjuk és vákuumban bepároljuk. Az izomer N-metil-triazolok kapott keverékét kovasavgélen kromatográfiás úton választjuk szét. N-hexán és etil-acetát 19:1 arányú elegyével tiszta 5-(2-fluor-fenil)-1-metil-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (C-vegyület) eluálunk. Gyantaszűrű termék. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,93 d, CH_3 , kapcsolat F-el).

N-hexán és etil-acetát 9:1 arányú elegyével végzett további eluálással tiszta 3-(2-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (B-vegyület) izolálunk. Op.: 104-107 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,82 (s, CH_3).

A fenti eljárással analóg módon az alábbi vegyületeket állítjuk elő:

3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és metil-jodid reakciójával az izomer N-metil-triazolok keverékét, majd a keverékből tiszta 5-(2-klór-fenil)-1-metil-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt, gyantaszzerű termék, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,86 (s, CH_3); és tiszta 3-(2-klór-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt, op.: 90-92 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3,78 (s, CH_3);

3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és etil-bromid reakciójával az izomer N-etil-triazolok keverékét, majd a keverékből tiszta 1-etil-5-(2-klór-fenil)-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (D-vegyület), gyantaszzerű termék, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,47 (t, CH_2CH_3), 4,10 (q, CH_2CH_3); és tiszta 1-etil-3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (E-vegyület), gyantaszzerű termék, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,45 (t, CH_2CH_3), 4,04 (q, CH_2CH_3);

3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és allil-bromid reakciójával 1-allil-5-(2-klór-fenil)-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és 1-allil-3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol 1:1 arányú keverékét, olaj, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,63 és 4,71 (m, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,09 és 5,22 (m, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,91-6,01 (m, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); és a megfelelő 1-propenil-triazolokat, azaz 5-(2-klór-fenil)-1-(1-propenil)-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és 3-(2-klór-fenil)-1-(1-propenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol 1:1 arányú keverékét, E/Z keverék, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,77, 1,81, 2,0 és 2,10 (mindenkor dd, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$);

3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és n-propil-jodid reakciójával 5-(2-klór-fenil)-1-(n-propil)-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és 3-(2-klór-fenil)-1-(n-propil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol 11:9 arányú keverékét, olaj, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,84 és 0,89 (t, CH_3CH_2), 1,85-1,96 (m, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4,02 és 3,94 (t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$);

3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és izopropil-jodid reakciójával 5-(2-klór-fenil)-1-izopropil-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és 3-(2-klór-fenil)-1-izopropil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol 11:9 arányú keverékét, szilárd anyag, op.: 82-85 °C;

3,5-bisz[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és metil-jodid reakciójával 1-metil-3,5-bisz[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (F-vegyület), op.: 108-111 °C;

3-(0-tolil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és metil-jodid reakciójával 1-metil-3-(0-tolil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol (G-vegyület) és 1-metil-5-(0-tolil)-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol (H-vegyület) 1:1 arányú keverékét, olaj, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,3 és 2,63 (s, C- CH_3), 3,76 és 3,85 (s, N- CH_3), 7,2-8,2 (8 aromás H);

3-(2-fluor-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és etil-bromid reakciójával az izomer N-etil-triazolok keverékét és ebből a keverékből tiszta 1-etil-3-(2-fluor-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (I-vegyület) (op.: 72-74 °C) és tiszta 1-etil-5-(2-fluor-fenil)-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,51 (t, CH_3), 4,23 (q, CH_2), 7,05-8,1 (8 aromás H);

3-(2,6-diklór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol és metil-jodid reakciójával az izomer N-metil-triazolok keverékét és ebből a keverékből tiszta 5-(2,6-diklór-fenil)-1-metil-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (J-vegyület) (op.: 101-103 °C) és tiszta 3-(2,6-diklór-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt, gyantaszzerű termék, tömegspektrum: 371 (55), 352 (2), 200 (100), 181 (12), 152 (55) állítunk elő.

2. példa

2 g 2,6-difluor-benzimidzav-etil-észter és 15 ml dietil-éter oldathoz 1,09 g trietil-amint adunk és az elegyet jégfürdőn 0-5 °C-ra hűtjük. Ezután 2,25 g 2-(trifluor-metil)-benzoi-klorid 5 ml dietil-éterrel képzett oldatát csepegtetjük 10 perc alatt hozzá és a reakcióelegyet egy órán át 0-5 °C-on keverjük. A reakcióelegyet feldolgozás céljából jegesvízbe öntjük és a vizes elegyet dietil-éterrel háromszor extraháljuk. Az egyesített extraktumokat egymás után vízzel, félteltített nátrium-klorid-oldattal és tellített nátrium-klorid-oldattal mossuk, vízmentes nátrium-szulfát felett szárítjuk és vákuumban bepároljuk. Nedves sárga szilárd anyag alakjában 4,94 g nyers N-[2-(trifluor-metil)-benzoi]-2,6-difluor-benzimidzav-etil-észter kapunk. Op.: 64-69 °C.

4,0 g fenti nyersterméket további tisztítás nélkül metilén-kloridhoz adunk és 10 °C-ra hűtjük. Ezután 3 perc alatt keverés közben 0,54 g metil-hidrazint csepegtetünk hozzá, a reakcióelegyet szobahőmérsékleten 30 percen át keverjük, majd 30 percen keresztül visszafolyató hűtő alkalmazása mellett forraljuk, az átalakulatlan kiindulási anyag reagáltatása céljából. A reakcióelegyet vízbe öntjük és metilén-kloriddal kétszer extraháljuk. Az egyesített extraktumokat vízzel mossuk, vízmentes nátrium-szulfát felett szárítjuk és vákuumban bepároljuk. Az olajos maradékot kovasavgélen végzett kromatográfiával tisztítjuk és 4:1 arányú n-hexán/etil-acetát eleggyel eluáljuk. Szilárd anyag alakjában 3-(2,6-difluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (K-vegyület) kapunk, op.: 103-107 °C.

A fenti eljárással analóg módon az alábbi vegyületeket állítjuk elő:

2-bróm-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2-bróm-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(2-bróm-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (L-vegyület), op.: 90-94 °C;

2,4-diklór-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2,4-diklór-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(2,4-diklór-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (M-vegyület), op.: 101-103 °C, ¹H-NMR (CDCl₃): 3,80 (s, CH₃), 7,2-8,05 (7 aromás H);

2-metoxi-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2-metoxi-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(2-metoxi-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt. (N-vegyület) op.: 74-78 °C;

2,5-diklór-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2,5-diklór-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(2,5-diklór-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt, op.: 60-63 °C;

nikotinimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-3-piridil-karboximidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 1-metil-3-(3-piridil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt, ¹H-NMR (CDCl₃): 3,76 (s, CH₃), 7,3-8,0 (CH-4 és 4 aromás H), 8,43 (ddd, CH-5), 8,68 (dd, CH-6), 9,41 (d, CH-2);

2-klór-6-fluor-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2-klór-6-fluor-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(2-klór-6-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (O-vegyület), op.: 80-84 °C;

2-klór-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2-klór-benzimidzav-etil-észtert (op.: 64-65 °C) és e vegyület 2,2,2-trifluor-etil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(2-klór-fenil)-1-(2,2,2-trifluor-etil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt, ¹H-NMR (CDCl₃): 4,62 (q, CH₂CF₃), 7,3-8,1 (8 aromás H);

2-piridil-karboximidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2-piridil-karboximidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 1-metil-3-(2-piridil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt, ¹H-NMR (CDCl₃): 3,8 (s, CH₃), 7,15-8,0 (6H), 8,2 (m, 1H), 8,73 (m, 1H);

izonikotinimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-4-piridil-karboximidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 1-metil-3-(4-piridil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt, op.: 143-146 °C;

2-klór-4-fluor-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2-klór-4-fluor-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(2-klór-4-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (P-vegyület), op.: 67-69 °C;

2-jód-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2-jód-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(2-jód-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (Q-vegyület), op.: 84-88 °C;

2,4-difluor-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2,4-difluor-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(2,4-difluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (R-vegyület), op.: 54-56 °C;

4-klór-2-fluor-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2-fluor-4-klór-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(4-klór-2-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (S-vegyület), op.: 109,5-112 °C;

3-klór-2-fluor-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2-fluor-3-klór-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(3-klór-2-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt, op.: 137-140 °C;

2-(trifluor-metil)-benzimidzav-etil-észter és 2,6-difluor-benzoid-klorid reakciójával N-(2,6-difluor-benzoid)-2-(trifluor-metil)-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1-metil-5-(2,6-difluor-fenil)-1H-1,2,4-triazolt (T-vegyület), op.: 81-86 °C;

2,6-difluor-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2,6-difluor-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület etil-hidrazinnal való reagáltatásával 1-etil-3-(2,6-difluor-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (U-vegyület), op.: 86-89 °C;

2,3-diklór-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoid-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoid]-2,3-diklór-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(2,3-diklór-fe-

nil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt, op.: 86-88 °C;

2-klór-benzimidzav-etil-észter és 4-(trifluor-metil)-nikotinsav-klorid reakciójával N-[4-(trifluor-metil)-nikotinoil]-2-klór-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(2-klór-fenil)-1-metil-5-[4-(trifluor-metil)-3-piridil]-1H-1,2,4-triazolt (X-vegyület), ¹H-NMR (CDCl₃): 3,85 (s, N-CH₃), 7,6-8,1 (5 aromás H), 8,9-9,2 (2 aromás H); tömegspektrum: 338 (100), 319 (5), 166 (94), 138 (95);

2-ciano-benzimidzav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoiil-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoiil]-2-ciano-benzimidzav-etil-észtert és e vegyület metil-hidrazinnal való reagáltatásával 3-(2-ciano-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (V-vegyület), op.: 96,5-99 °C; állítunk elő.

3. példa

1,1 g 3-(2-klór-fenil)-1-(2-hidroxi-etil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol, 1,09 g tionil-klorid és 5 ml toluol elegyét 4 órán át visszafolyató hűtő alkalmazása mellett forraljuk. A reakcióelegyet bepároljuk, a maradékot dietil-éterben felvesszük, az oldatot 5 tömeg%-os nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal kétszer mossuk, vízmentes magnézium-szulfát felett szárítjuk és bepároljuk. A kapott 1-(2-klór-etil)-3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol (W-vegyület) 66-68 °C-on olvad.

II. A (II) általános képletű kiindulási anyagok előállítása

4. példa

2,01 g hidrazin-hidrát és 6 ml etanol oldatát visszafolyató hűtő alkalmazása mellett forraljuk. Ezután 2-fluor-benzoiil-klorid és 2-(trifluor-metil)-benzoiil-klorid azinjának (3,63 g) 30 ml meleg etanollal képezett oldatát 15 perc alatt hozzácsepegtetjük és a reakcióelegyet 45 percen át visszafolyató hűtő alkalmazása mellett forraljuk. Az alkoholt ledesztilláljuk, az olajos maradékot 10 perc alatt 25 ml tömény sósavval (legalább 32%-os) elegyítjük és az elegyet egy órán át 80 °C-on keverjük. A reakcióelegyet jégfürdőn lehűtjük és 30 ml kb. 25%-os ammónium-hidroxid-oldattal meglúgosítjuk. Az elegyet metilén-kloriddal háromszor extraháljuk, vízzel kétszer mossuk, vízmentes nátrium-szulfát felett szárítjuk és bepároljuk. 3,21 g nyers 4-amino-3-(2-fluor-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-4H-1,2,4-triazolt kapunk.

A kapott nyersterméket további tisztítás nélkül 42 ml jégcetben oldjuk és az oldathoz 15 perc alatt 15 °C-on, 1,87 g nátrium-

-nitrit és 8 ml víz oldatát csepegtetjük. A reakcióelegyet egy órán át keverjük, majd 42 ml ammónium-hidroxid-oldat hozzáadásával enyhén meglúgosítjuk. A kiváló terméket szűrjük és 70 °C-on/267 mbar szárítjuk. A kapott tiszta 3-(2-fluor-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol 153-155 °C-on olvad.

A fenti eljárással analóg módon

2-klór-benzoiil-klorid és 2-(trifluor-metil)-benzoiil-klorid azinja és hidrazin-hidrát reakciójával 4-amino-3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-4H-1,2,4-triazolt és e vegyület dezaminálásával 3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt, op.: 172-175 °C;

2-(trifluor-metil)-benzoiil-azin-diklorid és hidrazin-hidrát reakciójával 4-amino-3,5-bisz[2-(trifluor-metil)-fenil]-4H-1,2,4-triazolt és e vegyület dezaminálásával 3,5-bisz[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt, op.: 189,5-192 °C;

0-toluil-klorid és 2-(trifluor-metil)-benzoiil-klorid azinja és hidrazin-hidrát reakciójával 4-amino-3-(0-tolil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-4H-1,2,4-triazolt és e vegyület dezaminálásával 3-(0-tolil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt;

2,6-diklór-benzoiil-klorid és 2-(trifluor-metil)-benzoiil-klorid azinja és hidrazin-hidrát reakciójával 4-amino-3-(2,6-diklór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-4H-1,2,4-triazolt és e vegyület dezaminálásával 3-(2,6-diklór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt állítunk elő.

5. példa

2,64 g nátrium-hidroxid és 34 ml víz oldatához 9,24 g 2-fluor-benzoiil-hidrazidot adunk keverés közben, az elegyet 0-5 °C-ra hűtjük és 20 perc alatt 13,76 g 2-(trifluor-metil)-benzoiil-kloridot csepegtetünk hozzá. A reakcióelegyet további egy órán át 5-10 °C-on keverjük, majd 30 ml vízzel hígítjuk. A kiváló kristálykását szűrjük, kevés vízzel mossuk és 80 °C-on/241 mbar szárítjuk. A kapott 1-(2-fluor-benzoiil)-2-[2-(trifluor-metil)-benzoiil]-hidrazin 171-173 °C-on olvad.

17,4 g fenti terméket 20 perc alatt részletekben 33,3 g foszfor-pentaklorid és 50 ml 1,2-diklór-benzol 110 °C-ra melegített oldatához adunk. A reakcióelegyet egy órán át 110 °C-on melegítjük, majd az oldószert és a foszfor-pentaklorid fölöslegét vizsugár-szivattyúval előidézett vákuumban ledesztilláljuk. A lehűlt maradékhoz vizet adunk és etil-acetáttal háromszor extraháljuk. Az egyesített extraktumokat vízzel kétszer mossuk, vízmentes nátrium-szulfát felett szárítjuk és vákuumban bepároljuk. A szilárd maradékot kovásvégelen végzett kromatográfiával és 19 : 1 arányú n-hexán/etil-acetát

eleggyel való eluálással tisztítjuk. A 2-fluor-benzoil-klorid és 2-(trifluor-metil)-benzoil-klorid kapott tiszta azinja 73-75 °C-on olvad.

(N-hexán és etil-acetát 2 : 1 arányú elegyével végzett utólagos futtatással kapjuk a melléktermékként kisebb mennyiségben keletkező 2-(2-fluor-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1,3,4-oxadiazolt, op.: 68-69 °C, n-hexán és etil-acetát elegyből való átkristályosítás után).

A fenti eljárással analóg módon az alábbi vegyületeket állítjuk elő:

2-klór-benzoil-hidrazid és 2-(trifluor-metil)-benzoil-klorid reakciójával 1-(2-klór-benzoil)-2-[2-(trifluor-metil)-benzoil]-hidrazint (op.: 241-243 °C), majd e vegyület klórozásával a 2-klór-benzoil-klorid és 2-(trifluor-metil)-benzoil-klorid azinját, op.: 81,5-82,5 °C (izopropanolos átkristályosítás után);

2-(trifluor-metil)-benzoil-hidrazid és 2-(trifluor-metil)-benzoil-klorid reakciójával nyers 1,2-bisz[2-(trifluor-metil)-benzoil]-hidrazint és e vegyület klórozásával 2-(trifluor-metil)-benzoil-azin-dikloridot, op.: 100-104 °C;

0-toluil-hidrazid és 2-(trifluor-metil)-benzoil-klorid reakciójával nyers 1-(0-toluil)-2-[2-(trifluor-metil)-benzoil]-hidrazint és e vegyület klórozásával 0-toluil-klorid és 2-(trifluor-metil)-benzoil-klorid azinját, op.: 55-57 °C;

2,6-diklór-benzoil-hidrazid és 2-(trifluor-metil)-benzoil-klorid reakciójával 1-(2,6-diklór-benzoil)-2-[2-(trifluor-metil)-benzoil]-hidrazint és e vegyület klórozásával a 2,6-diklór-benzoil-klorid és 2-(trifluor-metil)-benzoil-klorid azinját állítjuk elő.

III. A (VI) általános képletű kiindulási anyagok előállítása

39,2 g trietil-oxonium-tetrafluorborát és 325 ml metilén-klorid oldatához 32,5 g 2-(trifluor-metil)-benzamidot adunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 48 órán át keverjük, majd 10%-os nátrium-karbonát-oldat és jég elegybe öntjük és metilén-kloriddal háromszor extraháljuk. Az egyesített extraktumokat 10%-os nátrium-karbonát-oldattal kétszer mossuk, vizmentes nátrium-szulfát felett szárítjuk és vákuumban bepároljuk. Az olajos barna maradékot magasvákuumban ledesztilláljuk. A kapott tiszta 2-(trifluor-metil)-benzimid-sav-etil-észter forráspontja 67 °C/-0,2 mbar.

A fenti eljárással analóg módon az alábbi vegyületeket állítjuk elő:

2,5-diklór-benzamid és trietil-oxonium-tetrafluorborát reakciójával 2,5-diklór-benzimid-sav-etil-észter, op.: 40-43 °C;

4-klór-2-fluor-benzamid és trietil-oxonium-tetrafluorborát reakciójával 4-klór-2-fluor-benzimid-sav-etil-észter, olaj, tömegspektrum: 202 (3,5), 201 (1), 200 (10), 182 (2), 173 (27), 157 (100), 156 (75);

2-jód-benzamid és trietil-oxonium-tetrafluorborát reakciójával 2-jód-benzimid-sav-etil-észter, olaj, ¹H-NMR (CDCl₃): 1,42 (t, CH₃), 4,38 (q, CH₂), 6,8-7,6 (3 aromás H + NH), 7,8-8,05 (1 aromás H);

3-klór-2-fluor-benzamid és trietil-oxonium-tetrafluorborát reakciójával 3-klór-2-fluor-benzimid-sav-etil-észter, olaj, tömegspektrum: 200 (10), 173 (25), 166 (15), 157 (100), 156 (73);

2,4-difluor-benzamid és trietil-oxonium-tetrafluorborát reakciójával 2,4-difluor-benzimid-sav-etil-észter, olaj, tömegspektrum: 184 (10), 166 (3), 157 (36), 141 (100), 140 (95);

2,3-diklór-benzamid és trietil-oxonium-tetrafluorborát reakciójával 2,3-diklór-benzimid-sav-etil-észter, olaj, tömegspektrum: 216 (16), 189 (20), 182 (9), 173 (100), 172 (56);

2-klór-4-fluor-benzamid és trietil-oxonium-tetrafluorborát reakciójával 2-klór-4-fluor-benzimid-sav-etil-észter, olaj, ¹H-NMR (CDCl₃): 1,43 (t, CH₃), 4,40 (q, CH₂), 6,9-7,8 (3 aromás H + NH) állítunk elő.

IV. A (IX) általános képletű kiindulási anyagok előállítása

7. példa

A 2. példában ismertetett eljárással analóg módon 2-klór-benzimid-sav-etil-észter és 2-(trifluor-metil)-benzoil-klorid reakciójával N-[2-(trifluor-metil)-benzoil]-2-klór-benzimid-sav-etil-észter (op.: 64-65 °C) és e vegyület 2-(hidroxi-etil)-hidraziddal való reagáltatásával 3-(2-klór-fenil)-1-(2-hidroxi-etil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazolt (op.: 115 °C) állítunk elő.

IV. Formálási példák

8. példa

Alábbi összetételű emulgeálható koncentrátumot készítettünk:

Komponens	Mennyiség, g/liter
(I) általános képletű hatóanyag, pl. 3-(2,6-difluor-fenil)-1-metil-5-[2- -(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4- -triazol	250
Nonil-fenol-(10)-etoxilát (emulgeálószer)	50
Kalcium-dodecil-benzolszulfonát (emulgeálószer)	25
Mono-, di- és tri-(kis szénatomszámú alkil)-benzolok elegye (oldószer)	ad 1000 ml

A hatóanyagok és e két emulgeálószer az oldószerben szobahőmérsékleten oldjuk. A 15 keletkező emulgeálható koncentrátum vizes hígításakor permetléként felhasználható emulziót kapunk.

9. példa

Alábbi összetételű porkeveréket készítünk:

Komponens	Mennyiség, tömeg%
(I) általános képletű hatóanyag, pl. 3-(2-bróm-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor- -metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol	50
Nátrium-lauril-szulfát (nedvesítő-/diszpergálószer)	1
Nátrium-lignoszulfonát (diszpergálószer)	2
Hidratált kovasav (kb. 87% SiO ₂) (inert por alakú hordozó)	5
Kaolin [főként Al ₂ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄] (inert por alakú hordozó)	42
	100

A hatóanyagot a formálási segédanyagokkal megfelelő berendezésben homogén 35 összekeverjük. A kapott port megfelelő őrlő-berendezésben (pl. kalapács-, golyós- vagy légsugármalomban) az optimális biológiai hatás kifejtéséhez szükséges szemcsenagyságra 40 finomraőröljük és ismét átkeverjük. A kapott porkeverék vízzel spontán nedvesedik és jó lebegőképességű, felhasználásra kész permetlevet ad.

10. példa

Diszpergáló szemcse és permetlé készítése

Diszpergálható szemcséket oly módon készítünk, hogy a kristályos és kb. 80 °C 40 vagy magasabb olvadáspontú (I) általános képletű vegyületet az alábbi komponensekkel keverjük össze:

Komponens	Mennyiség, tömeg%
(I) általános képletű hatóanyag, pl. 3-(2-klór-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor- -metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol	80,0
Diszpergálószer, pl. nátrium-naftalin- szulfonát és formaldehid kondenzációs terméke	8,0
Nedvesítőszer, pl. nátrium-lauril-szulfát	1,0
További nedvesítőszer, pl. nátrium-szulfó- szukcinát	1,0
Kötőanyag, pl. poli(vinil-pirrolidon)	1,0
Szilárd hordozóanyag, pl. kaolin	9,0
Össztömeg	100,0

A fenti anyagok keverékét légsugárma-
lomban finomra őröljük, majd a kapott porra
pelletírozó tányéron vagy granuláló keverőbe-
rendezésben poli(vinil-pirrolidon)-vizes olda-
tát permetezzük agglomerátum képződéséig. A
hozzáadott vizet szárítással eltávolítjuk. A
túl durva illetve túl finom részecskéket szí-
tálással választjuk el.

Az ily módon készített szemcséhez vizet
adunk. A szemcsét vízben addig keverjük,

míg az a primer porrézecsékékre szét nem
esik.

5 11. példa

Porozószer készítése

Alábbi összetételű porozószer készí-
tünk:

Komponens

Mennyiség, tömeg%

(I) általános képletű hatóanyag, pl.

3-(2-klór-4-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-

-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol

Szilárd hordozóanyag, pl. hidratált kovasav

További szilárd hordozóanyag, pl. talkum

0,5

0,5

99,0

Össztömeg

100,0

Az (I) általános képletű hatóanyagot és
a kovasavat összekeverjük és megőröljük. A
kapott előkeveréket a megőrölt talkumporral
összekeverjük. Az ily módon nyert porkeve-
réket porozószükszűlék segítségével a vé-
dendő tárgyra vagy terményre szórjuk ki.

A találmányunk szerinti készítmények
rovarirtó hatását pókatka és fekete bablevél-
tetű ellen az alábbiakban ismertetésre kerülő
tesztek segítségével igazoljuk.

Az alábbi teszt-vegyületeket alkalmaz-
zuk:

A-vegyület = 3-(2-klór-fenil)-1-metil-5-[2-
-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-
-triazol;

B-vegyület = 3-(2-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-
-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-
-triazol;

C-vegyület = 5-(2-fluor-fenil)-1-metil-3-[2-
-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-
-triazol;

D-vegyület = 1-etil-5-(2-klór-fenil)-3-[2-(tri-
fluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-tria-
zol;

E-vegyület = 1-etil-3-(2-klór-fenil)-5-[2-(tri-
fluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-tria-
zol;

F-vegyület = 1-metil-3,5-bisz[2-(trifluor-me-
til)-fenil]-1H-1,2,4-triazol;

G-vegyület = 1-metil-3-(2-tolil)-5-[2-(trifu-
or-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol;

H-vegyület = 1-metil-5-(2-tolil)-3-[2-(trifu-
or-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol;

I-vegyület = 1-etil-3-(2-fluor-fenil)-5-[2-(tri-
fluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-tria-
zol;

J-vegyület = 5-(2,6-diklór-fenil)-1-metil-3-[2-
-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-
-triazol;

25 K-vegyület = 3-(2,6-difluor-fenil)-1-metil-5-
-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,-
2,4-triazol;

L-vegyület = 3-(2-bróm-fenil)-1-metil-5-[2-
-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-
-triazol;

30 M-vegyület = 3-(2,4-diklór-fenil)-1-metil-5-
-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,-
2,4-triazol;

N-vegyület = 3-(2-metoxi-fenil)-1-metil-5-[2-
-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-
-triazol;

35 O-vegyület = 3-(2-klór-6-fluor-fenil)-1-metil-
5-[2-(trifluor-metil)-fenil];

40 P-vegyület = 3-(2-klór-4-fluor-fenil)-1-metil-
5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-
1,2,4-triazol;

Q-vegyület = 3-(2-jód-fenil)-1-metil-5-[2-
-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-
-triazol;

45 R-vegyület = 3-(2,4-difluor-fenil)-1-metil-5-
-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,-
2,4-triazol;

S-vegyület = 3-(4-klór-2-fluor-fenil)-1-metil-
5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-
1,2,4-triazol;

50 T-vegyület = 3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1-
-metil-5-(2,6-difluor-fenil)-1H-
1,2,4-triazol;

55 U-vegyület = 1-etil-3-(2,6-difluor-fenil)-5-[2-
-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-
-triazol;

V-vegyület = 3-(2-ciano-fenil)-1-metil-5-[2-
-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-
-triazol;

60 W-vegyület = 1-(2-klór-etil)-3-(2-klór-fenil)-
5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-
1,2,4-triazol;

X-vegyület = 3-(2-klór-fenil)-1-metil-5-[4-
-(trifluor-metil)-3-piridil]-1H-1,-
2,4-triazol.

65

1. teszt

Tetranychus urticae Acarina faj tojásait bablevél lemezkékre helyezzük és a teszt-vegyületek 10^{-6} és 10^{-7} g hatóanyag/ cm^2 dózisai hatásának tesszük ki. Két esetben két teszt vegyület keverékét alkalmazzuk, a megadott tömegarányban. Ezeknél a kísérleteknél a bablevél lemezkéket ($3,8 \text{ cm}^2$) lemezként 8-10 kifejlett nőtény pókatkával fertőzzük meg. Egy nap múlva a nőtényeket eltávolítjuk és a levél lemezkéket (kb. 80 tojással lemezként) a teszt-vegyület acetonos oldataival permetezzük [a teszt-vegyület koncentrációja $0,1$ tömeg% (10^{-6} g/ cm^2 dózis esetén) illetve $0,01$ tömeg% (10^{-7} g/ cm^2 dózis esetén)]. A permettel fertőzött lemezkéket ezután nedves műanyaghabra helyezzük és 7 napon át 25°C -on 60% -os relatív nedvességtartalom mellett inkubáljuk. A kezeletlen és csak acetonnal kezelt bablevél lemezkéket hasonlóképpen fertőzzük meg (kontroll). Az inkubációs időszak végén a lemezkéken kikelt tojások számát meghatározzuk. A kísérlet eredményét az L₂-lárvák kikelési arányának a kontrollhoz viszonyított százalékos csökkenésével fejezzük ki és az 1. táblázatban foglaljuk össze.

1. táblázat

Teszt-vegyület	Kikelés százalékos csökkenése	
	10^{-6} g/ cm^2	10^{-7} g/ cm^2
B	100	100
B + C		
(9:11 keverék)	100	100
D	100	100
E	100	100
F	100	100
G + H		
(1:1 keverék)	100	100
I	100	20
J	100	50
K	100	100
L	100	100
M	100	100
N	100	100
O	100	100
P	100	100
Q	100	100
R	100	100
S	100	100
T	100	93
U	100	100
V	100	100
W	100	93
X	100	100

A fenti adatok igazolják, hogy az (I) általános képletű 1,2,4-triazol-származékok kiváló kártevőirtó hatást fejtenek ki. A pókatka ellen kifejtett hatás mindkét fázisban a legtöbb esetben 100% -os.

2. teszt

Az (I) általános képletű vegyületek atkáktól eltérő kártevőkkel szemben kifejtett hatását is megvizsgáljuk. Aphis fabae (fekete levéltetű) Homoptera fajtát $0,1$ és $0,01$ kg/hatóanyag/hektár dózisban alkalmazott A-, K-, L-, O-, P-, Q- és R-vegyület hatásának tesszük ki. A kísérlet során cserépbe ültetett babnövényeket a teszt-vegyület oldataival [$0,1$ tömeg%-os $0,1$ kg/hektár dózis esetén illetve $0,01$ tömeg% 10^{-7} kg/hektár dózis esetében] lecsurgásig permetezzük. A növényeket megszáradás után három kifejlett nőtény fekete levéltetűvel megfertőzzük és 25°C -on 60% -os relatív nedvességtartalmú térben 15 napon át inkubáljuk. A kezeletlen és acetonnal kezelt hasonló körülmények között fertőzött babnövények szolgálnak kontrollként. Az inkubációs időszak után minden növényen meghatározzuk az utódok számát.

Az eredményeket a utódok számának a kontrollhoz viszonyított százalékos csökkenésével fejezzük ki és a 2. táblázatban foglaljuk össze.

2. táblázat

Teszt-vegyület	Utódok számának százalékos csökkenése	
	$0,1$ kg/hektár	$0,01$ kg/hektár
A	100	100
K	100	100
L	100	99
O	100	89
P	100	100
Q	100	100
R	100	100

A fenti adatokból kitűnik, hogy az összes (I) általános képletű 1,2,4-triazol-származék fekete levéltetűvel szemben kitűnő kártevőirtó hatást fejt ki. A fekete levéltetűvek a Homoptera faj (szívó rovarok) legfontosabb képviselője.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Inszekticid és akaricid szer, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,01-80 tömeg% mennyiségben legalább egy (I) általános képletű 1,2,4-triazol-származékot - a képletben

R¹ jelentése az 1,2,4-triazol-gyűrű 1- vagy 2-helyzetéhez kapcsolódó 1-4 szénatomos alkil- vagy halogén-(1-4 szénatomos alkil)-csoport;

R² jelentése egy vagy két fluor-, klór-, bróm- és/vagy jódatommal, egy 1-4 szénatomos alkil-, halogén-metil-, 1-2 szénatomos alkoxi- vagy cianocsoporttal helyettesített fenilcsoport; és

R³ jelentése 2-(trifluor-metil)-fenil- vagy 4-(trifluor-metil)-3-piridil-csoport -

és egy vagy több formálási segédanyagot - előnyösen szilárd hordozóanyagot és/vagy oldó- illetve diszpergálószer és kívánt esetben nemionos, anionos vagy kationos tenzidet és/vagy diszpergálószer és/vagy különösen sűrítőszerként vagy lerakódásgátló szerként felhasználható diszpergálószer és/vagy stabilizálószer, különösen előnyösen kovasavat, kaolint, talkumot, alkil-benzolokat, acetont, vizet, nonil-fenol-polietoxilátot, kalcium-dodecil-benzolszulfonátot, nátrium-szulfoszukcinátot, nátrium-lauril-szulfátot, nátrium-lignoszulfonátot, nátrium-naftalinszulfonát és formaldehid kondenzációs termékét és/vagy poli(vinil-pirrolidon)-t - tartalmaz. (Elsőbbség: 1985. szeptember 25.)

2. Az 1. igénypont szerinti inszekticid és akaricid szer, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben R² jelentése egy vagy két fluor-, klór-, bróm- és/vagy jódatommal, egy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, egy trifluor-metil-csoporttal, egy 1-2 szénatomos alkoxicsoporthal vagy egy cianocsoporttal helyettesített fenilcsoport és R³ jelentése 2-(trifluor-metil)-fenil-csoport. (Elsőbbség: 1984. december 21.)

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti inszekticid és akaricid szer, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben az R¹ helyettesítő az R³ csoporttal szomszédos helyzetben helyezkedik el. (Elsőbbség: 1985. szeptember 25.)

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti inszekticid és akaricid szer, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben R¹ jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport. (Elsőbbség: 1984. december 21.)

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti inszekticid és akaricid szer, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben R² jelentése legalább az egyik helyettesített orto-helyzetben hordozó helyettesített fenilcsoport. (Elsőbbség: 1984. december 21.)

6. Az 5. igénypont szerinti inszekticid és akaricid szer, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben R² jelentése 2-halogén-fenil- vagy 2,6-dihalogén-fenil-csoport. (Elsőbbség: 1984. december 21.)

7. Az 5. igénypont szerinti inszekticid és akaricid szer, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben R² jelentése 2,4-dihalogén-fenil-csoport. (Elsőbbség: 1985. szeptember 25.)

8. A 2. igénypont szerinti inszekticid és akaricid szer, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként egy alábbi vegyületet tartalmaz: 3-(2-klór-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2,6-difluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 5-(2,6-difluor-fenil)-1-metil-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2-bróm-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2-klór-6-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2,6-diklór-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; vagy 3-(2-klór-4-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol. (Elsőbbség: 1984. december 21.)

9. A 2. igénypont szerinti inszekticid és akaricid szer, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként egy alábbi vegyületet tartalmaz: 5-(2-fluor-fenil)-1-metil-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 1-etil-5-(2-klór-fenil)-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 1-etil-3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 1-metil-3,5-bisz[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 1-metil-3-(2-tolil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 1-metil-5-(2-tolil)-3-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 1-etil-3-(2-fluor-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2-anizil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2-jód-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2,6-difluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(4-klór-2-fluor-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; 3-(2-ciano-fenil)-1-metil-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; vagy 1-(2-klór-etil)-3-(2-klór-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; (Elsőbbség: 1984. december 21.)

10. Az 1. igénypont szerinti inszekticid vagy akaricid szer, *azzal jellemezve*, hogy

hatóanyagként egy alábbi vegyületet tartalmaz:

1-etil-3-(2,6-difluor-fenil)-5-[2-(trifluor-metil)-fenil]-1H-1,2,4-triazol; vagy

3-(2-klór-fenil)-1-metil-5-[4-(trifluor-metil)-3-piridil]-1H-1,2,4-triazol. (Elsőbbség: 1985. szeptember 25.) 5

11. Eljárás (I) általános képletű 1,2,4-triazol származékok előállítására - a képletben 10

R¹ jelentése az 1,2,4-triazol-gyűrű 1- vagy 2-helyzetéhez kapcsolódó 1-4 szénatomos alkil-, halogén-(1-4 szénatomos alkil)- vagy 2-4 szénatomos alkenilcsoport; 10

R² jelentése egy vagy két fluor-, klór-, bróm- és/vagy jódatommal, egy 1-4 szénatomos alkil-, halogén-metil-, 1-2 szénatomos alkoxi- vagy cianocsoporttal helyettesített fenilcsoport vagy 2-, 3- vagy 4- piridil-csoport és 15

R³ jelentése 2-(trifluor-metil)-fenil- vagy 4-(trifluor-metil)-3-piridil-csoport - 20

azzal jellemezve, hogy

a) valamely (II) általános képletű 1H- illetve 2H-1,2,4-triazolt - a képletben R² és R³ jelentése a fent megadott - valamely (III) általános képletű vegyülettel reagáltatunk - a képletben R¹ jelentése a fent megadott és X jelentése kilépő csoport, előnyösen halogénatom - vagy 30

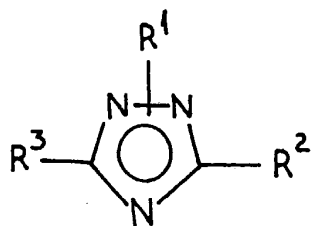
b) valamely (IV) általános képletű vegyületet - a képletben az egyik Y helyettesítő R² csoportot és a másik R³ csoportot jelent; R² és R³ jelentése a fent megadott és R⁴ jelentése 1-6 szénatomos alkilcsoport - valamely (V) általános képletű hidrazinnal reagáltatunk - a képletben R¹ jelentése a fent megadott -, vagy 35

c) R¹ helyén halogén-(1-4 szénatomos alkil)-csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítása esetén, valamely (IX) általános képletű 1- vagy 2-(hidroxil-alkil)-1H- illetve -2H-1,2,4-triazolt - a képletben R⁵ jelentése 40 hidroxil-(1-4 szénatomos alkil)-csoport és R² és R³ jelentése a fent megadott - halogénezőszerezellel kezeltünk. (Elsőbbség: 1985. szeptember 25.) 45

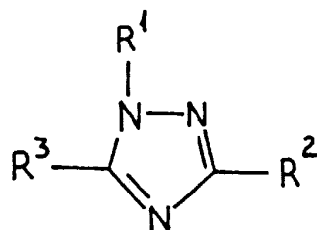
12. A 11. igénypont szerinti eljárás olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, amelyekben R² jelentése egy vagy két fluor-, klór-, bróm- és/vagy jódatommal, egy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, egy trifluor-metil-csoporttal, egy 1-2 szénatomos alkoxicsopotttal vagy egy cianocsoporttal helyettesített fenilcsoport vagy 2-, 3- vagy 4-piridil-csoport és R³ jelentése 2-(trifluor-metil)-fenil-csoport, azzal jellemezve, hogy a megfelelő kiindulási anyagokat alkalmazzuk. 60 (Elsőbbség: 1984. december 21.)

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest - A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
R 4902 - KJK

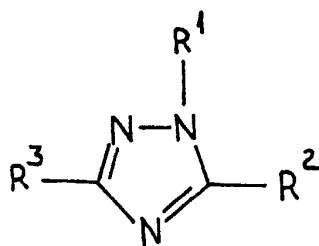
90.2688.66-13-2 Alföldi Nyomda Debrecen - Felelős vezető: Szabó Viktor vezérigazgató



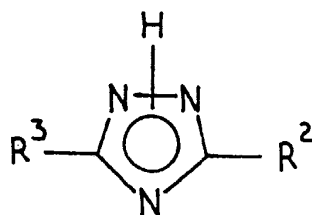
(I)



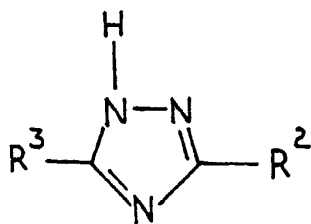
(Ia)



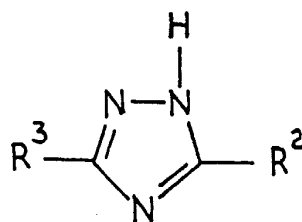
(Ib)



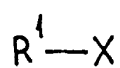
(II)



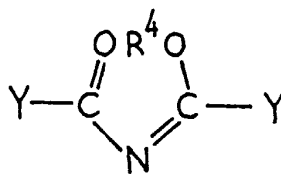
(IIa)



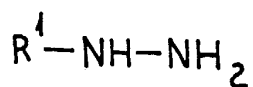
(IIb)



(III)



(IV)



(V)

