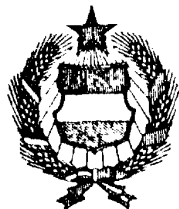


SZABADALMI LEÍRÁS

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

(11)

196689

B

Nemzetközi
osztályjelzet:

(51)

NSZO₄

A 01 N 39/02,

A 01 N 29/04,

C 07 C 43/29

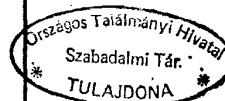
A bejelentés napja: (22) 84. 08. 31. (21) 3298/84.

A bejelentés elsőbbsége: (33) Amerikai Egyesült Államok

(32) 83. 09. 01. (31) 528 711

A közzététel napja: (41) (42) 85. 07. 29.

Megjelent: (45) 1989. 09. 04.



Eltaláló(k): (72)

ROGERS Richard B., Concord, GERWICK III
Clifford B., Clayton, Kalifornia (US)

Szabadalmaz: (73)

The Dow Chemical Company, Midland,
Michigan (US)

(54)

Hatóanyagként fluor-fenoxi-fenoxi-propionsav-származékokat tartalmazó herbicid
készítmények és eljárás a hatóanyagok előállítására

(57) KIVONAT

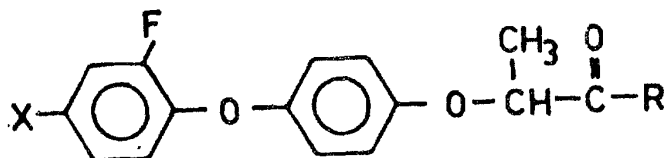
A találmány hatóanyagként (II d) fluor-fenoxi-fenoxi-propionsav-származékokat tartalmazó herbicid készítmény, a képletben

X jelentése klór-, bróm- vagy jódatom vagy trifluor-metil-csoport, és

R jelentése hidroxilcsoport, 1-8 szénatomos alkoxi-csoport, (1-4 szénatomos)alkoxi-(1-4 szénatomos)alkoxi-csoport, 2-6 szénatomos alkenil-oxi-csoport, 2-6 szénatomos alkinilil-oxi-csoport, di(1-4 szénatomos)alkil-amino-(1-4 szénatomos)alkoxi-csoport, 3-6 szénatomos cikloalkil-oxi-cso-

port, aminocsoport, (1-4 szénatomos)alkil-amino-csoport, di(1-4 szénatomos)alkil-amino-csoport, 2-6 szénatomos alkenil-amino-csoport, vagy nitrogénatomján adott esetben 1-3 szénatomos alkil-csoporttal, vagy a gyűrűben adott esetben trifluor-metil-csoporttal, 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, 1-4 szénatomos alkoxicssoporttal vagy halogénatommal szubsztituált anilincsoport.

A (II d) általános képletű vegyületek előállítására két független eljárást ismertetnek.



(II d)

A találmány hatóanyagként új fluor-fenoxi-fenoxi-propionsav-származékokat tartalmazó herbicid készítményekre, továbbá az ilyen vegyületek előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik.

A különféle 4-fenoxi-fenoxi-propionsavak herbicid hatása ismert. A 4 332 961 számú amerikai egyesült államok-beli szabadalmi leírás olyan 2-/4-(4-trifluor-metil-fenoxi)-fenoxi-/alkánkarbonsavakat és származékokat ismertet, amelyekben a 4-trifluor-metil-fenoxi-csoport adott esetben egy klóratommal lehet szubsztituálva. A 4 332 960 számú amerikai egyesült államok-beli szabadalmi leírásból ismertek a 2-/4-(2-hidrogén vagy halogén-4-trifluor-metil-fenoxi)-fenoxi-/propionsav és származékai, a fenti vegyületek közül előnyösek a 2'-helyzetben hidrogénatomot tartalmazó vegyületek.

A fenti két szabadalmi leírásban ismertetett vegyületeknek herbicid hatását is felismerték.

A 4 370 489 számú amerikai egyesült államok-beli szabadalmi leírás a herbicid hatású 2-/4-(2-klór-4-bróm-fenoxi)-fenoxi-/propionsavat és származékait ismerteti.

Azonban a 2-/4-(2-fluor-4-szubsztituált-fenoxi)-fenoxi-/propionsav-származékok nem ismertek.

A találmány szerinti herbicid készítmények hatóanyagát a (II_d) általános képletű fluor-fenoxi-fenoxi-propionsav-származékok – a képletben X jelentése klór-, bróm- vagy jódatom vagy trifluor-metil-csoport, és R jelentése hidroxilcsoport, 1–8 szénatomos alkoxycsoport, (1–4 szénatomos)alkoxi-(1–4 szénatomos)alkoxi-csoport, 2–6 szénatomos alkenil-oxi-csoport, 2–6 szénatomos alkinil-oxi-csoport, di(1–4 szénatomos)alkil-amino-(1–4 szénatomos)alkoxi-csoport, 3–6 szénatomos cikloalkil-oxi-csoport, aminocsoport, (1–4 szénatomos)alkil-amino-csoport, di(1–4 szénatomos)alkil-amino-csoport, 2–6 szénatomos alkenil-amino-csoport, vagy nitrogénatomján adott esetben 1–3 szénatomos alkilcsoporttal vagy a gyűrűben adott esetben trifluor-metil-csoporttal, 1–4 szénatomos alkilcsoporttal, 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal és/vagy halogénatommal szubsztituált anilincsoport – képezik.

A továbbiakban hatóanyagoknak nevezett (II_d) általános képletű vegyületek kétszikű haszonnövények jelenlétében herbicid hatásúaknak bizonyultak, és hatásuk meglepő módon felülmúlta az ismert hasonló herbicid vegyületekét. Ezen túlmenően, az X helyén klóratomot, és méginkább az X helyén brómatomot tartalmazó (II_d) általános képletű vegyületek apró magvú gabonafélék – például búza vagy árpa – esetén meglepő mértékben szelektíveknek bizonyultak, azaz lényegében nem mutattak fitotoxikus hatást az apró magvú gabonafélék ellen.

Ennek megfelelően a találmány egy vagy több hatóanyagot tartalmazó herbicid készítményekre is vonatkozik, valamint eljárást is ismertet a nemkívánatos növények irtására a fenti gabonafélék között. A fenti eljárás lényege, hogy azt a helyet, ahonnan a nemkívánatos növényeket ki akarjuk irtani, különösen a haszonnövények termesztésére használt helyet, preemergens vagy posztemergens módon herbicid hatást kifejlesztő mennyiségű egy vagy több hatóanyagot tartalmazó herbicid készítménnyel kezeljük.

A leírásban használt herbicid hatású vegyület alatt olyan hatóanyagot értünk, amely megakadályozza vagy gátolja a növények növekedését. Növekedéssza-

bályozó vagy herbicid hatású mennyiség alatt a hatóanyag azon mennyiségét értjük, amely növekedésgátlást okoz, beleértve a természetes fejlődéstől való eltéréseket, a növény elpusztítását, fejlődésének szabályozását, kiszáritását, a fejlődés lassítását, és a hasonló hatásokat.

Növény alatt a leírásban mind a csírázó magokat, mind a fejlődésben lévő palántákat, mint a kifejlett növényeket értjük.

Halogénatom alatt fluor-, klór-, jód- és brómatomot értünk.

A (II_d) általános képletű vegyületekben az alkil-csoportok előnyösen 1–8 szénatomot tartalmaznak, az alkenil- és alkinilcsoportok előnyösen 2–6 szénatomosak, az aliciklusos csoportok előnyösen 3–6 szénatomot tartalmaznak.

A (II_d) általános képletű vegyületekben X jelentése előnyösen trifluor-metil-csoport, bróm- vagy klóratom, X jelentése legelőnyösebben brómatom. Legelőnyösebben azok a (II_d) általános képletű vegyületek, amelyek képletében X jelentése brómatom, és R jelentése hidroxilcsoport, 1–8 szénatomos alkoxi-csoport – például metoxi-, etoxi-, propoxi-, izopropoxi-, izobutoxi-, n-butoxi- vagy n-oktíloxi-csoport – vagy metoxi-propoxi-csoport.

A (II_d) általános képletű fenoxi-fenoxi-vegyületeket – a képletben X jelentése fluor-, klór-, bróm- vagy jódatom vagy trifluor-metil-csoport, és R jelentése hidrogénatom, hidroxilcsoport, 1–8 szénatomos alkoxycsoport, (1–4 szénatomos)alkoxi-(1–4 szénatomos)alkoxi-csoport, 2–6 szénatomos alkenil-oxi-csoport, 2–6 szénatomos alkinil-oxi-csoport, di(1–4 szénatomos)alkil-amino-(1–4 szénatomos)alkoxi-csoport, 3–6 szénatomos cikloalkil-oxi-csoport, (1–4 szénatomos)alkil-fenoxi-csoport, fenil-tio-csoport, aminocsoport, (1–4 szénatomos)alkil-amino-csoport, di(1–4 szénatomos)alkil-amino-csoport, (2–6 szénatomos) alkenil-amino-csoport, nitro-fenil-hidrazino-csoport, (1–4 szénatomos)alkil-szulfonil-amino-csoport, (k) vagy (l) képletű csoport, vagy nitrogénatomján adott esetben 1–3 szénatomos alkilcsoporttal, vagy a gyűrűben adott esetben trifluor-metil-csoporttal, 1–4 szénatomos alkilcsoporttal, 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal és/vagy halogénatommal szubsztituált anilincsoport – a fenoxi-fenoxi-alkánkarbonsavak és származékaik előállítására használt eljárásokhoz hasonlóan állítjuk elő, ismert módon.

A (II_d) általános képletű vegyületeket például úgy állíthatjuk elő, hogy egy megfelelően helyettesített 1,2-difluor-benzolt megfelelő hidroxil-fenoxi-vegyület alkálifém- vagy alkáliföldfém-sóival reagáltatunk megfelelő oldószerben, például dimetil-szulfoxidban, dimetil-formamidban, N-metil-pirrolidonban, hexametil-pirofoszfórformamidban, tetra-hidrofuranban vagy acetonitrilben.

A reakciót előnyösen magasabb hőmérsékleten, 65°C és 220°C közötti hőmérséklettartományban játszhatjuk le. A reakciót az A. reakcióvázzal szemlétetjük, a képletekben X jelentése a fent megadott, és Z jelentése (a) általános képletű csoport, ahol R jelentése a fent megadott.

A fenti reakció előnyösen az X helyén trifluor-metil-csoportot tartalmazó (II_d) általános képletű vegyületek előállítására alkalmazható.

Azokat a (II_d) általános képletű vegyületeket, amelyek képletében X jelentése klór- vagy brómatom,

előnyösen úgy állíthatjuk elő, hogy a 4-(4'-klór- vagy bróm-2'-fluor-fenoxi)-fenol alkálifém- vagy alkáliföldfém-sóját egy halogén-Z általános képletű vegyülettel – a képletben Z jelentése a fenti – reagáltatjuk, megfelelő oldószeres közegben, például dimetil-szulfoxidban, dimetil-formamidban, tetrahidrofuranban, N-metil-pirrolidonban, hexametil-pirofoszforamidban vagy acetonitrilben. A reakciót előnyösen magasabb hőmérsékleten, 40°C és 220°C közötti hőmérséklettartományban játszhatjuk le. A reakciót a B. reakcióvázlattal szemléltetjük, a reakcióvázlattban X' jelentése klór- vagy brómatom, Z jelentése a fenti és a fémbázis például nátrium-karbonát vagy kálium-karbonát. A reakcióban azonban szerves bázisokat – például trietil-amint – is használhatunk.

Az így kapott (II d) általános képletű vegyületeket kívánt esetben más (II d) általános képletű vegyületek ké alakíthatjuk, az alábbiak szerint:

i) egy kapott, R helyén 1–8 szénatomos alkoxi-csoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyületet R helyén hidroxilcsoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyülettel hidrolizálunk, vagy R helyén hidrogénatomot tartalmazó (II d) általános képletű vegyülettel redukálunk, vagy
ii) egy kapott, R helyén hidroxilcsoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyületet halogénezőszerszel reagáltatunk, és a kapott savhalogenidet az R helyén 1–8 szénatomos alkoxi-, (1–4 szénatomos)alkoxi-, (1–4 szénatomos)alkil-, 2–6 szénatomos alkenil-oxi-, 2–6 szénatomos alkinil-oxi-, di(1–4 szénatomos)alkil-amino-(1–4 szénatomos)alkoxi-, 3–6 szénatomos cikloalkil-oxi-, (1–4 szénatomos)alkoxi-fenoxi- vagy fenil-tio-csoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyületek előállítására egy R–H általános képletű alkohollal – a képletben R jelentése a fenti – reagáltatjuk, vagy az R helyén aminocsoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyületek előállítására ammóniával reagáltatjuk, vagy az R helyén (1–4 szénatomos)alkil-amino-, di(1–4 szénatomos)alkil-amino-csoportot, (k) vagy (l) általános képletű csoportot, 2–6 szénatomos alkenil-amino-csoportot vagy nitrogénatomján adott esetben 1–3 szénatomos alkilcsoporttal vagy a gyűrűben adott esetben trifluor-metil-, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxicsoporthal és/vagy halogénatommal szubsztituált anilincsoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyületek előállítására egy R–H általános képletű aminnal – a képletben R jelentése a fenti megadott – reagáltatjuk, vagy az R helyén nitro-fenil-hidrazino-csoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyületek előállítására nitro-fenil-hidrazinnal reagáltatjuk, vagy az R helyén (1–4 szénatomos)alkil-szulfonil-amino-csoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyületek előállítására 1–4 szénatomos alkil-szulfonamiddal reagáltatjuk.

A kiindulási anyagként használt 4-(4-szubsztituált-2-fluor-fenoxi)-fenol és sói új vegyületek, amelyek előállítását szintén ismertettük.

A fenti vegyületeket úgy állíthatjuk elő, hogy egy 4-(4'-szubsztituált-2'-fluor-fenoxi)-nitro-benzolt hidrogénnel redukálunk, Raney-nikkel katalizátor jelenlétében.

A reakciót a C. reakcióvázlattal szemléltetjük, a reakcióvázlattal szereplő képletekben X jelentése a fentebb megadott.

A kapott 4-(2'-fluor-4'-szubsztituáltfenoxi)-ben-

zolamint – amely szintén egy új köztitermék és előállítását a leírásban ismertetjük – fluor-bórsavval (HBF₄), nátrium-nitráttal és vízzel reagáltatva 4-(4-szubsztituált-2-fluor-fenoxi)-benzol-diazónium-tetrafluor-borátot kapunk, a D. reakcióvázlattal szerinti reakcióval.

A 4-(2-fluor-4-szubsztituált-fenoxi)-benzol-diazónium-tetrafluor-borátot – amely szintén új vegyület, és előállítását szintén ismertetjük a leírásban –

a) vizes kénsavval reagáltatva melegítés közben, vagy b) alkálifém-trifluor-acetáttal trifluor-ecetsavban és vízzel reagáltatva

D.E. Horning és munkatársai /Can. J. Chem. 51, 2347 (1973)/ módszere szerint 4-(2-fluor-4-szubsztituált-fenoxi)-fenolt kapunk, az E. reakcióvázlattal szemléltetett módon.

Előnyösek azok a (II d) általános képletű vegyületek, amelyek képletében X jelentése trifluor-metil-csoport, klór- vagy brómatom, és R jelentése hidroxil-csoport, azaz a 4-(2-fluor-4-klór-, bróm- vagy trifluor-metil-fenoxi)-fenoxi-propionsavak.

A fenti előnyös vegyületeket a megfelelő kiindulási vegyületekből állíthatjuk elő, a fentebb ismertetett eljárásokkal.

A 4'-trifluor-metil-2'-fluor-fenoxi-fenoxi-propionsav-származékokat úgy állíthatjuk elő, hogy az 1,2-difluor-4-trifluor-metil-benzolt egy 4-hidroxi-fenoxi-propionsav-sóval vagy annak egy származékával, azaz a 4-hidroxi-fenoxi-propionsav fent megadott észter- vagy amid-származékával reagáltatjuk. A reakciót az F. reakcióvázlattal szemléltetjük. A reakcióvázlattal feltüntetett képletekben Z' jelentése karboxilcsoport (savak), –CO₂R^a, –CONR^a, általános képletű csoport, ahol R^a jelentése 1–8 szénatomos alkil-, 3–6 szénatomos cikloalkil-, alkenil-, alkinil- vagy alkoxi-alkil-csoport, R^a jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport.

A 4'-klór-2'-fluor-fenoxi-fenoxi-propionátokat úgy állíthatjuk elő, hogy a 4-(4-klór-2-fluor-fenoxi)-fenolt egy halogén-propionsav-származékkal reagáltatjuk bázis és oldószer jelenlétében, a fentebb ismertetett módon. A reakciót a G. reakcióvázlattal szemléltetjük.

A reakcióvázlattal szereplő képletekben Z' jelentése a fenti.

A 4'-bróm-2'-fluor-fenoxi-fenoxi-propionsav-származékokat úgy állíthatjuk elő, hogy a 4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenolt egy halogén-propionsav-származékkal reagáltatjuk bázis és oldószer jelenlétében, a fentebb ismertetett módon.

A reakciót a H. reakcióvázlattal szemléltetjük, a reakcióvázlattal szereplő képletekben Z' jelentése a fenti.

Az 1–4 szénatomos és 1–8 szénatomos alkilcsoport alatt különböző szénatomszámú alkilcsoportokat értünk, amelyek egyenes vagy elágazó szénláncúak, vagy ha legalább 3 szénatomot tartalmaznak, ciklusosak is lehetnek.

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületeket a szokásos elválasztási és tisztítási műveletekkel, például éterrel végzett extrakcióval nyerhetjük ki.

A találmányt közelebbről – a korlátozás szándéka nélkül – az alábbi példákkal kívánjuk megvilágítani. Az eljárások során nem kíséreltük meg az egyensúlyi állapotot: a termék keletkezésének irányában eltolni.

1. példa

2-/4-(2-Fluor-4-trifluor- metil-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észter/(IIa) képletű vegyület/ előállítás

A. lépés (1. reakcióvázlat)

58 g (1 mól) kálium-fluorid és 2 g kálium-karbonát 300 ml szulfolánnal készült elegyét keverés közben vákuumban desztilláljuk, míg 75 ml párlatot kapunk. Ezzel a rendszert lényegében víztelenítjük. A desztilláló feltétet eltávolítjuk, és az elegyhez 95 g (0,42 mól) 4-klór-3-nitro-benzo-trifluoridot adunk. A kapott elegyet két órán át 190°C-on emelgítjük, majd közel 100°C-ra hagyjuk hűlni. A lombikra 15 cm-es Vigreux-oszlopot szerelünk, és a terméket közel 129 Pa nyomáson vákuumban gyorsan ledesztilláljuk. A kapott világossárga folyadék fő tömegében a kívánt 4-fluor-3-nitro-benzo-trifluoridot tartalmazza, kis mennyiségű – közel 4% – szulfolán és kevés kiindulási anyag mellett. A fenti folyadékot 600 ml pentánban oldjuk, 3x500 ml vízzel mossuk, majd magnézium-szulfát felett szárítjuk. Az oldószert eltávolítva és a maradék sárga folyadékot desztillálva 59 g (67%) kívánt terméket kapunk, forráspontja 51°C közel 129 Pa nyomáson. A termék magnészes rezonancia spektruma (CDCl₃) alapján a kívánt szerkezettel rendelkezik.

B. lépés (2. reakcióvázlat)

59 g (0,282 mól) 4-fluor-3-nitro-benzo-trifluorid és 5 spatulányi Raney-nikkel (Aldrich) elegyét 350 ml etanolban Parr-készülékben hidrogénezzük, 3,45x10⁵ Pa kiindulási nyomást alkalmazva, az elméleti mennyiségű hidrogén felvételéig, ami közel 7 óra alatt megy végbe. A katalizátort celite-szűrőn leszűrjük, és az etanolt rotációs bepárlón óvatosan ledesztilláljuk. A fenti eljárás során a termék egy része elveszik. A maradékot ledesztillálva 39 g (77%) kívánt anilinszármazékot kapunk, majdnem színtelen folyadék formájában, amely állás közben gyorsan megsárgul. A termék forráspontja 41°C közel 129 Pa nyomáson, NMR-spektruma a megadott szerkezetet valószínűsíti, CDCl₃-ban meghatározva.

C. lépés (3. reakcióvázlat)

17,9 g (0,1 mól) 4-fluor-3-amino-benzo-trifluorid, 72 g (0,4 mól) HBF₄-et tartalmazó 48%-os oldat és 100 ml víz mechanikusan kevert elegyét sós jeges fürdőn < 5°C-ra hűtjük. Az oldathoz lassan hozzácsépegtetünk 7,25 g (0,105 mól) nátrium-nitritet 10 ml vízben oldva. A beadagolás elkezdése után hamarosan szilárd anyag kezd kiválni az oldatból. A nátrium-nitrit-oldat 1/4-ének hozzáadása után a reakcióelegy nagyon sűrűvé válik. A reakció elősegítésére ezért megfelelő keverővel igen intenzíven kell keverni a reakcióelegyet. A nátrium-nitrit-oldat hozzáadása után az elegyet < 5°C-on egy órán át keverjük, majd a szilárd diazóniumsót szűrőssel elválasztjuk, közepes pórusméretű szűrőn. A sötét 75 ml hideg 5%-os HBF₄-oldattal, majd néhányszor hideg éterrel mossuk. A kapott anyagot egy éjszakán át 60°C-on vákuumszáritószekrényben foszfor-pentoxid felett szárítva 22 g (79%) kívánt diazónium-tetrafluor-borátot kapunk, fehéres színű szilárd anyag formájában. A termék NMR-spektruma (d₆-aceton) alapján a kívánt szerkezettel rendelkezik.

D. lépés (4. reakcióvázlat)

22 g C. lépés szerint előállított diazóniumsót 250 ml-es, Dean-Stark-csapdával és hűtővel ellátott gömbömbikba helyezünk, a hűtőn keresztül jeges vizet cir-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

kulátatunk. A hűtő felső végét 10%-os nátrium-hidroxid-oldatot tartalmazó csapdával kötjük össze. A gömbömbikot 200–220°C-os olajfürdőbe merítjük. A só megolvad, lassan megsötétedik és bomlik, majd a bomlás gyorsul. A bomlás nagy mennyiségű gáz- és füstfejlődéssel jár. A desztilláló kívánt 3,4-difluor-benzo-trifluorid a Dean-Stark-csapdában gyűlik össze, sötétvörös olaj formájában. A kapott 6 g kívánt terméket 20 ml pentánban felvesszük, magnézium-szulfáttal és nátrium-karbonáttal keverjük, szűrjük, majd desztilláljuk. 3,25 g (22,5%) tiszta 3,4-difluor-benzo-trifluoridot kapunk, színtelen folyadék formájában, forráspontja 104°C.

E. lépés (5. reakcióvázlat)

1,82 g (0,01 mól) 3,4-difluor-benzo-trifluorid, 2,72 g (0,01 mól) 2-(4-hidroxi-fenoxi)-propionsav-metil-észter és 1,5 g kálium-karbonát elegyét 20 ml dimetil-szulfoxidban keverés közben 90 percen át 100–110°C-on melegítjük. Az elegyet lehűlés után 200 ml vízbe öntjük, majd 2x100 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumhoz 50 ml pentánt adunk majd 200 ml vízzel mossuk. Magnézium-szulfátos szárítás után az oldószert ledesztillálva 2,0 g (55,9%) kívánt fenoxi-fenoxi-propionátot kapunk, halványsárga olaj formájában, törésmutatója (R.I.) 25°C-on 1,4998. A termék ¹H- és ¹⁹F NMR-spektruma (CDCl₃) a megadott szerkezetet valószínűsíti.

2. példa

2-/4-(4-klór-2-fluor- fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észter/(IIb) képletű vegyület/ előállítás

A. lépés (6. reakcióvázlat)

20 g (0,178 mól) 2-fluor-fenol 200 ml metilén-kloriddal készült oldatát keverés közben sós jeges fürdőn –10°C-ra hűtjük. Az oldatba ezután 12,62 g (0,178 mól) cseppfolyósított klórgázt buborékolatunk lassan, olyan ütemben, hogy az oldat hőmérséklete –10°C fölé ne emelkedjen. Az összes klór beadagolása és a zöld szín eltűnése után a reakció lefolyását gáz-kromatográfiásan ellenőrizzük. Annak ellenére, hogy a klór mind elfogyott, a gáz-kromatográfiás vizsgálat azt jelzi, hogy két klórozott termék mellett jelentős mennyiségű, 25% kiindulási fenolszármazék maradt az elegyben. Ekkor az elegy nem, vagy csak kevés diklórozott terméket tartalmaz. Ezután az elegybe további klórt adagolunk, míg a gáz-kromatográfiás vizsgálat azt jelzi, hogy az összes kiindulási anyag átalakult. Ekkor a reakcióelegy 3% diklórozott terméket, és 8:2 arányban monoklórozott termékeket tartalmaz. A reakcióelegyet 300 ml vízbe öntjük, amely feleslegben nátrium-hidrogén-szulfidot tartalmaz. A szerves fázist elválasztjuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk és az oldószert ledesztilláljuk. 25,5 g halványsárga folyadékot kapunk. Fluor-NMR-spektrum (CDCl₃) alapján a monoklórozott termékek 8:2 arányú elegy van jelen a termékben. Feltételezésünk szerint a nagyobb mennyiségben jelenlévő izomer a kívánt 4-klór-2-fluor-fenol, ami nukleofil szubsztitúciós reakcióban gyorsabban reagál, mint a sztérikusan gátolt 2-klór-6-fluor-fenol. A fenti elegyet a következő reakciólépésben közvetlenül felhasználjuk.

B. lépés (7. reakcióvázlat)

25,04 g (0,18 mól) kálium-karbonát 200 ml dime-til-szulfoxiddal készült elegyéhez keverés közben, argonatmoszférában 25 g (0,171 mól) 2. példa A. lépésében előállított elegyet adunk, amely 8:2 arányban tartalmaz 4-klór-2-fluor-fenolt (20 g, 0,136 mól) és

2-klór-6-fluor-fenolt (5 g, 0,034 mól). A fenti elegyhez 18,05 g (0,128 mól) 4-fluor-nitro-benzolt adunk, és a kapott elegyet 100°C-on 30 percen át keverjük. A fenti idő elteltével a reakcióelegy gáz-kromatográfiás elemzése szerint a termékelegy a csúcs alatti területeknek megfelelően 10% 2-klór-6-fluor-fenolt, 3% diklór-fluor-fenolt, nyomnyi mennyiségű 4-klór-2-fluor-fenolt és egyetlen termékcúscot tartalmaz. A fenti elegyet 1%-os vizes nátrium-hidroxid-oldatba öntjük, és a kapott elegyet 2x300 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, vízzel mossuk, ekkor emulzió keletkezik, amelyet kevés telített vizes nátrium-klorid-oldattal bontunk meg. Az extraktumot magnézium-szulfát felett szárítjuk, és az oldószer eltávolítva 34 g narancsvörös színű olajat kapunk. ¹⁹F-NMR-spektruma (CDCl₃) alapján megállapíthatjuk, hogy egyetlen izomer van jelen. Az anyagot Kugelrohr-desztillálásnak vetjük alá, 135–145°C-os melegítést alkalmazva. 32 g kívánt terméket kapunk, világossárga olaj formájában, törésmutatója 25°C-on, 1,6038. Az anyagot hexánból átkristályosítva a terméket fehér szilárd anyag formájában kapjuk, olvadáspontja 55–57°C.

Elemanalízis eredmények:

számított: C% = 53,85, H% = 2,64, N% = 5,23

talált: C% = 53,70, H% = 2,54, N% = 5,16.

C. lépés (8. reakcióvázlat)

3 spatulányi Raney-nikkelt 2x300 ml vízzel, majd 2x300 ml etanollal mosunk. A kapott anyaghoz 29 g (0,108 mól) fenoxi-nitro-benzol 250 ml etanollal készült oldatát adjuk. A kapott elegyet Parr-készülékben hidrogénezzük, 3,45x10⁵ Pa kiindulási hidrogén-gáz-nyomást alkalmazva, az elméletileg számított mennyiségű hidrogén felvételéig, amely 3–4 órát vesz igénybe. A kapott elegyet szűrjük, és a szűrletből ledesztilláljuk az oldószer. 25 g világossárga olajat kapunk, amely állás közben megszilárdul. Az anyag egy részét analitikai célra hexánból átkristályosítjuk. A kívánt termék olvadáspontja 85,5–87°C.

Elemanalízis eredmények:

számított: C% = 60,64, H% = 3,82, N% = 5,89

talált: C% = 60,49, H% = 3,77, N% = 5,85.

D. lépés (9. reakcióvázlat)

16,64 g (0,07 mól) anilinszármazék 70 ml vízzel készült szuszpenziójához mechanikus keverés közben egyszerre 35 ml koncentrált sósavat adunk, majd a kapott elegyet sós jeges fürdőn < 5°C-ra hűtjük. A fenti elegyhez keverés közben cseppenként hozzáadunk 5,0 g (0,072 mól) nátrium-nitritet 10 ml vízben oldva. A beadagolás alatt a hőmérsékletet < 8°C-on tartjuk. Az adagolás befejeztekor az elegy lényegében homogén. Az elegyet további 30 percen át 5°C-on keverjük, majd az oldatot csontszénnel kezeljük, és celite-en keresztül szűrjük. A szűrletet jeges fürdőn < 5°C-on ismét mechanikusan keverjük, és gyorsan hozzáadunk 10,98 g (0,1 mól) nátrium-fluor-borátot 35 ml vízben oldva. Azonnal szilárd anyag válik ki. Az elegyet 15 percen át tovább keverjük, majd a szilárd anyagot szűrjük, kevés jeges vízzel, majd 3x150 ml hideg éterrel mossuk. A szilárd anyagot egy órán át levegőn, majd vákuum-száritószekrényben 80°C-on foszfor-pentoxid felett 3 órán át tökéletesen megszáritjuk. A fenti módon 19 g (84,7%) kívánt diazónium-tetrafluor-borátot kapunk, fehér színű szilárd anyag formájában. A termék NMR-spektruma (d₆-aceton vagy CF₃COOH) a várt szerkezetet valószínűsíti, és

alacsony mezőt, két-proton dublettet mutat a diazóniumsóhoz képest orto-helyzetben lévő protonokra. A kapott anyagot a következő reakciólépésben (2. példa E. lépése és 3. példa) közvetlenül felhasználjuk. E. lépés (10. reakcióvázlat)

8 ml koncentrált kénsav és 32 ml víz elegyét enyhe forrásban tartjuk, és az elegyhez keverés közben lassan hozzáadunk 4 g (0,0125 mól) fenti D. lépésben kapott diazónium-tetrafluor-borát-sót. A beadagolás befejezése után az elegyet további 45 percen át melegítjük keverés közben majd 300 ml jeges vízbe öntjük. Az elegyet ezután 3x100 ml éterrel extraháljuk, az egyesített extraktumokat magnézium-szulfát felett szárítjuk, az oldószer ledesztilláljuk. 1,2 g vörös olajat kapunk. A termék vékonyréteg-kromatográfiás elemzés (szilikagél lemez, 7:3 arányú hexán-etil-acetát elegy) és gáz-kromatográfiás elemzés szerint egy fő terméket (fenol) tartalmaz, kis mennyiségű melléktermék mellett. A vörös olajat 10 ml dimetil-szulfidban oldjuk, majd hozzáadunk 0,9 g (0,0054 mól) metil-2-bróm-propionátot és 0,84 g (0,006 mól) kálium-karbonátot, és a kapott elegyet inert atmoszférában egy éjszakán át keverjük. Az elegyhez ezután 200 ml vizet adunk, majd 2x75 ml éterrel extraháljuk. Az egyesített éteres extraktumokat 75 ml vízzel mossuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk, majd az oldószer eltávolítjuk. 1,3 g vörös olajat kapunk. Az anyag NMR-spektruma (CDCl₃) a kívánt 2-(4-(4-klór-2-fluor-fenoxi)-fenoxi)-propionsav-metil-észter szerkezetet valószínűsíti. Az olajat 130 g szilikagél-kromatográfiájuk, az eluálást 7:3 arányú hexán-aceton eleggyel végezzük, az olaj színe nem változik. Az anyagot metanolban felvesszük, csontszénnel kezeljük, szűrjük és ledesztilláljuk. Sárga olajat kapunk, törésmutatója 1,5509.

3. példa

4-(4-klór-2-fluor-fenoxi)-fenol előállítás

(11. reakcióvázlat)

2,07 g (0,015 mól) kálium-karbonátot óvatosan 60 ml trifluor-ecetsavhoz adva 0,03 mól kálium-trifluor-acetátot tartalmazó oldatot készítünk. A fenti oldathoz keverés közben 7,5 g (0,023 mól) 2. példa E. lépésében előállított diazónium-tetrafluor-borát-sót adunk, és a kapott elegyet keverés közben 48 órán át visszafolyató hűtő alatt forraljuk. A reakcióelegy NMR-spektruma (CF₃COOH) azt jelzi, hogy kevés diazóniumsó maradt az elegyben. Az elegyhez további 2,07 g (0,015 mól) kálium-karbonátot adunk, és újabb 24 órán át melegítjük. Az NMR-spektrum újra azt jelzi, hogy kevés kiindulási anyag maradt az elegyben, ezért újabb 2,7 g kálium-karbonátot adunk hozzá, és 24 órán át tovább melegítjük. Az NMR-spektrum alapján ekkor megállapíthatjuk, hogy az elegy lényegében kiindulási anyagtól mentes. A trifluor-ecetsav 30 ml-et desztillálással eltávolítjuk, és a kapott elegyet 200 ml vízbe öntjük. A vizes elegyet 40–45°C-on 3 órán át keverve hidrolizáljuk a trifluor-acetátot. Az elegyet ezután lehűtjük, és 3x100 ml éterrel extraháljuk, az éteres extraktumokat csontszénnel kezeljük majd vékony szilikagél-rétegen átszűrjük. A szűrletet ledesztillálva sötét, viszkózus maradékot kapunk. A maradékot nagynyomású folyadék-kromatográfiás eljárással tisztítjuk, az eluálást 8:2 arányú hexán-etil-acetát eleggyel végezzük, a második csúcsot összegyűjtjük. Az oldószer eltávolítása után viszkózus vörös olajat kapunk, amely vékonyréteg-kromatográfiás

és gáz-kromatográfiás elemzés szerint egységes. Az NMR-spektrum a várt szerkezetet valószínűsíti. Az anyag állás közben néhány nap alatt megszilárdul. A fenti példában D.E. Horning és munkatársai /Can. J. Chem. 51, 2347 (1973)/ módszere szerint jártunk el.

4. példa

2-(4-(4-klór-2-fluor-fenoxi)-fenoxi)-propionsav-metil-észter R-enantiomerjének előállítása

(12. reakcióvázlat)

2,23 g (0,01 mól) 4-(4-klór-2-fluor-fenoxi)-fenol, 18,22 g (0,1 mól) S-metil-laktát-metánszulfonát (legalább 90% optikai tisztaságú) és 1,4 g (0,01 mól) kálium-karbonát elegyét 75 ml dimetil-szulfoxidban szobahőmérsékleten 18 órán át keverjük. Azután az elegyet 500 ml vízbe öntjük, majd 3x100 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat magnézium-szulfát felett szárítjuk, és az oldószer ledesztilláljuk. A maradékot preparatív méretű nagynyomású folyadékkromatográfiás eljárással tisztítjuk, az eluálást 8:2 arányú hexán-etil-acetát eleggyel végezzük. Az oldószerfront után eluálódó első csúcsot gyűjtjük, és az oldószer ledesztilláljuk. 2,3 g (71%) halványsárga olajat kapunk, amelynek ^1H - és ^{19}F -NMR-spektruma (CDCl_3) a várt szerkezetet valószínűsíti. A termék optikai forgatása 25°C -on $+24,68^\circ$. Törésmutatója 1,5466. Az optikai tisztaságot megkíséreltük tris-3-(trifluor-metil-hidroxi-metilén)-d-kamforato/ europium(III) optikailag aktív NMR-shift reagenssel meghatározni, ez azonban nem sikerült. A kiindulási laktát optikai tisztasága alapján a termék becsült optikai tisztasága 75–95%

5. példa

2-(4-(4-Bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi)-propionsav-metil-észter előállítása

A. lépés (13. reakcióvázlat)

22,4 g (0,2 mól) 2-fluor-fenol 250 ml metilén-kloriddal készült oldatát jeges fürdőn 3°C -ra hűtjük, és az oldathoz keverés közben egyetlen adagban 31,97 g (0,2 mól) brómot adunk. A kapott oldatot jeges fürdőn két órán át, majd szobahőmérsékleten 1 órán át keverjük. Az elegyet 600 ml vízbe öntjük, amely feleslegben nátrium-hidrogén-szulfidot tartalmaz. A szerves fázist elválasztjuk és a vizes fázist 200 ml metilén-kloriddal mossuk. Az egyesített szerves fázisokat telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk, és magnézium-szulfát felett szárítjuk. Az oldószer ledesztillálva 34,5 g (90%) kívánt 2-fluor-4-bróm-fenolt kapunk, szintelen olaj formájában. A termék NMR-spektruma (CDCl_3) a várt szerkezetet valószínűsíti. A termék gáz-kromatográfiás elemzés szerint csak nyomnyi mennyiségű 2,6-izomert tartalmaz. Az anyagot a következő reakciólépésben további tisztítás nélkül közvetlenül használjuk fel.

B. lépés (14. reakcióvázlat)

34,0 g (0,178 mól) 2-fluor-4-bróm-fenol, 25,12 g (0,178 mól) 4-fluor-nitro-benzol és 250 ml dimetil-szulfoxid elegyéhez keverés közben 27,8 g (0,2 mól) porított kálium-karbonátot adunk. A kapott elegyet argonatmoszférában, olajfürdőn egy órán át 100°C -on melegítjük. Lehűlés után az elegyet 1000 ml jég hideg 1 n nátrium-hidroxid-oldatba öntjük és 3x250 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, 300 ml vízzel mossuk és magnézium-szulfát felett szárítjuk. Az oldószer ledesztillálása után sárga olajat kapunk. Az anyagot hexán-éter elegyből kristályosítva 44,5 g (80%) kívánt terméket kapunk, halványsárga kristályos anyag formájában, olvadáspontja $62\text{--}64$

$^\circ\text{C}$. A termék NMR-spektruma a várt szerkezetet valószínűsíti.

5

Elemanalízis eredmények:

számított: C % = 46,18, H % = 2,26, N % = 4,49

talált: C % = 46,11, H % = 2,22, N % = 4,50.

C. lépés (15. reakcióvázlat)

10

3 sptaulányi Raney-nikkelt 3x250 ml vízzel, majd 3x200 ml etanollal mosunk. A kevés etanollal fedett katalizátorhoz hozzáadunk 9,36 g (0,03 mól) C. lépésben előállított 4-(4'-bróm-2'-fluor-fenoxi)-nitrobenzolt, 75 ml meleg etanolban oldva. Az oldatot argonnal gázmentesítjük, majd Parr-készülékben hidrogénezzük, $3,45 \times 10^4$ Pa kiindulási hidrogéngáz-nyomást alkalmazva. Közel 90 perc alatt felveszi az elegy az elméleti mennyiségű hidrogént, ezután az elegyet gázmentesítjük, a katalizátort celite-en leszűrjük és az oldószer ledesztilláljuk. Fehér, szilárd anyagot kapunk. Az anyagot metil-ciklohexánból átkristályosítva narancsszínű elszíneződést észlelünk, és az átkristályosított anyag is narancsszínű. Kis mennyisége, amelyet hexánból kristályosítottunk át, nem ment át ezen a nyilvánvaló enyhe bomláson. A szintől függetlenül, a termék NMR-spektruma (CDCl_3) a várt szerkezetet valószínűsíti. Olvadáspontja $98\text{--}99,5^\circ\text{C}$, a hozam 7,7 g (91%).

15

20

25

Elemanalízis eredmények:

számított: C % = 51,08, H % = 3,22, N % = 4,97

talált: C % = 51,10, H % = 3,09, N % = 4,80.

Az anyagot a következő reakciólépésben használjuk fel.

30

D. lépés (16. reakcióvázlat)

30 g (0,106 mól) 4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-anilin 110 ml vízzel készült szuszpenziójához keverés közben 50 ml koncentrált sósavat adunk egyszerre. A kapott elegyet 3°C körüli hőmérsékletre hűtjük jeges fürdő segítségével, majd lassan hozzáadunk 8,07 g (0,117 mól) nátrium-nitritet 15 ml vízben oldva. A beadagolás alatt a hőmérsékletet 8°C -on tartjuk. Az összes nátrium-nitrit hozzáadása után az oldat homogénne válik. Az oldatot ezután 3°C -on 20 percen át keverjük, majd csontszénnel kezeljük és celite-en szűrjük. A hideg szűrletet 1 literes szélesszájú, mechanikus keverővel felszerelt Erlenmeyer-lombikba öntjük, és jeges fürdőn hűtjük. Az oldathoz intenzív keverés közben 17,6 g (0,16 mól) nátrium-fluor-borátot adunk 50 ml vízben oldva. Azonnal fehér csapadék válik ki, és az elegy majdnem túl sűrű ahhoz, hogy keverni lehessen. A keverést 15 percen át folytatjuk, majd a terméket közepes pórusméretű szűrőn szűrjük, néhányszor jeges vízzel, végül 3x100 ml hideg éterrel mossuk. Az anyagot 30 percen át levegővel, majd vákuum-száritószekrényben 80°C -on foszforpentoxid felett 3 órán át szárítjuk. 37,5 g (84%) kívánt diazóniumsót – azaz 4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenil-diazónium-tetrafluor-borátot – kapunk, fehér, szilárd anyag formájában. NMR-spektruma (CF_3COOH) a várt szerkezetet valószínűsíti. Az anyagot a következő reakciólépésben közvetlenül használjuk fel.

35

40

45

50

55

E. lépés (17. reakcióvázlat)

200 ml trifluor-ecetsavhoz óvatosan 34,78 g (0,25 mól) kálium-karbonátot adunk. A reakció befejezése után hozzáadunk 37 g (0,097 mól) D. lépésben előállított diazóniumsót, és az oldatot keverés közben visszafolyatós hűtő alatt 18 órán át forraljuk. A reakcióelegy NMR-spektruma szerint az elegy ek-

60

kor nem tartalmaz kiindulási diazóniumsót. A trifluor-ecetsavnak közel felét ledesztilláljuk és a maradékot 600 ml vízbe öntjük. Az elegyet 50–60°C-on 1 órán át keverjük, majd lehűtjük és 3x200 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, vízzel, majd telített nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mossuk. A nátrium-hidrogén-karbonátos mosást a habképződés miatt óvatosan végezzük. Az éteres fázist ezután csontszénnel kezeljük, majd vékony szilikagél-rétegen átszűrjük. Az étert eltávolítva sárgás-narancsszínű olajat kapunk. A tiszta fenonszármazékot preparatív nagynyomású folyadékkromatográfiás eljárással kapjuk, az eluálást 7:3 arányú hexán-etil-acetát eleggyel végezzük, egyszeri visszacirkuláltatás után a második csúcsot gyűjtjük. Az oldószert eltávolítása után a kívánt terméket narancssárga olaj formájában kapjuk, a hozam 19 g (69%). A termék NMR-spektruma alapján a kívánt szerkezettel rendelkezik. Törésmutatója 25°C-on 1,6056.

Elemanalízis eredmények:

számított: C % = 50,91, H % = 2,85

talált: C % = 51,20, H % = 2,89.

F. lépés (18. reakcióvázzlat)

5,66 g (0,02 mól) E. lépésben előállított 4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenol, 3,34 g (0,02 mól) metil-2-bróm-propionát és 3,06 g (0,22 mól) kálium-karbonát elegyét 30 ml dimetil-szulfoxidban, nitrogénatmoszférában, szobahőmérsékleten 18 órán át keverjük. Az elegyet 300 ml vízbe öntjük, és a kapott elegyet 2x100 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, 100 ml vízzel mossuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk és az oldószert ledesztilláljuk. 6,0 g (81%) kívánt 2-/4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észtert kapunk, sárga olaj formájában. Törésmutatója 1,5628. NMR-spektruma (CDCl₃) a várt szerkezetet valószínűsíti.

Elemanalízis eredmények:

számított: C % = 52,05, H % = 3,82

talált: C % = 52,12, H % = 3,64.

6. példa

2-/4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észter R-enantiomerjének előállítása (19. reakcióvázzlat)

2,83 g (0,01 mól) 4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenol, 18,2 g (0,01 mól) S-metil-laktát-metánszulfonát és 1,67 g (0,012 mól) kálium-karbonát elegyét 70 ml dimetil-szulfoxidban szobahőmérsékleten 40 órán át keverjük, majd az elegyet 700 ml vízbe öntjük. Az elegyet 2x200 ml éterrel extraháljuk. Az egyesített éteres extraktumokhoz 100 ml pentánt adunk, és a kapott oldatot 300 ml vízzel mossuk. A szerves fázist magnézium-szulfát felett szárítjuk, és az oldószert ledesztilláljuk. Közel 7 g halványsárga olajat kapunk. A fenti olajat preparatív nagynyomású folyadékkromatográfiás eljárással tisztítjuk, az eluálást 8:2 arányú hexán-aceton eleggyel végezzük, az első csúcsot gyűjtjük. Az oldószert eltávolítva R-enantiomerben feldúsult kívánt terméket kapunk. Optikai forgatóképessé-

ge 25°C-on +20,34. Törésmutatója 1,5614, 25°C-on. NMR-spektruma (CDCl₃) a 4. példa termékével azonos. Az anyag optikai tisztaságát nem határoztuk meg

7. példa

2-/4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav előállítása

(20. reakcióvázzlat)

76 g (0,206 mól) 5. példa szerint előállított metil-észter 200 ml etanollal készült oldatát 26,4 g (0,4 mól) 85%-os kálium-hidroxid 250 ml etanollal készült kevert oldatához adjuk. A kapott elegyet 30 percen át keverjük, majd az oldószert ledesztilláljuk. A maradékot 200 ml vízben oldjuk, a kapott oldatot koncentrált sósavoldattal megsavanyítjuk, majd éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat magnézium-szulfát felett szárítjuk, majd az oldószert ledesztilláljuk. A nyers savat fehérés szilárd anyag formájában kapjuk. Az anyagot metil-ciklohexánból átkristályosítva 68 g (93%) kívánt savat kapunk, halvány sárgás-barna szilárd anyag formájában. Analitikai célra az anyag egy részét metil-ciklohexánból újra átkristályosítjuk, olvadáspontja 120–121°C.

Elemanalízis eredmények:

számított: C % = 50,72, H % = 3,41

talált: C % = 50,84, H % = 3,46.

25

8. példa

2-/4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionil-klorid előállítása

(21. reakcióvázzlat)

30

61,8 g (0,174 mól) 7. példa szerinti előállított sav, 500 ml benzol, 21,77 g (0,183 mól) tionil-klorid és 2 ml dimetil-formamid elegyét visszafolyató hűtő alatt keverés közben 1 órán át forraljuk. Lehűlés után az összes illékony anyagot elpárologtatva kvantitatív hozammal nyers savkloridot kapunk, bronzszínű olaj formájában. Az anyagot a következő reakciókban további tisztítás nélkül használjuk fel.

35

9. példa

2-/4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-(n-butil)-észter előállítása

(22. reakcióvázzlat)

40

0,75 g (0,01 mól) n-butil-alkohol, 0,8 g (0,01 mól) piridin, és katalitikus mennyiségű 4-dimetil-amino-piridin 30 ml vízmentes éterrel készült oldatához keverés közben lassan becepegtetünk 3,73 g (0,01 mól) 8. példában előállított savkloridot 10 ml éterben oldva. A beadagolás befejeztével az elegyet keverés közben egy órán át visszafolyató hűtő alatt forraljuk, majd lehűtjük és 100 ml 2 n sósavoldatba öntjük. Az éteres fázist elválasztjuk, telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk, csontszénnel kezeljük, majd szilikagél-rétegen átszűrjük. A szűrletet magnézium-szulfát felett szárítjuk, és az oldószert ledesztilláljuk. 3,7 g (90%) kívánt észtert kapunk, halványsárga olaj formájában. Törésmutatója 25°C-on 1,5409.

45

Elemanalízis eredmények:

számított: C % = 55,48, H % = 4,90

talált C % = 55,74 H % = 4,94.

50

55

196.689

A fentiekhez hasonló módon állítjuk elő az I. táblázatban ismertetett (IIc) általános képletű észtereket is.

5

I. táblázat
(IIc) általános képletű vegyületek fizikai állandói

R	Törésmutató	Elemanalízis számított	talált
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	1,5411	C% 53,41 H% 4,72	53,50 4,74
$-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	1,5275	C% 59,10 H% 6,04	59,26 5,93
$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1,5461	C% 53,53 H% 4,97 N% 3,29	53,59 5,01 3,30
(c)	1,5531	C% 56,75 H% 4,76	56,89 4,91
$-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1,5555	C% 54,70 H% 4,08	54,94 4,12
$-\text{OCH}_2\text{C}=\text{CH}$	1,5633	C% 50,40 H% 3,95	53,58 3,62
(d)	1,5780	C% 59,34 H% 4,07	58,83 3,83
(e)	1,6031	C% 56,38 H% 3,61	57,20 3,63

30

10. példa
2-/4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionamid előállítás
(23. reakcióvázlat)

25 ml koncentrált ammónia és 25 ml etil-acetát hideg, közel 5°C-os elegybe keverés közben lassan becspegetünk 3,73 g (0,01 mól) 8. példa szerint előállított savkloridot 20 ml etil-acetátban oldva. A beadagolás befejezése után az elegyet szobahőmérsékleten 1 órán át keverjük. A szerves fázist elválasztjuk, és a vizes fázist 50 ml etil-acetáttal extraháljuk. A szerves fázisokat egyesítjük, 75 ml vízzel, majd 75 ml telített nátrium-klorid-oldattal mossuk, és magnézium-szulfát felett szárítjuk. Az oldószert eltávolítva kvantitatív hozammal nyers amidot kapunk, fehér, szilárd anyag formájában. A nyersterméket metil-ciklohexánból átkristályosítva analitikai mintát kapunk, olvadáspontja 110–112°C.

Elemanalízis eredmények:
számított: C % = 50,87, H % = 3,70
talált: C % = 51,00, H % = 3,75

35

11. példa
N-etil-N-butil-2-/4-(4-bróm -2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionamid előállítása
(24. reakcióvázlat)

40

2,12 g (0,021 mól) N-etil-N-butil-amin és katalitikus mennyiségű N-dimetil-amino-piridin 30 ml éterrel készült kevert oldathoz lassan 3,73 g (0,01 mól) 8. példa szerint előállított savkloridot csepegtetünk, 10 ml éterben oldva. A becspegetés befejezése után az elegyet keverés közben 30 percen át visszafolyató hűtő alatt forraljuk, majd lehűtjük, és 100 ml 2 n sósavoldatba öntjük. Az éteres fázist elválasztjuk és a vizes fázist további 50 ml éterrel mossuk. A szerves fázisokat egyesítjük, 100 ml telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk, csontszénnel kezeljük, majd vékony szilikagél-rétegen szűrjük. A szűrletet magnézium-szulfát felett szárítjuk, majd az oldószert ledesztilláljuk. 3,9 g (89%) kívánt amidot kapunk világossárga olaj formájában. Törésmutatója: 1,5512, 25°C-on.

45

50

Elemanalízis eredmények:
számított: C % = 57,54, H % = 5,75
talált: C % = 57,55, H % = 5,77.

196.689

A fentiekhez hasonló módon állítjuk elő a II. táblázatban ismertetett (IIc) általános képletű vegyületeket is.

5

II. táblázat
(IIc) általános képletű vegyületek fizikai állandói

R	Törésmutató vagy olvadáspont	Elemanalízis számított	talált
(f)	1,5944	C% 59,57 H% 4,31 N% 3,15	59,09 4,19 2,93
-NHCH ₂ CH=CH ₂	1,5730	C% 54,83 H% 4,35 N% 3,55	54,66 4,21 3,44
-NHCH(CH ₃) ₂	101–104°C	C% 54,56 H% 4,83 N% 3,54	55,28 4,78 3,52
(g)	137–139°C	C% 53,03 H% 3,24 N% 2,81	53,14 3,16 2,76
(h)	69,5–71°C	C% 55,19 H% 3,79 N% 2,93	55,33 3,51 2,93
(i)	54–55°C	C% 57,40 H% 4,16 N% 3,04	58,04 4,34 3,12
(j)	127–129°C	C% 54,27 H% 3,47 N% 3,07	54,12 3,38 2,87
(k)	1,5954	C% 54,68 H% 3,93 N% 6,07	54,39 3,95 6,08
(l)	1,5840	C% 53,10 H% 5,12 N% 9,29	52,02 5,11 9,05

40

12. példa

2-(4-(4-brom-2-fluor-fenoxi)-fenoxi)-propionsav-4-nitro-fenil-hidrazid előállítása
(25. reakcióvázlat)

3,06 g (0,02 mól) 4-nitro-fenil-hidrazid és katalitikus mennyiségű 4-dimetil-amino-piridin 40 ml tetrahidrofuránnal készült oldatába keverés közben lassan becepegtetünk 3,73 g (0,01 mól) 8. példa szerint előállított savkloridot 10 ml tetrahidrofuránban oldva. A beadagolás befejezése után a reakcióelegyet szobahőmérsékleten 30 percen át keverjük, majd 150 ml 0,5 n sósavoldatba öntjük. A terméket éterrel extraháljuk. Az éteres fázist csontszénnel kezeljük, vékony szilikagél-rétegen átszűrjük, magnézium-szulfát felett szárítjuk, majd az oldószert ledesztilláljuk. 4,2 g (89%) kívánt hidrazidot kapunk, narancsszínű szilárd anyag formájában. Kevés toluolból átkristályosítva analitikai tisztaságú mintát kapunk, olvadáspontja 177–180°C.

Elemanalízis eredmények:

számított: C % = 51,45, H % = 3,50, N % = 8,57

talált: C % = 51,63, H % = 3,30, N % = 8,69.

45

13. példa

2-(4-(2,4-difluor-fenoxi)-fenoxi)-propionsav-metil-észter előállítása
(26. reakcióvázlat)

6,11 g (0,02 mól) anilinszármazék, 6 ml koncentrált sósavoldat és 50 ml víz hideg –5°C-nál alacsonyabb hőmérsékletű – oldatához keverés közben lassan becepegtetünk 1,52 g (0,022 mól) nátrium-nitritet 10 ml vízben oldva. A beadagolás befejezése után az elegyet 15 percen át keverjük, majd az oldhatatlan anyag eltávolítása céljából celite-en gyorsan átszűrjük. Az oldhatatlan anyagot néhányszor átmoszuk jeges vízzel. Az egyesített szűrletet és mosófolyadékot erőteljesen keverjük, és hőmérsékletét 5°C alatt tartva hozzáadunk 4,39 g (0,04 mól) nátrium-tetrafluor-borátot 50 ml vízben oldva. A kívánt sárga csapadékot szűrjük, éterrel mossuk és egy éjszakán át porózus lemezen szárítjuk. A fenti száraz, szilárd diazónium-tetrafluor-borát 7,5 g-ját 250 ml-es gömblobbikba helyezzük, és 190–200°C-on közel 5 percen át melegítjük. A só olvadás közben gázfejlődéssel bomlik. Lehűlés után a sötét maradékot 150 ml éterben felvesszük,

60

telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk és magnézium-szulfát felett szárítjuk, majd preparatív nagynyomású folyadékkromatográfiás eljárással tisztítjuk, az eluálást 8:2 arányú hexán-etil-acetát eleggyel végezzük. Az elsőként eluálódó komponenst gyűjtjük, az oldószer ledesztillálva 1,6 g (28%) kívánt difluor-fenoxi-fenoxi-propionátot kapunk, halványsárga olaj formájában. Törésmutatója 1,5276, 25°C-on.

Elemanalízis eredmények:

számított: C % = 62,33, H % = 4,58

talált: C % = 62,31, H % = 4,43.

14. példa

2-(4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi)-propionaldehid előállítás

(27. reakcióvázlat)

3,7 g (0,01 mól) 2-(4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi)-propionsav-metil-észter 150 ml toluóllal készült oldatát keverés közben nitrogénatmoszférában száraz jég/aceton fürdőn -78°C-ra hűtjük. A fenti oldathoz lassan 11 ml 1,2 mól/l koncentrációjú (0,013 mól) toluolos diizobutil-alumínium-hidrid oldatot (Dibal-H) csepegtetünk. A beadagolás közben a hőmérsékletet -70°C alatt tartjuk. A beadagolás befejezése után az elegyet 1 órán át keverjük. A hőmérsékletet -70°C alatt tartva a reakcióelegyet 11 ml 75:25:6 arányú éter-ecetsav-víz elegy lassú hozzáadásával hígítjuk. Az elegyet ezután szobahőmérsékletre melegítjük, szűrjük – szűrési segédanyagot használva –, majd az oldószer ledesztilláljuk. Az olajos maradékot éterben felvesszük, és rövid szilikagél-oszlopon átfolyatjuk. Az oldószer eltávolítása után 3,0 g kívánt aldehidet kapunk, tiszta olaj formájában. Törésmutatója 1,5794, 25°C-on.

Elemanalízis eredmények:

számított: C % = 53,11, H % = 3,57

talált: C % = 52,99, H % = 3,62.

15. példa

N-Metanszulfonil-2-(4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi)-propionamid előállítás

1,5 g (0,016 mól) metanszulfonamid és katalitikus mennyiségű 4-dimetil-amino-piridin 20 ml piridinnel készült oldatába keverés közben cseppenként 3,7 g (0,01 mól) 2-(4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi)-propionsav-kloridot adunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 5 napon át keverjük, majd 250 ml hideg, 2 n sósavoldatba öntjük. A kapott elegyet 2x100 ml éterrel extraháljuk, a vizes fázist elöntjük. Az éteres fázist ezután 2x50 ml telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal extraháljuk, és az éteres fázist elöntjük. A vizes fázis pH-ját koncentrált sósavoldattal pH < 4 értékre állítjuk. A vizes elegyet éterrel extraháljuk, az éteres extraktumokat egyesítjük és magnézium-szulfát felett szárítjuk. Az oldószer ledesztillálva kívánt terméket kapunk, fehér, szilárd anyag formájában. Olvadáspontja 101–103°C.

Elemanalízis eredmények:

számított: C % = 44,46, H % = 3,50, N % = 3,24

talált: C % = 44,45, H % = 3,40, N % = 3,16.

16. példa

2-(4-(2-fluor-4-nitro-fenoxi)-fenoxi)-propionsav-metil-észter előállítás

13,5 g (0,085 mól) 3,4-difluor-nitro-benzol, 23,1 g (0,085 mól) 2-(4-hidroxifenoxy)-propionsav-metil-észter és 12,5 g (0,09 mól) kálium-karbonát 200 ml

dimetil-szulfoxiddal készült elegyét keverés közben 120°C-os olajfürdőn 1 órán át melegítjük. A reakcióelegyet lehűtés után 1000 ml jeges vízbe öntjük, és a kapott elegyet 3x200 ml éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, 200 ml pentán adunk hozzá, és a kapott oldatot 200 ml 5%-os nátrium-hidroxid-oldattal, majd vízzel mossuk. Magnézium-szulfátos szárítás után az oldószer ledesztillálva 28 g (98%) kívánt terméket kapunk, halványsárga olaj formájában, a termék állás közben megszilárdul. Analitikai célra az anyag egy részét hexán-éter elegyből átkristályosítjuk. Olvadáspontja 67,5–69°C.

Elemanalízis eredmények:

számított: C % = 57,31, H % = 4,21, N % = 4,18

talált: C % = 57,00, H % = 4,13, N % = 4,11

17. példa

2-(4-(4-amino-2-fluor-fenoxi)-fenoxi)-propionsav-metil-észter előállítás

21,7 g (0,065 mól) megfelelő nitroszármazék 200 ml, 1,0 g 5% fémtartalmú szénhordozós palládiumkatalizátort tartalmazó etil-acetáttal készült oldatát Parr-készülékben hidrogénezünk, a kiindulási hidrogéngáz-nyomás 3,45x10⁵ Pa. A számított mennyiségű hidrogén felvétele után a katalizátort lesűrjük és az oldószer ledesztilláljuk. Kvantitatív hozammal kívánt anilinszármazékot kapunk, halványsárga olaj formájában. A hidrogén-klorid-só olvadáspontja 145–150°C.

Elemanalízis eredmények a hidrogén-klorid-sóra:

számított: C % = 56,23, H % = 5,02, N % = 4,10

talált: C % = 55,92, H % = 4,89, N % = 4,04.

18. példa

2-(4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi)-propionsav-metil-észter előállítás

250 ml 48%-os hidrogén-bromid-oldat és 350 ml víz oldatához gyorsan 92 g (0,3 mól) megfelelő fenoxi-anilint adunk. Az elegyet a szilárd, oldhatatlan hidrogén-bromid-só kialakulásáig melegítjük. Az elegyet keverés közben 5°C alatti hőmérsékletre hűtjük jeges fürdőn, majd lassan hozzáadunk 22,8 g (0,33 mól) nátrium-nitritet 40 ml vízben oldva. A beadagolást olyan ütemben végezzük, hogy a reakcióelegy hőmérséklete 6°C alatt maradjon. A reaktáns hozzáadása után az elegyet további 15 percen át keverjük, majd a sárga diazóniumsó-oldatot gyorsan becsepegtetjük 47,3 g (0,33 mól) réz(I)-bromid 100 ml 48%-os hidrogén-bromid-oldattal készült, kevert, meleg oldatába. A réz(I)-bromid-hidrogén-bromid oldat hőmérsékletét meleg vízfürdő segítségével 65–75°C-on tartjuk. Az összes diazóniumsó hozzáadása után a sötét elegyet 15 percen át tovább keverjük, szobahőmérsékletre hűtjük, és éterrel extraháljuk. Az éteres extraktumokat egyesítjük, telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk, magnézium-szulfát felett szárítjuk, és az oldószer ledesztilláljuk. A sötét, viszkózus maradékot desztillálva 64 g (58%) kívánt terméket kapunk.

19. példa

N-fenil-2-(4-(2-fluor-4-jód-fenoxi)-fenoxi)-propionamid előállítás

0,45 g (4,8 mmól) anilint adunk 1,00 g (2,4 mmól) 2-(4-(2-fluor-4-jód-fenoxi)-fenoxi)-propanoil-klorid 150 ml dietil-éterrel készült oldatához, és a reakcióelegyet szobahőmérsékleten 15 percen keresztül keverjük. A kapott elegyet híg, vizes sósavoldattal és telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk, vízmentes magnézium-szulfát felett szárítjuk és szárazra

pároljuk. A maradékot dietil-éter és pentán elegyből kristályosítjuk. 0,6 g cfm szerinti vegyületet kapunk, olvadáspontja: 124–125°C.

Elemanalízis eredmények a $C_{21}H_{17}FINO_3$ összegképlet alapján:

számított: C = 52,84%, H = 3,59%, N = 2,94%

talált: C = 52,70%, H = 3,61%, N = 2,82%

A találmány szerinti eljárással előállított hatóanyagok tapasztalataink szerint hatásosak preemergens és posztemergens alkalmazás esetén különféle gyomok, például kakaslábű, ujjas muhar, sárga ecsetpázsit vagy fenyércirok irtására, kétszikű haszonnövények, például gyapot, szójabab vagy cukorrépa jelenlétében. Az X helyén klór- vagy brómatomot tartalmazó (IIc) általános képletű vegyületek gyomirtó hatása meglepő módon szelektív, azaz kisszerű gabonafélék, például búza vagy árpa ellen csak csekély, vagy semmi fitotoxikus hatást nem mutatnak.

A növényvédő célra a találmány szerinti hatóanyagokat herbicid hatást kifejtő mennyiségű hatóanyagot tartalmazó készítmények formájában alkalmazhatjuk, a készítményeket valamely szilárd vagy cseppfolyós mezőgazdasági adalékanyaggal, mint inert hordozóval állítjuk elő. Az alkalmazható hordozó- és segédanyagokkal szembeni követelmény, hogy a haszonnövényrel szemben ne mutassanak fitotoxikus hatást, különösen abban a koncentrációban, amelyben a készítményt haszonnövény jelenlétében kívánjuk szelektív gyomirtásra felhasználni. Ha a gyomirtást haszonnövényt nem tartalmazó területen végezzük, általában elegendő, ha olyan hordozó- és/vagy segédanyagot használunk, amely nem hagy maga után maradandó fitotoxikus maradékot.

A fentiek szerint a hatóanyagot finom eloszlású szilárd anyagban diszpergálhatjuk, és porkészítményként alkalmazhatjuk. A cseppfolyós koncentrátumok vagy szilárd készítmények formájában lévő egy vagy több hatóanyagot vízben is diszpergálhatjuk, rendszerint nedvesítőszer jelenlétében, és a kapott vizes diszperziót permetként használjuk. Más eljárások szerint a hatóanyagból szerves folyékony készítményeket, olaj-a-vízben vagy víz-az-olajban típusú emulziókat vagy diszperziókat készíthetünk, adott esetben nedvesítőszer, diszpergálószer vagy emulgeálószer hozzáadásával.

Segédanyagként a herbicid szerekben a fenti célra általában használt anyagokat használhatjuk. A szilárd vagy folyékony herbicid készítmények alkalmazási módja is jól ismert.

Szerves oldószerként például toluolt, xilolt, kerozint, dieselolajat, fűtőolajat és naftén-bázisú kőolajat, ketonokat – például acetont, metil-etil-eton vagy ciklohexanont –, klórozott szénhidrogéneket – például triklór-etilént, perklór-etilént –, észtereket – például etil-acetátot, amil-acetátot, butil-acetátot –, étereket – például etilén-glikol-monometil-étert, vagy dietilén-glikol-monometil-étert –, alkoholokat – például etilén-glikolt, propilén-glikolt, metanolt, etanolt, izopropanolt, amil-alkoholt, butil-karbitol-acetátot, vagy glicerint – használhatunk. Víz és szerves oldószerek emulzióit és oldatait is használhatjuk oldószerként.

A találmány szerinti hatóanyagokat aeroszolok formájában is alkalmazhatjuk, például úgy, hogy nyomás alatti gáz- például egy fluorozott szénhidrogén, vagy annak valamely szénhidrogén -származéka – se-

gítségével diszpergáljuk a hatóanyagot.

A találmány szerinti hatóanyagokat szilárd segédanyagokkal vagy hordozóanyagokkal – például talkummal, pirofillittel, szintetikus finom szilikátokkal, attapulgit-agyagokkal, szilikagéllel, krétával, diatomafölddel, mésszel, kalcium-karbonáttal, bentonittal, Fuller-földdel, gyapotmag-héjjal, búzaliszttal, szójabab-liszttel, horzsakővel, kovakővel, fűrészporrall, dióhéj-porral, vörösfenyőporral vagy ligninnel – is alkalmazhatjuk.

Mint említettük, a találmány szerinti készítményekbe gyakran kívánatos egy felületaktív anyagot is keverni. Felületaktív anyagokat vagy nedvesítőszerket mind a szilárd, mint a folyékony készítményekben alkalmazhatunk. A felületaktív szerek anionos, kationos vagy nem-ionos jellegűk lehetnek.

A felületaktív szereket rendszerint az alábbi csoportokban sorolhatjuk: alkil-szulfonát-sók, alkil-aril-szulfonát-sók, alkil-aril-poliéter-alkoholok, poliolk zsírsavakkal alkotott észterei, a fenti észterek alkilén-oxiddal alkotott adduktumai, hosszúszenlancú merkaptánok alkilén-oxidokkal alkotott adduktumai. A fenti felületaktív szerek jellegzetes képviselőiként az alkilcsoportban 10–18 szénatomot tartalmazó nátrium-alkil-benzolszulfonátokat, alkil-fenolok etilén-oxiddal alkotott kondenzációs termékeit – például p-izooktil-fenol 20 etilén-oxid-egységet tartalmazó vegyülettel alkotott kondenzátumát –, szappanokat – például nátrium-sztearátot vagy kálium-oleátot –, propil-naftalinszulfonsav nátrium-sóit, nátrium-szulfoszukcinát di(2-etil-hexil)észterét, nátrium-lauril-szulfátot, nátrium-decil-szulfonátot, kókuszszírok szulfonált monogliceridjeinek nátriumsóit, szorbitán-szeszkvioletátot, lauril-trimetil-ammónium-kloridot, okta-decil-trimetil-ammónium-kloridot, polietilén-glikol-lauril-étert, zsírsavak polietilén-glikol-észtereit és a gyantasavakat, például Ethofat[®] 7-et és 13-at, nátrium-N-metil-N-oleil-taurátot, n-trium-dibutil-naftalinszulfonátot, nátrium-lignin-szulfonátot, polietilén-glikol-sztearátot, nátrium-dodecil-benzolszulfonátot, terc-dodecil-polietilén-glikol-tioétert (nem-ionos 218), hosszúszenlancú-etilén-oxid-propilén-oxid kondenzációs termékeket, például Pluronic[®] 6-ot (molekulatömege közel 1000), magas olajsavak polietilén-glikol-észterét, nátrium-okto-fenoxi-etoxi-etil-szulfátot, trisz(polioxi-etilén)-szorbitán-monosztearátot (Twe-[®] 60) és a nátrium-di-hexil-szulfoszukcinátot említhetjük.

A szilárd és folyékony készítményekben a hatóanyag koncentrációja rendszerint 0,03 > 95 tömeg% lehet. Gyakran használunk 0,05–50 tömeg% hatóanyagtartalmú készítményeket. A koncentrátumként használt készítményekben a hatóanyag 5–70 tömeg% előnyösen 15–50 tömeg% lehet. A hatóanyag mellett a készítmények más összeférhető adalékokat, így fitotoxikus hatású szereket, növény-növekedést szabályozó szereket, peszticideket és egyéb hasonló szereket is tartalmazhatnak, és szilárd szemcsés műtrágya-hordozókkal – például ammónium-nitráttal, karbamiddal vagy egyéb hasonló anyaggal – is formálhatjuk a hatóanyagot.

A készítmények ezenkívül egyéb segédanyagokat – például növényi olajokat vagy növényi olaj koncentrátumokat – is tartalmazhatnak, ismert módon.

A találmány szerinti készítményeket például porozókészülékkel, gépi vagy kézi permetező-készülékkel,

az öntözővízhez adva vagy egyéb hagyományos módon vihetjük fel a kezelendő helyre. A készítményeket repülőgépes porozással vagy permetezéssel is kiszórhatjuk, mivel a hatóanyag igen alacsony koncentrációban is kifejti hatását.

A találmány szerinti hatóanyagok megfelelő herbicid hatással rendelkeznek mind preemergens, mind posztemergens alkalmazása esetén a fűféle gyomok – például ecsetpázsit, fenyércirok, vadzab, kakaslábfi, vagy ujjas muhar – ellen.

A találmány szerinti hatóanyagok, miközben a fenti fűféle gyomnövények ellen herbicid hatást mutatnak, ugyanakkor a kétszikű haszonnövényeket – például gyapotot, szójababot vagy cukorrépát – nem károsítják, tehát hatásuk szelektív. Az X helyén klórátomot tartalmazó (IId) általános képletű vegyületek, és méginkább az X helyén brómatomot tartalmazóak meglepő szelektivitást mutatnak az apró magvú gabonafélék – például búza vagy árpa – esetén.

Az adott esetben alkalmazott hatóanyag dózisa nemcsak a hatóanyag specifikus hatásától hanem a kívánt hatástól – például általános vagy szelektív irtás –, a kezelendő növényfajták milyenségétől és fejlődési szakaszától, valamint attól is függ, hogy a toxikus hatóanyaggal a növény mely részét kezeljük. Fentiekből következik, hogy a találmány szerinti hatóanyagok és az azokat tartalmazó készítmények nem ugyanabban a koncentrációban hatásosak az azonos növényfajták esetén. A nem szelektív preemergens és levélzetten történő kezelés esetén a hatóanyagok szükséges dózisa általában 0,112–5,6 kg/hektár, néhány esetben még ennél is nagyobb dózis, például 22,4 kg/hektár, vagy annál is nagyobb dózissal hatóanyaggal érjük el a kívánt hatást. Szelektív preemergens alkalmazás esetén a dózis 0,112–> 11,2 kg/hektár, előnyösen 0,113–4,48 kg/hektár, legelőnyösebben 0,112–2,24 kg/hektár. Egyényári növények esetén általában 0,112–0,56 kg/hektár dózist alkalmazunk. Ha nemkívánatos növényzet többségében élő növényekből áll, 0,112–4,48 kg/ha, előnyösen 0,56–2,24 kg/hek-

tár dózisban kell alkalmaznunk a hatóanyagot.

5 Posztemergens alkalmazás esetén rendszerint 0,0112–22,4 kg/hektár dózist alkalmazhatunk, annak ellenére, hogy a hatóanyagok hatása eltérő, és néhány gyomot nehezebb kiirtani. Szelektív posztemergens alkalmazás esetén egyényári gyomnövények ellen előnyösen 0,056–0,84 kg/hektár dózisban alkalmazzuk a hatóanyagokat, míg az élő fűfélék ellen szelektív posztemergens alkalmazás esetén a dózis előnyösen 0,112–5,6 kg/hektár, még előnyösebben 0,112–2,24 kg/hektár.

A. példa

15 Posztemergens hatás vizsgálata

A találmány szerinti hatóanyagok posztemergens hatását az A. táblázatban feltüntetett növényeken vizsgáltuk.

20 A vizsgálatokat 10 cm magasságot elért növények végeztük. Az egyes növényeket különböző koncentrációjú – 125, 62,5, 31,25, 15,6, 7,8 és 3,9 ppm – 2-/4-(4-trifluor-metil-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észter tartalmazó vizes oldatokkal permeteztük be. A permetezőoldatot úgy készítettük, hogy a hatóanyaghoz a végtérfogat felének megfelelő mennyiségű acetont adtunk, azaz kétszeres koncentrációjú oldatot állítottunk elő. A kapott acetonos hatóanyag-oldathoz azonos térfogatú, 0,1 tömeg% TweenR 20 felületaktív szert tartalmazó vizet adtunk. A növényekre a permet lefolyásáig permeteztük a kapott oldatot, hagyományos permetező készülékkel. Kontrollként a vizsgálandó vegyületet nem tartalmazó, egyébként azonos összetételű oldattal permeteztük be a növényeket. A növényeket ezután a növekedéshez alkalmas körülmények közé helyeztük. Két héttel a kezelés után a növényeket megvizsgáltuk, és egy 0–100 pontos skála szerint kiértékeljük a fejlődésüket. A fenti skálában 0 azt jelenti, hogy a vizsgálandó anyag hatástalan, 100 a teljes növénypusztulást jelenti. A vizsgálati eredményeket az A. táblázatban közöljük.

A táblázat

Növényfajta	%os herbicid hatás a jelzett koncentrációban						
	125 ppm	62,5 ppm	31,25 ppm	15,6 ppm	7,8 ppm	3,9 ppm	0,0 ppm
Búza	100	100	100	90	60	0	0
Kakaslábfi	100	100	100	100	100	50	0
Ujjas muhar	100	100	100	100	100	90	0
Sárga ecsetpázsit	100	100	100	100	100	35	0
Fenyércirok	100	100	100	100	100	60	0
Vadzab	100	100	100	60	0	0	0

A 2-/4-(2-fluor-4-trifluor-metil-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észter 125 ppm koncentrációban hatástalan volt, azaz nem mutatott fitotoxikus hatást gyapot, repce, szójabab, cukorrépa, csattanó maszlag, hajnalca, disznóparéj, selyemmályva és szerbtövis ellen.

55

A fentiek szerint megvizsgáltuk a 2-/4-(2-fluor-4-jód-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észter posztemergens alkalmazás esetén kifejtett herbicid hatását is. A vizsgálati eredményeket az A₁ táblázatban adjuk meg.

60

196.689

A₁ táblázat

Növényfajta	%os herbicid hatás a jelzett koncentrációban			
	125 ppm	62,5 ppm	31,25 ppm	15,6 ppm
Búza	0	0	0	0
Kakaslábfű	100	100	85	10
Ujjas muhar	100	100	100	100
Sárga ecetpázsit	100	100	100	90
Fenyércirok	100	100	100	90
Vadzeb	0	0	0	0

B. példa

Posztemergens hatás vizsgálata

A vizsgálatot lényegében az A. példában leírt módon végezzük, azzal az eltéréssel, hogy hatóanyagként 2-/4-(4-klór-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észtert és annak R-enantiomerjét, és 2-/4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észtert és annak R-enantiomerjét vizsgáljuk. Az eredményeket a B. táblázatban adjuk meg.

20

25

B. táblázat

4-klór-származék herbicid hatása

Növényfajta	%os herbicid hatás a jelzett koncentrációban					
	500 ppm	250 ppm	125 ppm	62,5 ppm	31,25 ppm	15,6 ppm
Búza	40	0	0	0	0	0
Árpa	50	0	0	0	0	0
Vadzeb	100	100	90	95	100	40
	100 ppm	50 ppm	25 ppm	12,5 ppm	6,3 ppm	3,1 ppm
						1,56 ppm
Ecetpázsit	100	100	99	100	100	50
Gabonarožsnok	40	10	0	0	0	0
Zöld ecetpázsit	100	100	100	100	100	95
Sárga ecetpázsit	100	100	100	100	100	80

4-klór-származék R-enantiomer herbicid hatása

Növényfajta	%os herbicid hatás a jelzett koncentrációban				
	125 ppm	62,5 ppm	31,25 ppm	15,6 ppm	7,8 ppm
Búza	60	70	0	0	0
Árpa	40	0	0	0	0
Vadzeb	100	100	100	80	40
	25 ppm	12,5 ppm	6,3 ppm	3,2 ppm	1,6 ppm
					0,8 ppm
					0,4 ppm
Ecetpázsit	100	100	95	90	80
Gabonarožsnok	0	0	0	0	0
Zöld ecetpázsit	100	100	100	100	100
Sárga ecetpázsit	100	100	60	40	0

196.689

4-bróm-származék herbicid hatása

Növényfajta	%os herbicid hatása a jelzett koncentrációban							
	500 ppm	250 ppm	125 ppm	62,5 ppm	31,25 ppm	15,6 ppm	7,8 ppm	3,9 ppm
Búza	0	0	0	0	0	0	0	0
Árpa	30	10	10	10	0	0	0	0
Vadzeb	100	100	95	100	100	100	80	70
	25 ppm	12,5 ppm	6,25 ppm	3,1 ppm	1,5 ppm	0,8 ppm	0,4 ppm	0,2 ppm
Ecsetpázsit	100	100	99	70	50	30	10	0
Gabonaroosnok	0	0	0	0	0	0	0	0
Zöld ecsetpázsit	100	100	100	100	100	90	90	20
Sárga ecsetpázsit	100	100	100	80	50	20	0	0

4-bróm-származék R-enantiomer herbicid hatása

Növényfajta	%os herbicid hatás a jelzett koncentrációban							
	250 ppm	125 ppm	62,5 ppm	31,25 ppm	15,6 ppm	7,8 ppm	3,9 ppm	1,9 ppm
Búza	100	70	0	0	0	0	0	0
Árpa	100	90	95	0	0	0	0	0
Vadzeb	100	100	100	90	90	80	80	60
	12,5 ppm	6,3 ppm	3,1 ppm	1,5 ppm	0,8 ppm	0,4 ppm	0,2 ppm	0,1 ppm
Ecsetpázsit	100	100	90	90	60	50	0	0
Gabonaroosnok	0	0	0	0	0	0	0	0
Zöld ecsetpázsit	100	100	100	100	100	100	50	0
Sárga ecsetpázsit	100	100	100	60	20	0	0	0

40

C. példa

Preemergens hatás vizsgálata

A hatóanyagot – jelen esetben a 2-(4-(2-fluor-4-trifluor-metil-fenoxi)-fenoxi)-propionsav-metil-észtert – a végtér fogat felének megfelelő mennyiségű acetoneban oldottuk, azaz kétszeres töménységű oldatot állítottunk elő, majd az acetoneos oldatot minden esetben azonos térfogatú, 0,1 tömeg% Tween^R 20 felületaktív szert (Atlas Chemical Company) tartalmazó vízzel hígítottuk. Az általában emulzió formájában kapott készítménnyel kezeltük a meghatározott növényfajták jó minőségű, életképes magvait elkülönítetten tartalmazó, jó tápanyag tartalmú, homokos agyagtalajjal töltött magágyakat. A különböző magvakat tartalmazó magágyakat egymás mellé helyeztük, és lényegében azonos hőmérsékleti és fényviszonyok között tartottuk. A magágyak elhelyezésénél ügyeltünk arra, hogy különböző magágyak kezelésére használt vizsgált vegyület között ne legyen kölcsönhatás. A mag-

45

50

55

ágyakra a vizsgálandó készítményeket permet formájában vittük fel, hagyományos permeterizációs készüléket használva, amellyel a vegyület előre meghatározott mennyiségét egyenletesen oszlattuk el a magágyak felületén. Egy másik magágyat kontrollként hatóanyagot nem tartalmazó acetone-Tween 20-víz eleggyel kezeltünk. A kezelés után a magágyakat két héten át megfelelő növényfejlődést biztosító üvegházi feltételek közé helyeztük, és szükség szerint öntöztük. A vizsgált növényfajtákat, a dózisokat és a %-os preemergens hatást a C. táblázatban közöljük. A hatás a vizsgált növény magasságának csökkenését jelenti a hatóanyag jelenlétében, a hatóanyag távollétében észlelt magassághoz viszonyítva.

A C. táblázatban feltüntetett hatóanyag 0,28 kg/hektár dózisban hatástalan volt, azaz nem mutatott fitotoxikus hatást selyemmályva, repce, gyapot, szójabab, disznóparéj, csattanó maszlag, cukorrépa és sárga palka ellen.

196.689

C. táblázat: 2-/4-(2-Fluor-4-trifluor-metil-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észter preemergens hatása

Dózis (kg/hektár)	% -os preemergens hatás a megadott növényfajták esetén					
	Búza	Kakaslábfű	Ujjas muhar	Fenyércirok	Vadzeb	Sárga ecsetpázsit
0,28	100	100	100	100	100	100
0,114	100	100	100	100'	100	100
0,07	90	80	100	90	90	100
0,035	20	70	100	60	20	70
0,018	0	20	40	20	0	20

D. példa

Racém és R-enantiomer formában lévő 2-/4-(4-klór-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észter preemergens hatása

A C. példában leírtak szerint járunk el, azzal az elteréssel, hogy hatóanyagként

1) racém (R,S) 2-/4-(4-klór-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észtert, és
2) (R)-2-/4-(4-klór-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észtert használunk.

20

A vizsgálat eredményeit a D. táblázatban adjuk meg. A vizsgált vegyületek 1,12 kg/hektár dózisban inaktívak voltak, azaz nem mutattak fitotoxikus hatást selyemmályva, repce, gyapot, szójabab, disznóparéj, csattanó maszlag, cukorrépa és sárga palka ellen.

25

E. példa

A C. példában leírtak szerint eljárva határoztuk meg az E. táblázatban feltüntetett (II d) általános képletű vegyületek preemergens hatását is. A vizsgálat eredményeit az E. táblázatban adjuk meg.

30

D. táblázat: Racém és R-izomer 2-/4-(4-klór-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észter preemergens hatása

Dózis (kg/hektár)	% -os preemergens hatás a megadott növényfajták ellen												
	Búza		Kakaslábfű		Ujjas muhar		Fenyércirok		Vadzeb		Sárga ecsetpázsit		
	R, S	R	R, S	R	R, S	R	R, S	R	R, S	R	R, S	R	R
1,12	0	20	100	100	100	100	80	98	70	80	95	98	
0,56	0	10	100	100	100	100	60	95	50	60	95	95	
0,28	0	0	98	98	100	100	0	80	20	0	90	30	
0,14	0	0	98	10	100	98	0	0	0	0	0	0	
0,07	0	0	40	0	60	70	0	0	0	0	0	0	

E. táblázat: (II d) általános képletű vegyületek preemergens hatása

Vizsgált vegyület	Növényfajta	% -os herbicid hatás a megadott dózisban (kg/hektár)				
		1,12	0,56	0,28	0,14	0,07
Br (g)	búza	0	0	0	0	0
	kakaslábfű	70	50	50	0	0
	fenyércirok	100	100	20	0	0
	vadzeb	90	90	60	0	0
	sárga ecsetpázsit	100	50	0	0	0
Br (h)	búza	40	0	0	0	0
	kakaslábfű	100	30	0	0	0
	fenyércirok	60	0	0	0	0
	vadzeb	90	0	0	0	0

196.689

E. táblázat: (IIId) általános képletű vegyületek preemergens hatása

Vizsgált vegyület X R	Növényfajta	%—os herbicid hatása a megadott dózisban (kg/hektár)				
		1,12	0,56	0,28	0,14	0,07
Br (i)	sárga ecsetpázsit	100	100	70	0	0
	búza	0	0	0	0	0
	kakaslábfü	100	100	100	40	0
	fenyérciok	100	30	30	0	0
	vadzeb	30	40	0	0	0
Br —O(CH ₂) ₇ CH ₃	sárga ecsetpázsit	100	80	20	0	0
	búza	90	0	0	0	0
	kakaslábfü	100	100	100	95	9
	fenyérciok	100	100	100	0	0
	vadzeb	100	100	100	0	0
Br —O(CH ₂) ₃ CH ₃	sárga ecsetpázsit	100	90	80	0	0
	búza	30	30	0	0	0
	kakaslábfü	100	100	100	70	0
	fenyérciok	100	100	65	0	0
	vadzeb	100	80	50	0	0
Br OC ₂ H ₅	sárga ecsetpázsit	100	100	95	40	0
	búza	20	0	0	0	0
	kakaslábfü	100	100	95	90	0
	fenyérciok	60	60	0	0	0
	vadzeb	100	100	30	30	0
Br —OH	sárga ecsetpázsit	100	100	80	0	0
	búza	30	0	0	0	0
	kakaslábfü	100	100	100	95	50
	fenyérciok	100	100	80	60	0
	vadzeb	100	95	90	100	0
Br —OCH ₂ C≡CH	sárga ecsetpázsit	100	100	90	0	0
	búza	0	0	0	0	0
	kakaslábfü	100	100	100	20	0
	fenyérciok	100	100	50	20	0
	vadzeb	70	50	50	N.V.	0
Br —O(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	sárga ecsetpázsit	100	100	95	60	0
	búza	0	0	0	0	0
	kakaslábfü	100	100	100	100	70
	fenyérciok	100	95	60	0	0
	vadzeb	99	90	30	30	0
Br (c)	sárga ecsetpázsit	100	100	0	0	0
	búza	80	0	0	0	0
	kakaslábfü	100	100	100	50	50
	fenyérciok	100	100	40	0	0
	vadzeb	100	100	30	0	0
Br —OCH ₂ CH=CH ₂	sárga ecsetpázsit	100	100	100	80	0
	búza	70	0	0	0	0
	kakaslábfü	100	100	100	100	95
	fenyérciok	100	90	80	0	0
	vadzeb	70	70	40	0	0
Br —NH ₂	sárga ecsetpázsit	100	100	90	30	30
	búza	40	90	30	0	0
	kakaslábfü	100	100	100	100	20
	fenyérciok	100	90	30	0	0
	vadzeb	95	50	50	0	0
Br (m)	sárga ecsetpázsit	100	100	95	90	0
	búza					
	kakaslábfü					
	fenyérciok	1,12 kg/hektár dózisban nem hatásos				
	vadzeb					
	sárga ecsetpázsit					

196.689

Vizsgált vegyület X R	Növényfajta	% -os herbicid hatása a megadott dózisban (kg/hektár)				
		1,12	0,56	0,28	0,14	0,07
Br (f)	búza	0	0	0	0	0
	kakaslábfi	60	0	0	0	0
	fenyérciok	80	20	0	0	0
	vadzab	20	0	0	0	0
	sárga ecetpázsit	50	50	0	0	0
Br -NH-CH ₂ CH-CH ₂	búza	0	0	0	0	0
	kakaslábfi	100	100	100	10	0
	fenyérciok	100	90	50	30	0
	vadzab	90	80	90	90	80
	sárga ecetpázsit	100	90	30	0	0
I -OCH ₃	búza	20	20	0	0	0
	kakaslábfi	100	97	100	50	N.V.
	fenyérciok	100	99	60	0	0
	vadzab	99	95	0	0	0
	sárga ecetpázsit	100	100	20	0	0

N.V. jelentése: nem vizsgáltuk.

F. példa

A találmány szerinti hatóanyagok szelektív posztemergens hatásának meghatározása céljából a hatóanyagokkal az F. táblázatban feltüntetett további fűféléket is kezeltük. A vizsgálatokat 2-/4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észterrel, és annak R-izomerjével végeztük. A vizsgálatot az A. példában

25

leírtak szerint végeztük, azzal az eltéréssel, hogy a hatóanyagot egy mozgó permetezőkészülékkel vittük fel, oly módon, hogy a kívánt dózisokat 280,6 liter, 0,1% Tween 20 felületaktív szert tartalmazó vízben permetéztük ki, hektáronként. Az eredményeket az F. táblázatban adjuk meg.

30

F. táblázat: Racém 2-/4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észter posztemergens hatása

Növényfajta	% -os herbicid hatás a megadott dózisban (kg/hektár)									
	0,56	0,28	0,14	0,07	0,035	0,018	0,009	0,0045	0,0023	0,0011
Árpa	50	20	10	0	0	0	0	0	0	0
Búza	50	40	10	0	0	0	0	0	0	0
Egynyári rozs	100	100	100	100	40	N.V.	20	0	0	0
Vadzab	100	90	70	40	40	N.V.	0	0	0	0
Aszállyfű	100	100	100	100	80	N.V.	20	30	0	0
Ujjas muhar	100	100	100	100	100	N.V.	50	50	0	0
Egynyári réti perje	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vadköles (wild pros millet)	100	100	100	100	100	N.V.	80	70	20	20
Zöld ecetpázsit	100	100	100	100	100	N.V.	90	90	20	0
Kakaslábfi	100	100	100	100	100	N.V.	100	100	70	40
Fenyérciok	80	30	20	0	0	N.V.	0	0	0	0
Sárga ecetpázsit	100	100	100	100	80	N.V.	40	0	0	0
Fehér tippán	100	100	90	80	50	N.V.	20	0	0	0
Sprangletop	100	100	100	—	100	N.V.	100	95	20	0
Őszi köles (fall panicum)	100	100	100	—	100	N.V.	80	50	20	0
Óriás ecetpázsit	100	100	100	—	100	N.V.	100	100	100	100
Csenkesz	95	95	90	—	60	N.V.	20	20	10	0
Pántlikafű	100	100	100	100	50	N.V.	0	0	0	0
Kétszikű jelzőfű (signalgrass)	100	100	100	100	100	N.V.	100	80	90	70
Gabonarozsnok	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bermudafű	100	100	90	95	90	N.V.	20	0	0	0
Csomós ebir	90	90	90	80	0	N.V.	0	0	0	0
Rozsnok	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ecetpázsit	100	100	100	100	100	N.V.	100	50	50	30

196.689

F. táblázat: (R)-2/4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észter posztermergens hatása

Növényfajta	%—os herbicid hatás a megadott dózisban (kg/hektár)									
	0,28	0,14	0,07	0,035	0,018	0,009	0,0045	0,0023	0,0011	0,00055
Árpa	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Búza	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Egynyári rozs	90	90	70	60	30	20	0	0	0	0
Vadgab	95	70	70	40	20	20	0	0	0	0
Vszályfű	80	80	70	70	50	70	20	0	0	0
Ujjas muhar	100	100	100	70	90	90	50	0	0	0
Egynyári réti perje	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vadköles (wild proso millet)	100	100	100	100	100	95	100	80	30	30
Zöld ecetpázsit	100	100	100	100	100	95	95	90	70	30
Kakaslábű	100	100	100	100	100	100	100	100	80	90
Fenyércirok	70	40	20	0	0	0	0	0	0	0
Sárga ecetpázsit	100	100	100	100	90	50	20	20	0	0
Fehért ippan	90	90	90	30	0	0	0	0	0	0
Sprangletop	100	100	100	100	100	100	100	100	20	0
Őszi köles (fall panicum)	100	100	100	100	100	80	80	50	30	20
Óriás ecetpázsit	100	100	100	100	100	100	100	100	100	80
Csenkesz	90	90	90	80	70	50	20	0	0	0
Pántlikafű	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0
Kétszikű jlezőfű (signalgrass)	100	100	100	100	100	95	90	50	50	50
Gabonarozsok	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Csomós ebir	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Rozsnok	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ecetpázsit	100	100	100	100	100	80	60	60	60	50

N.V.: nem vizsgáltuk

G. példa

Az F. példában leírtak szerint eljárva meghatároztuk az N-(2-propil)-2/4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionamid és az N-fenil-2/4-(2-fluor-4-jód-feno-

35

xi)-fenoxi/-propionamid szelektív posztermergens hatását is.

Az eredményeket a G. táblázatban ismertetjük.

G. táblázat: (IId) általános képletű vegyületek posztermergens hatása

Vizsgált vegyület	Növényfajta	Százalékos herbicid hatás a megadott dózisban (kg/ha)					
		0,28	0,14	0,069	0,035	0,017	0,009
X R	árpa	0					
	búza	0					
	zab	100	100	80	20	0	
	egynyári rizs	100	100	100	100	100	75
	egynyári réti perje	100	100	100	100	100	90
	zöld ecetpázsit	100	100	100	100	100	90
	fenyércirok	100	95	60	40	0	
	kétszikű jelzőfű	100	100	100	100	100	90
	vadgab	100	95	100	75	70	50
	sárga ecetpázsit	100	100	100	100	90	90
	kakaslábű	100	100	100	100	100	75
		0,64	0,32	0,16	0,081	0,040	0,020
I -NH	búza	0					
	kakaslábű	100	10	100	100		
	ujjas muhar	100	100	100	100	100	90
	ecetpázsit	100	100	100	90	98	40
	fenyércirok		100		0	0	0
	vadgab	100	98	80	0	0	0

A találmány szerinti herbicid készítmények összetételét az alábbi formálási példák segítségével kívánjuk ismertetni. A formálási példákban (A) vegyület alatt a 18. reakcióvázat szerinti eljárás termékeként kapott 2/4-(4-bróm-2-fluor-fenoxi)-fenoxi/-propionsav-metil-észtert értjük.

A. készítmény	tömeg%	
(A) vegyület	24,8	
Polyglycol 26-3	4,0	
(nemionos emulgeátor, di/szek-butil)-fenil-poli(oxi-propilén) oxi-etilénnel alkotott blokkpolimerje, poli(oxi-etilén)-tartalom közel 12 mól)		
Witconata P12-20	4,0	
(anionos emulgeátor, aklcium-dodecyl-benzolszulfonát, 60 tömeg%0		
Aromatic 100	67,2	
(xilol-bázisú aromás oldószer)		
B. készítmény	tömeg%	
(A) vegyület	13,3	
paraffinolaj	25,6	
Polyglycol 26-2 (nemionos emulgeátor)	24,3	
olajsav	1,3	
xilol-bázisú aromás oldószer	35,5	
C. készítmény	g/l	
(A) vegyület	124,7	
paraffinolaj	377,0	
Polyglycol 26-2	179,0	
olajsav	9,4	
xilol-bázisú aromás oldószer	251,9	
D. készítmény	g/l	
(A) vegyület (R-izomer)	62,4	
paraffinolaj	366,0	
Polyglycol 26-2	174,0	
olajsav	9,2	
xilol-bázisú aromás oldószer	304,4	
E. készítmény	g/l	
(A) vegyület	124,7	
Polyglycol 26-2	185,1	
olajsav	9,7	
Polyglycol 26-3	46,8	
Witconate P12-20	31,2	
xilol-bázisú aromás oldószer	576,5	
F. készítmény	g/l	
(A) vegyület	62,4	
paraffinolaj	366,0	
Polyglycol 26-2	174,0	
olajsav	9,2	
xilol-bázisú aromás oldószer	304,4	
G. készítmény	g/l	
(A) vegyület	31,2	
paraffinolaj	360,8	
Polyglycol 26-2	171,4	
olajsav	9,0	
xilol-bázisú aromás oldószer	329,6	
H. készítmény	g/l	
(A) vegyület	62,4	
Polyglycol 26-2	178,6	
olajsav	9,4	
Witconate P12-20	30,1	
Polyglycol 26-3	45,1	
xilol-bázisú aromás oldószer	614,4	
I. készítmény	g/l	
(A) vegyület	12,48	
Polyglycol 26-3	37,2	
Witconate P12-20	37,2	

	xilol-bázisú aromás oldószer	731,8
5	J. készítmény	tömeg%
	(a) vegyület	25,99
	Polyglycol 26-3	2,00
	Polyfon H	4,00
	(ligninszulfonát nátriumsója)	
	Zeosyl 100	17,00
10	(precipitált, hidratált szilícium-dioxid)	
	Barden agyag+iner hordozók	51,01
	K. készítmény	tömeg%
	(A) vegyület	62,37
	Polyfon H	6,00
15	Sellogen HR	4,00
	(nátrium-naftalinszulfonát)	
	Zeosyl 100	27,63

A fenti készítményeket szántóföldi kísérletekben értékelve azt az eredményt kaptuk, hogy azok a búzát nem károsítják, míg a kakaslábfüvet, újjas muhart és ecsetpázsitot teljesen kiirtják, 0,080–0,644 kg/ha dózisban.

Mint a (IId) általános képleten látható, a találmány szerinti vegyületek a propionsav 2-helyzetében optikailag aktív szénatomot tartalmaznak, ennek következtében a fenti konfigurációjú vegyületek mind egyike optikailag aktív – azaz jobbra- vagy balraforogató – sztereoizomerek formájában is létezhet. A különböző elegyek és racémátok, azaz enantiomerek és izomerek előállítása a hatóanyagkénti alkalmazása is a találmány tárgykörébe tartozik.

A találmány szerinti herbicid készítmények a (IId) általános képletű hatóanyagokon kívül előnyösen egy vagy több peszticid hatású vegyülettel is összekeverhetők. A fenti peszticid vegyületek olyan inszekticid, nematocid, arthropodicid, herbicid, fungicid vagy baktericid hatású anyagok lehetnek, amelyek a találmány szerinti hatóanyagokkal összeférhetők az alkalmazásra választott közegben, és nem antagonizálják a találmány szerinti hatóanyagok hatását. A fentieknek megfelelő készítményekben a peszticid vegyületet kiegészítő hatóanyagként alkalmazzuk, azonos vagy különböző peszticid hatás elérése céljából, vagy adalék-ként.

A találmány szerinti hatóanyagok 1–100 tömegrészére számítva a fenti kombinációkban 100–1 tömegrésznyi egyéb hatóanyagot alkalmazhatunk.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

- Herbicid készítmény, amely biológiailag aktív hatóanyagból, és szilárd hordozóanyagból – előnyösen agyagból, szilícium-dioxidból – vagy cseppfolyós vivőanyagból – előnyösen aromás vagy alifás szénhidrogénből – és adott esetben felületaktív anyagból – előnyösen nemionos vagy anionos emulgeátorból – áll, azzal j e l l e m e z v e, hogy biológiailag aktív hatóanyagként 0,0005–70 tömeg% koncentrációban egy (IId) általános képletű vegyületet – a képletben X jelentése klór-, bróm- vagy jódatom vagy trifluor-metil-csoport, és R jelentése hidroxilcsoport, 1–8 szénatomos alkoxycsoport, (1–4 szénatomos)alkoxi- (1–4 szénatomos)alkoxi-csoport, 2–6 szénatomos alkenil-oxi-csoport, 2–6 szénatomos alkinil-oxi-csoport di(1–4 szénatomos)alkil-amino- (1–4 szénatomos)alkoxi-csoport, 3–6 szénatomos ciklo-alkil-oxi-csoport

aminocsoport, (1–4 szénatomos)alkil-amino-csoport, di(1–4 szénatomos)alkil-amino-csoport, 2–6 szénatomos alkenil-amino-csoport, vagy nitrogénatomján adott esetben 1–3 szénatomos alkilcsoporttal vagy a gyűrűben adott esetben trifluor-metil-csoporttal, 1–4 szénatomos alkilcsoporttal, 1–4 szénatomos alkoxi-csoporttal és/vagy halogénatommal szubsztituált anilincsoport – tartalmaz racém elegy vagy legalább részben rezolvált enantiomer formájában.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan (II d) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében X jelentése klór- vagy brómatom, vagy trifluor-metil-csoport.

3. A 2. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként olyan (II d) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében X jelentése brómatom.

4. A 3. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 2-(4-(4-brom-2-fluor-fenoxi)-fenoxi)-propionsavat vagy annak egy 1. igénypontban megadott észterét tartalmazza.

5. A 4. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként az R-enantiomert tartalmaz.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 2-(4-(4-brom-2-fluor-fenoxi)-fenoxi)-propionsav-metil-észter tartalmaz.

7. Eljárás a (II d) általános képletű fluor-fenoxi-fenoxi-propionsav-származékok – a képletben X jelentése fluor-, klór-, bróm- vagy jódatom vagy trifluor-metil-csoport és R jelentése hidrogénatom, hidroxil-csoport, 1–8 szénatomos alkoxicsopót, (1–4 szénatomos)alkoxi-(1–4 szénatomos)alkoxi-csoport, 2–6 szénatomos alkenil-oxi-csoport, 2–6 szénatomos alkinil-oxi-csoport, di(1–4 szénatomos)alkil-amino-(1–4 szénatomos)alkoxi-csoport, 3–6 szénatomos cikloalkil-oxi-csoport, (1–4 szénatomos)alkil-fenoxi-csoport, fenil-tio-csoport, aminocsoport, (1–4 szénatomos)alkil-amino-csoport, di(1–4 szénatomos)alkil-amino-csoport, (2–6 szénatomos)alkenil-amino-csoport, nitro-fenil-hidrazino-csoport, (1–4 szénatomos)alkil-szulfonil-amino-csoport, (k) vagy (l) képletű csoport, vagy nitrogénatomján adott esetben 1–3 szénatomos alkilcsoporttal, vagy a gyűrűben adott esetben trifluor-metil-csoporttal, 1–4 szénatomos alkil-csoporttal, 1–4 szénatomos alkoxicsopót, 1–4 szénatomos alkoxicsopót és/vagy halogénatommal szubsztituált anilincsoport – előállítására, racém elegy, vagy legalább részben rezolvált enantiomerjeik formájában azzal jellemezve, hogy (a) egy (III) általános képletű 1,2-difluor-benzol-származékot – a

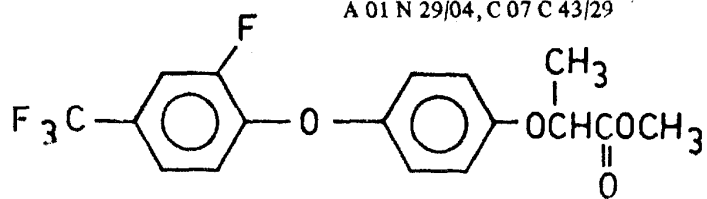
képletben X jelentése a tárgyi körben megadott – egy (IV) általános képletű hidroxifenoxi-származék – a képletben Z jelentése (a) általános képletű csoport, ahol R jelentése a tárgyi körben megadott – alkálifém- vagy alkáliföldfém-sójával reagáltatjuk, vagy (b) az olyan (II d) általános képletű vegyületek előállítására, amelyek képletében X jelentése klór- vagy brómatom és R jelentése a tárgyi körben megadott – egy (V) általános képletű fenoxi-fenol – a képletben R' jelentése klór- vagy brómatom – alkálifém vagy alkáliföldfém-sóját egy (VI) általános képletű halogénvegyülettel – a képletben Z jelentése a fent megadott és hal jelentése halogénatom – reagáltatjuk, és kívánt esetben i) egy kapott, R helyén 1–8 szénatomos alkoxicsopót tartalmazó (II d) általános képletű vegyületet R helyén hidroxilcsoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyülettel hidrolizálunk, vagy R helyén hidrogénatomot tartalmazó (II d) általános képletű vegyülettel redukálunk, vagy ii) egy kapott, R helyén hidroxilcsoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyületet halogénezőszerszerrel reagáltatunk, és a kapott savhalogénidet az R helyén 1–8 szénatomos alkoxi-, (1–4 szénatomos)alkoxi-(1–4 szénatomos)alkil-, 2–6 szénatomos alkenil-oxi-, 2–6 szénatomos alkinil-oxi-, di(1–4 szénatomos)alkil-amino-(1–4 szénatomos)alkoxi-, 3–6 szénatomos cikloalkil-oxi-, (1–4 szénatomos)alkil-fenoxi- vagy fenil-tio-csoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyületek előállítására egy R–H általános képletű alkohollal – a képletben R jelentése a fenti – reagáltatjuk, vagy az R helyén aminocsoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyületek előállítására ammóniával reagáltatjuk, vagy az R helyén (1–4 szénatomos)alkil-amino-, di(1–4 szénatomos)alkil-amino-csoportot, (k) vagy (l) általános képletű csoportot, 2–6 szénatomos alkenil-amino-csoportot vagy nitrogénatomján adott esetben 1–3 szénatomos alkilcsoporttal vagy a gyűrűben adott esetben trifluor-metil-, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxicsopót és/vagy halogénatommal szubsztituált anilincsoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyületek előállítására egy R–H általános képletű aminnal – a képletben R jelentése a fent megadott – reagáltatjuk, vagy az R helyén nitro-fenil-hidrazino-csoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyületek előállítására nitro-fenil-hidrazinnal reagáltatjuk, vagy az R helyén (1–4 szénatomos)alkil-szulfonil-amino-csoportot tartalmazó (II d) általános képletű vegyületek előállítására 1–4 szénatomos alkil-szulfonamiddal reagáltatjuk, és a fenti eljárások bármelyikével racém elegy formájában kapott (II d) általános képletű vegyületet kívánt esetben ismert módon tiszta enantiomerjeire rezolváljuk.

20 rajz

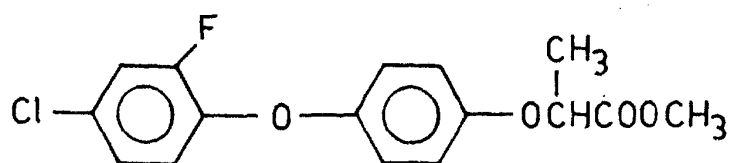
Kiadja: Országos Találmányi Hivatal
Felelős kiadó: Himer Zoltán o.v.

KÓDEX

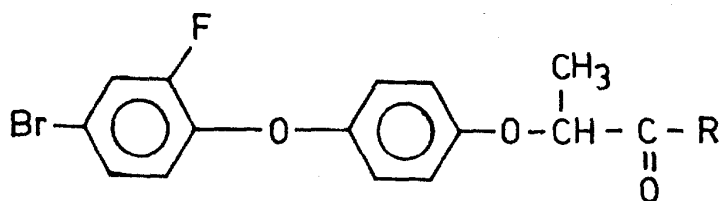
196.689
 Nemzetközi osztályjelzet: A 01 N 39/02,
 A 01 N 29/04, C 07 C 43/29



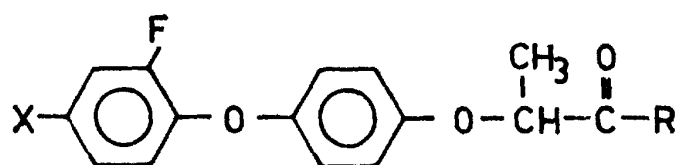
(II a)



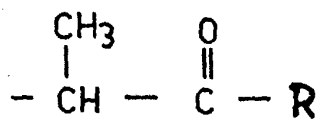
(II b)



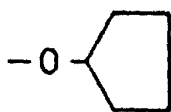
(II c)



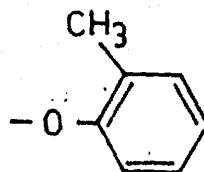
(II d)



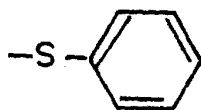
(a)



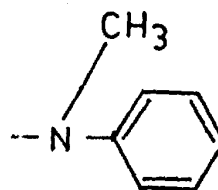
(c)



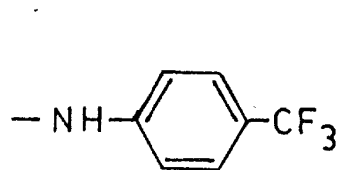
(d)



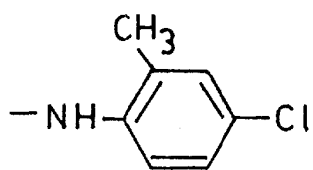
(e)



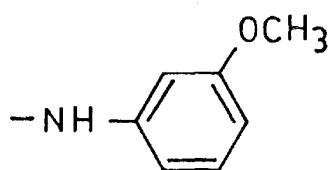
(f)



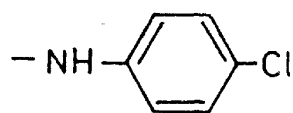
(g)



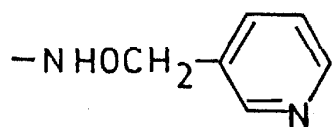
(h)



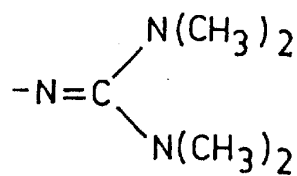
(i)



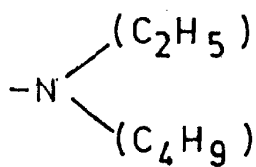
(j)



(k)

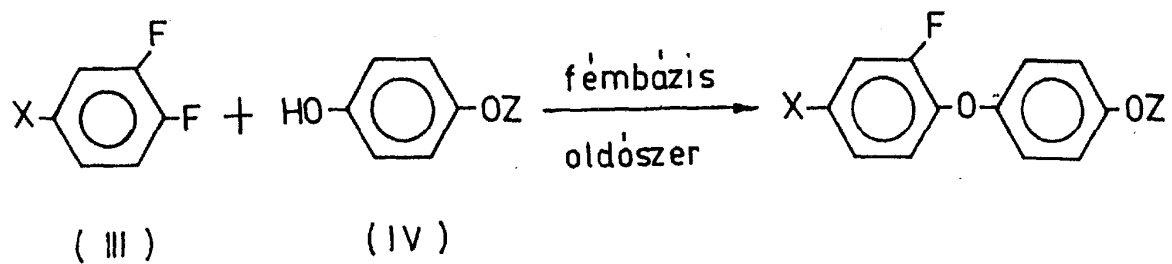


(l)

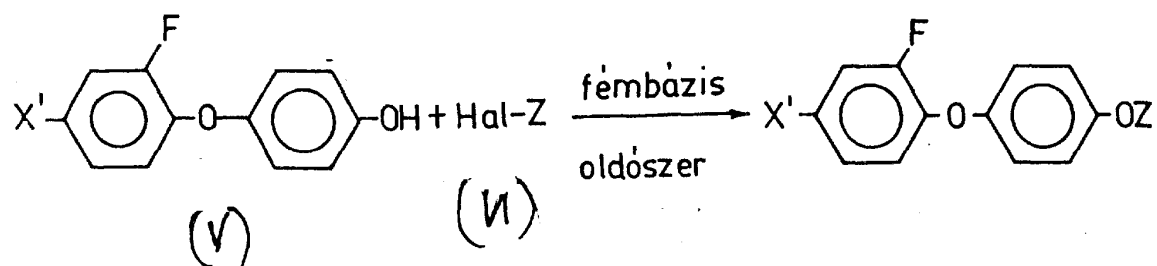


(m)

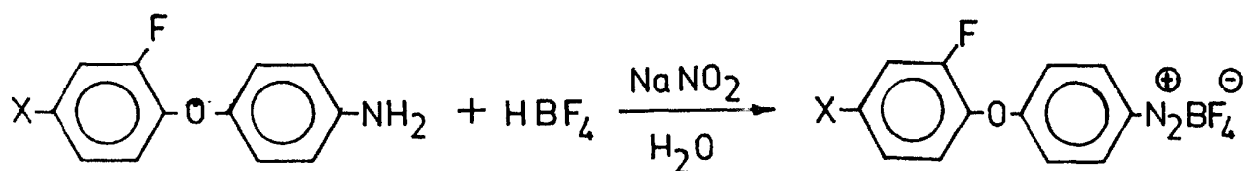
A) reakcióvázlat



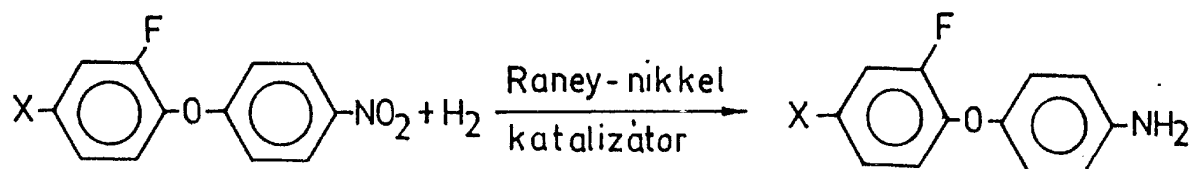
B) reakcióvázlat



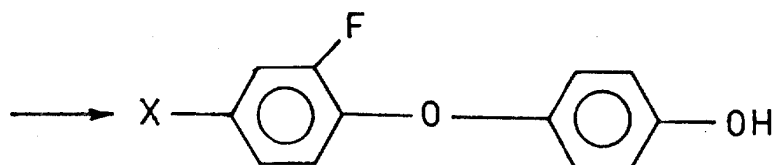
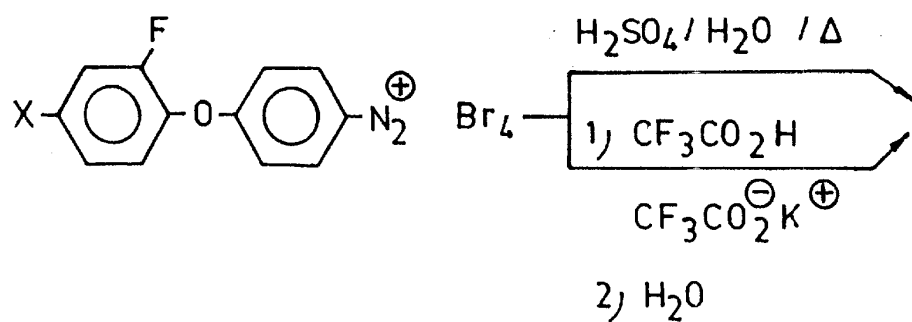
D) reakcióvázlat



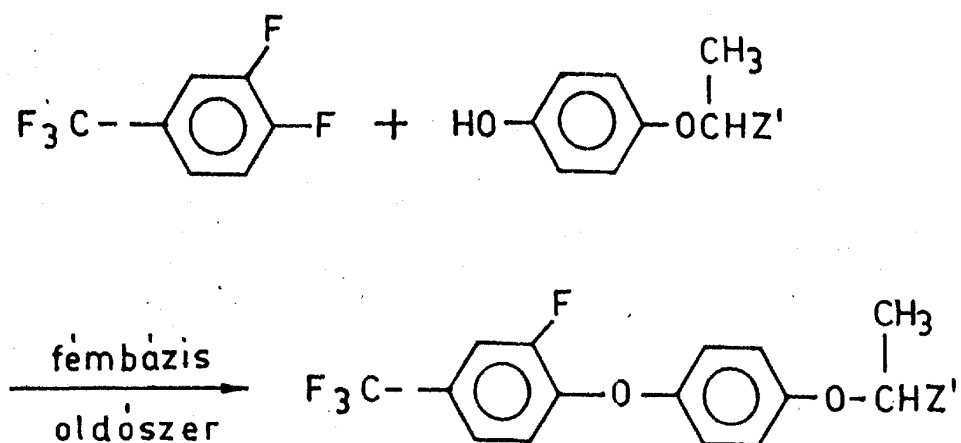
C_j reakcióvázlat



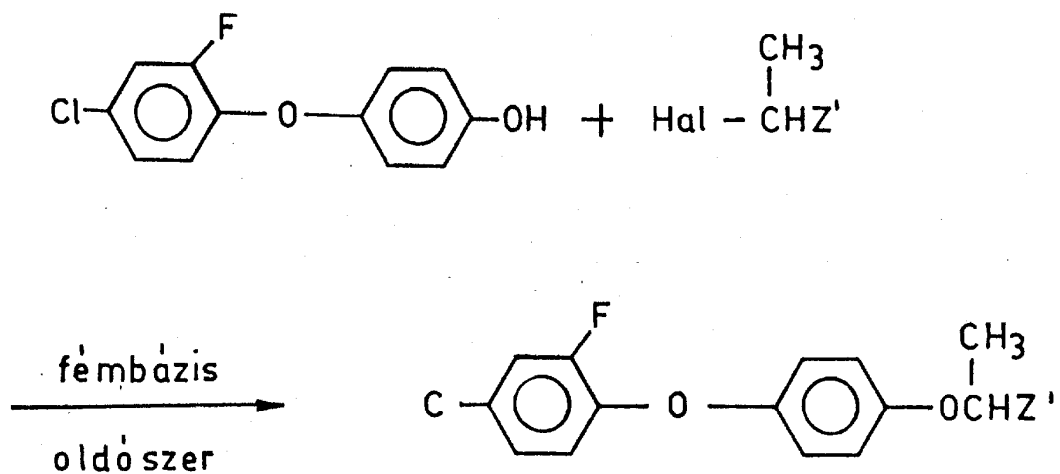
E_j reakcióvázlat



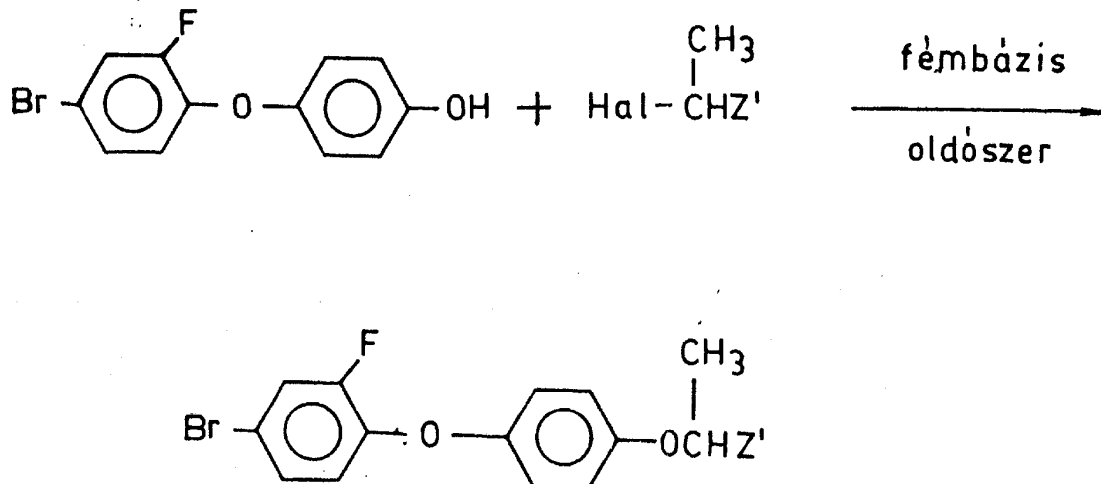
F_j reakcióvázlat



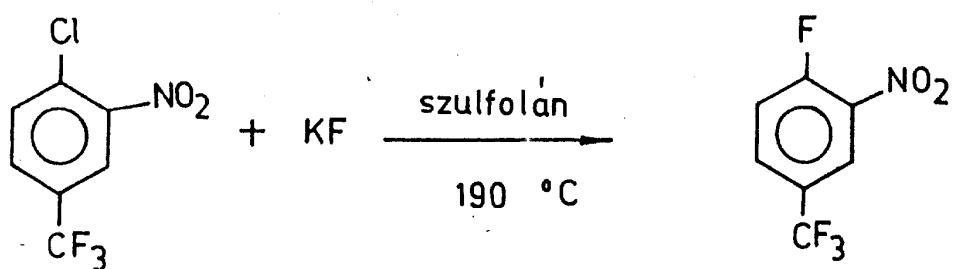
G_j reakcióvázlat



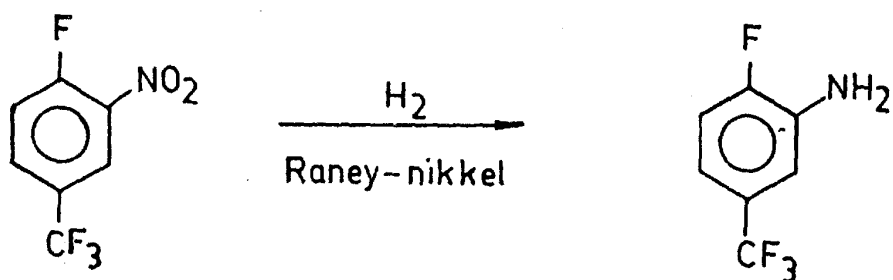
H₂ reakcióvázlat



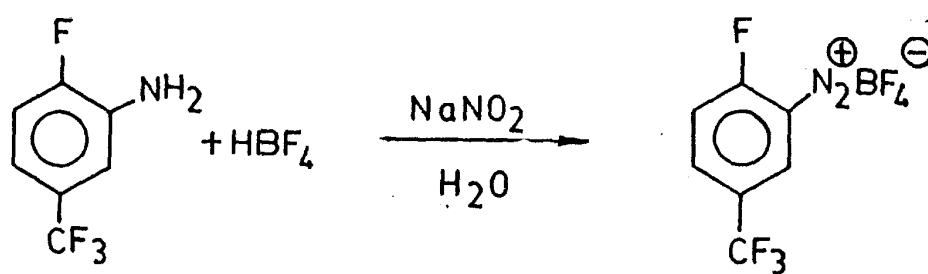
1) reakcióvázlat



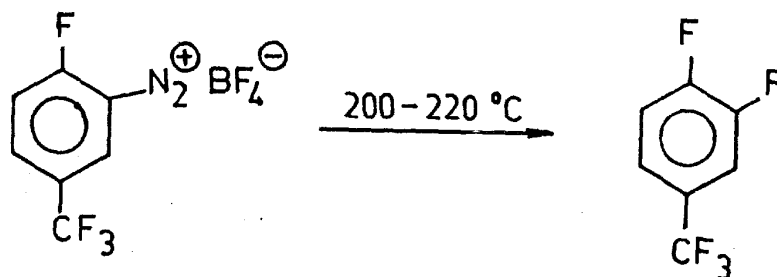
2) reakcióvázlat



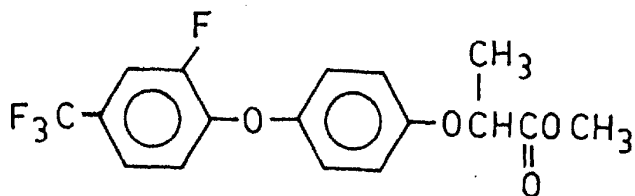
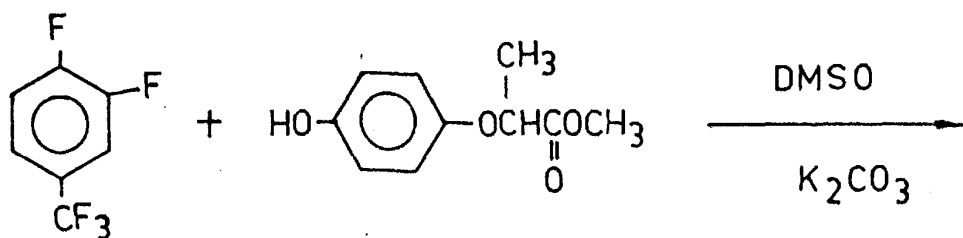
3) reakcióvázlat



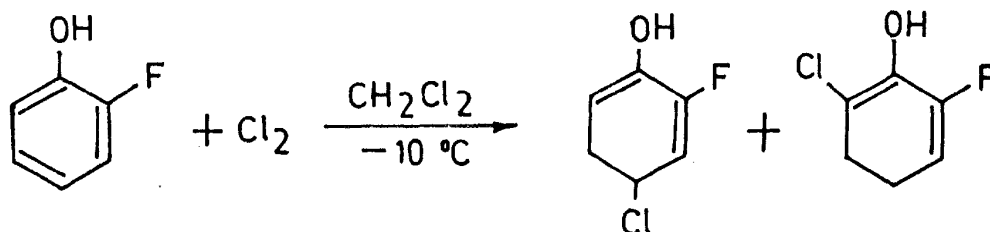
4) reakcióvázlat



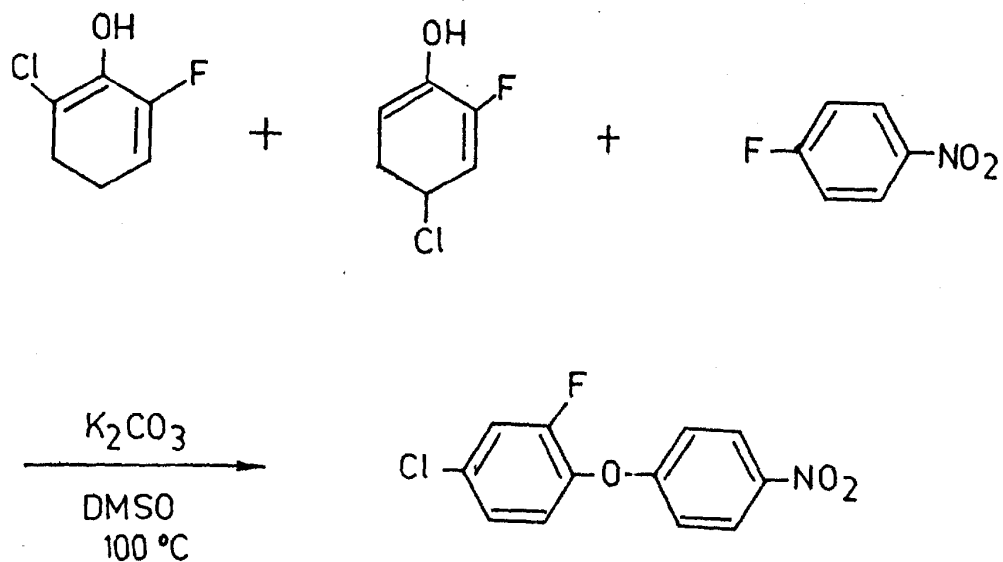
5, reakcióvázlat



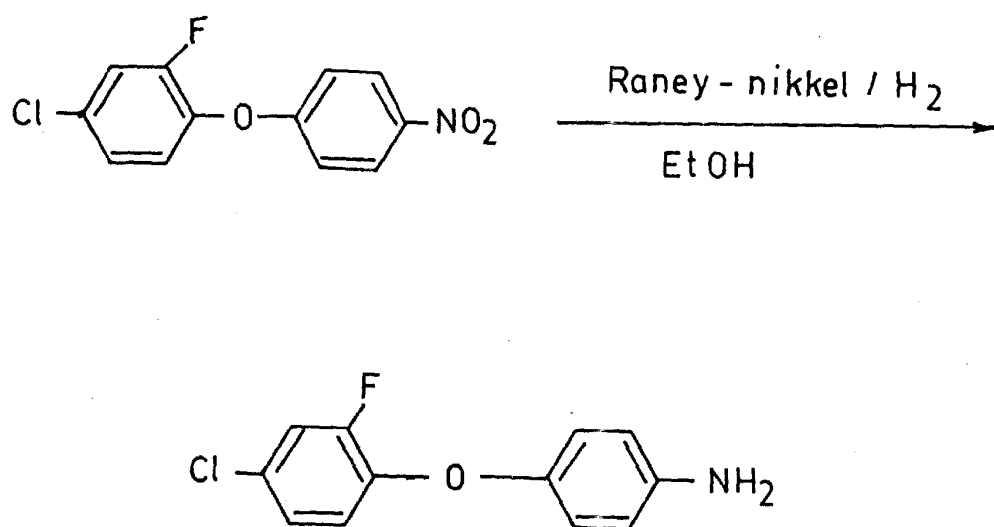
6, reakcióvázlat



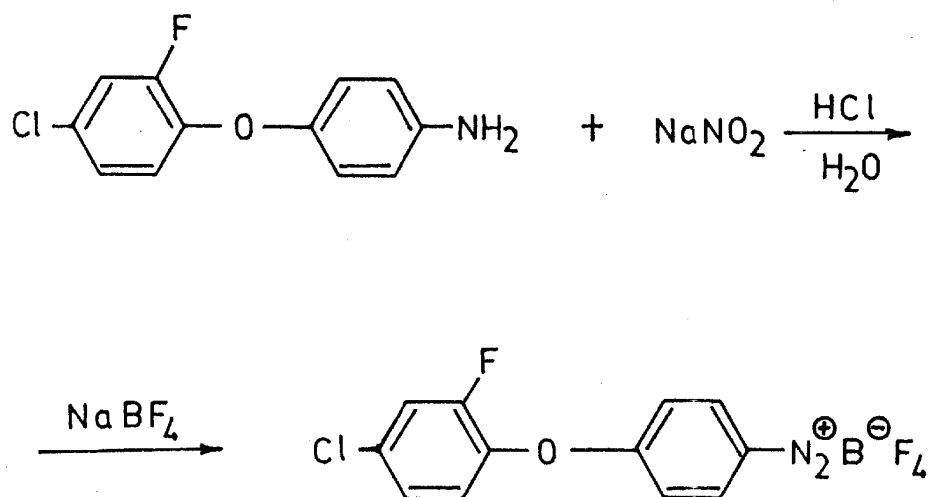
7, reakcióvázlat



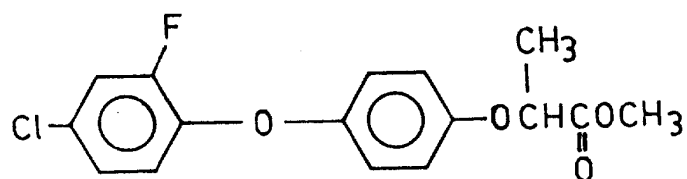
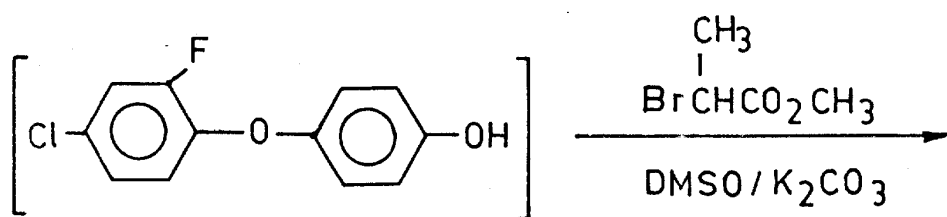
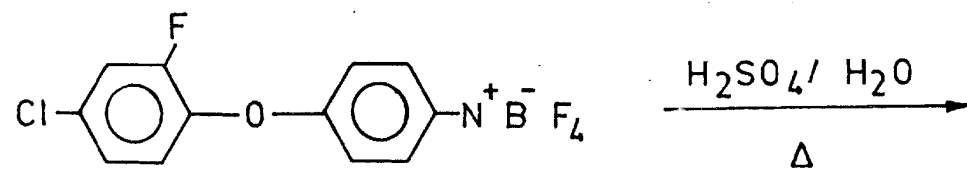
8, reakcióvázlat



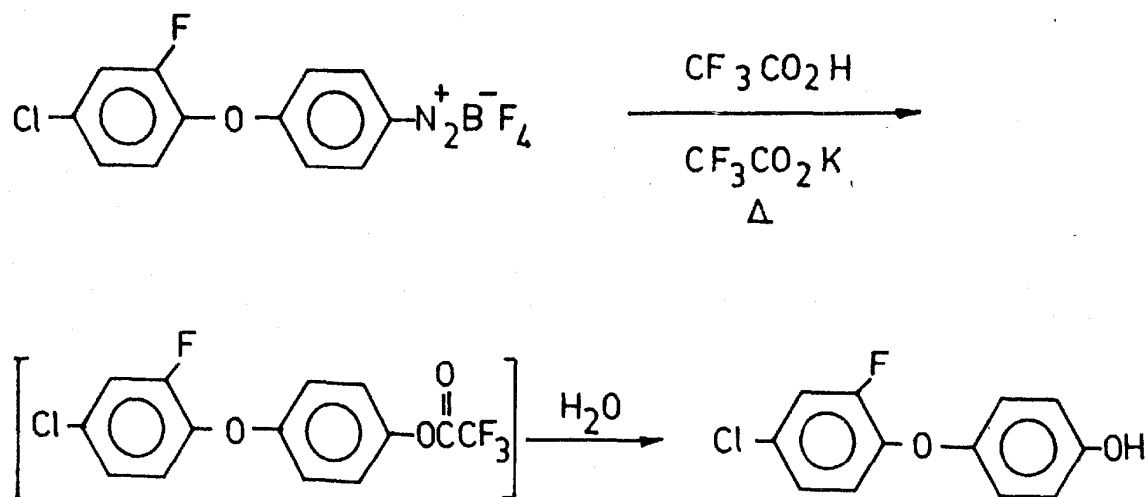
9, reakcióvázlat



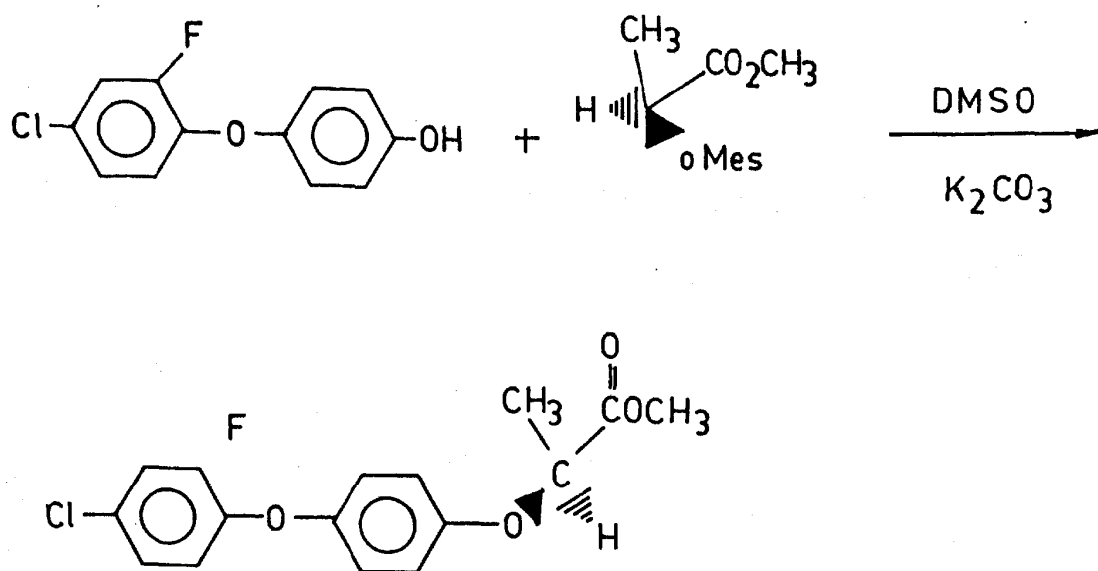
10, reakcióvázlat



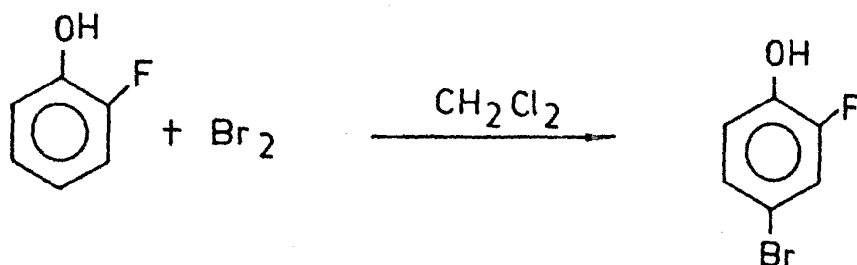
11) reakcióvázlat



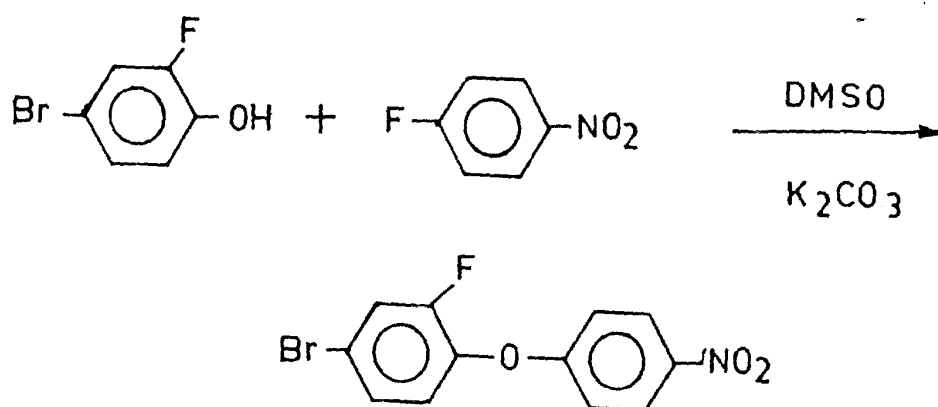
12) reakcióvázlat



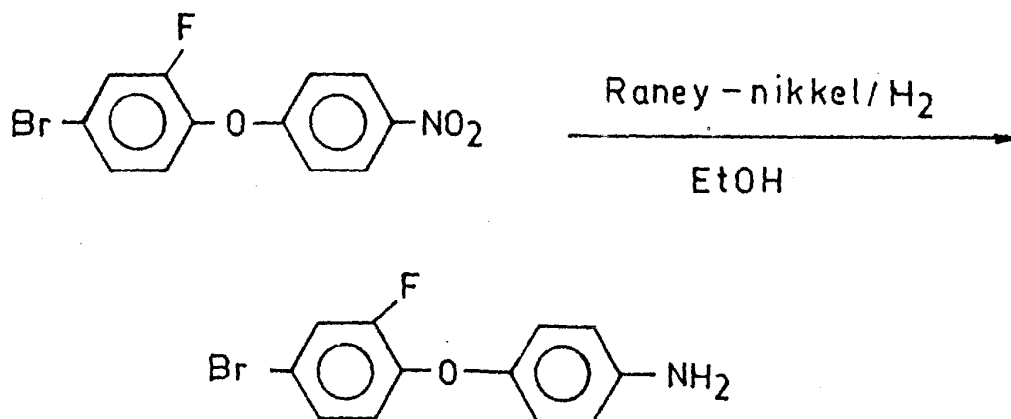
13) reakcióvázlat



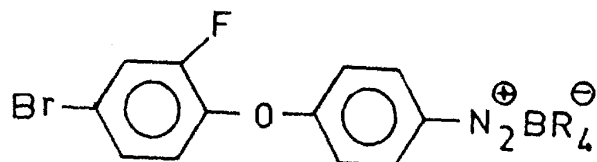
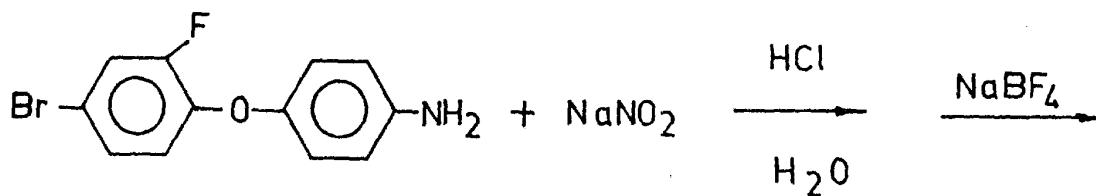
14) reakcióvázlat



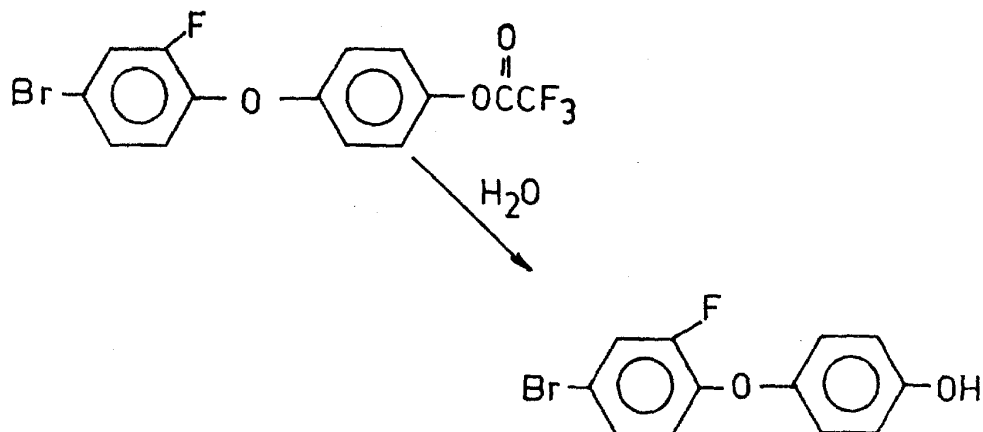
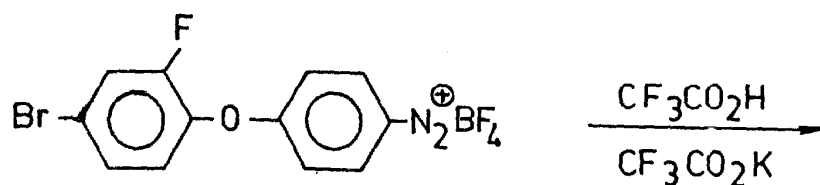
15) reakcióvázlat



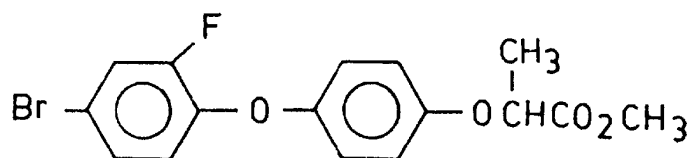
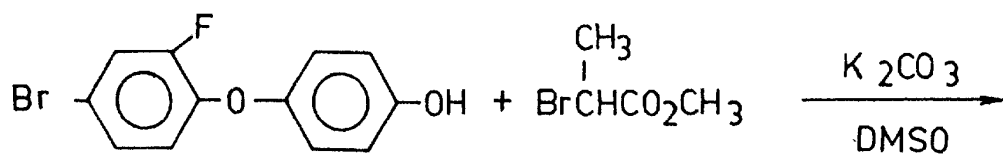
16) reakcióvázlat



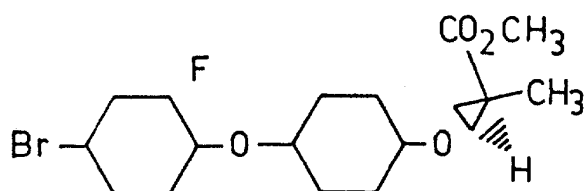
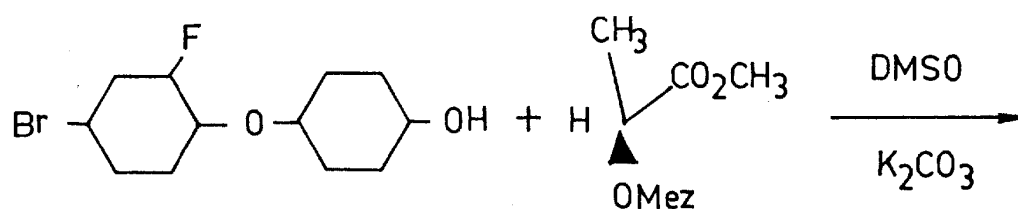
17) reakcióvázlat



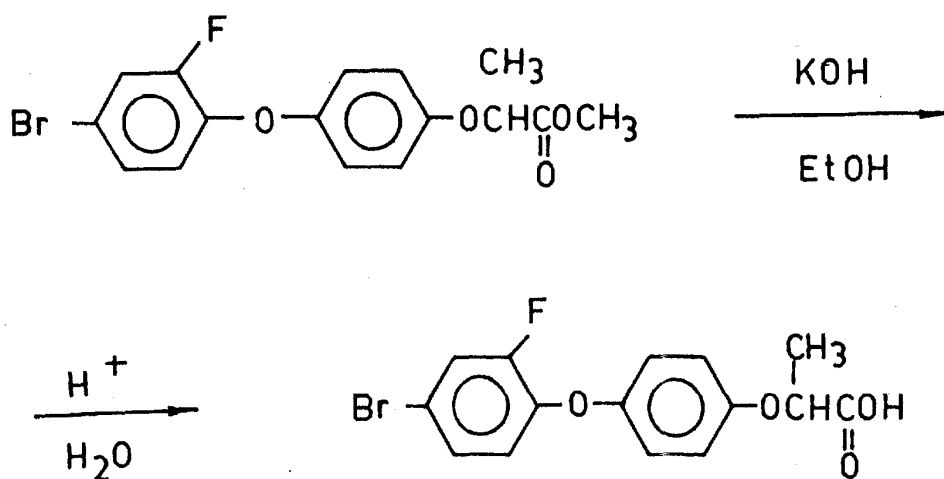
18, reakcióvázlat



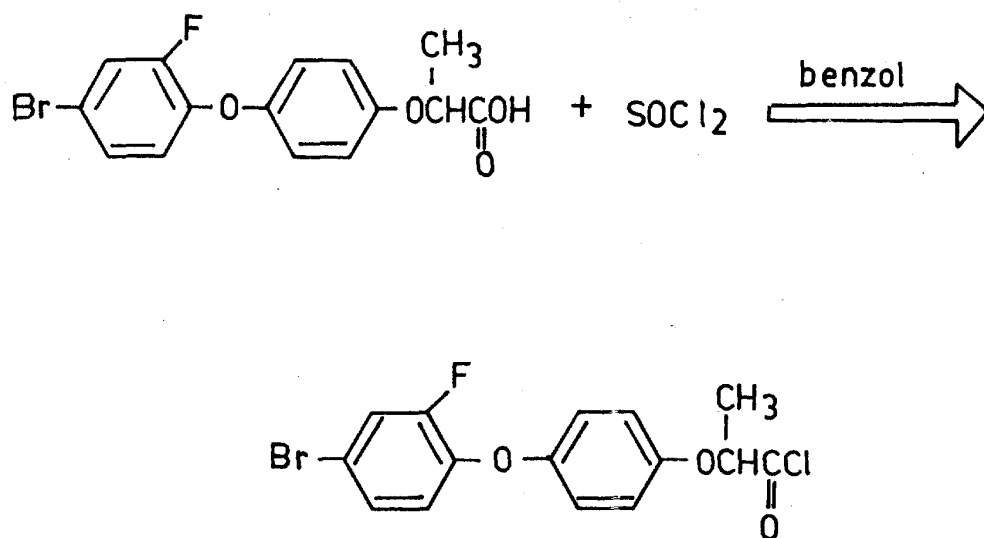
19, v reakcióvázlat



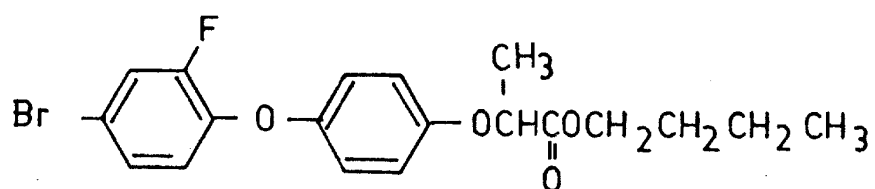
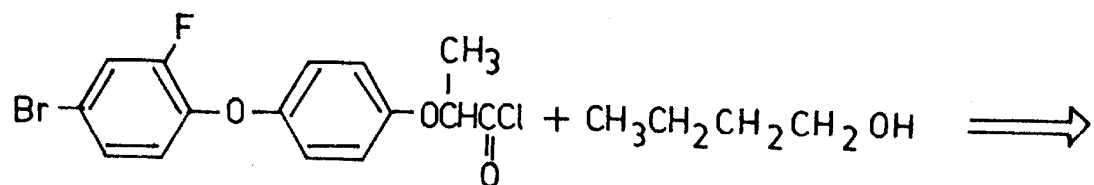
20, reakcióvázlat



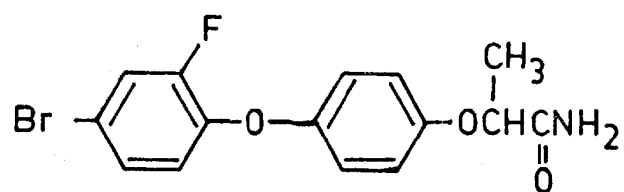
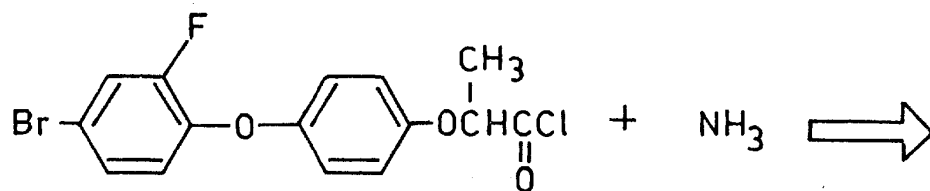
21, reakcióvázlat



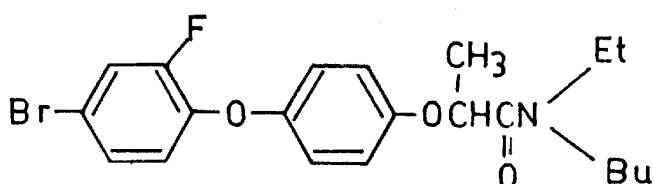
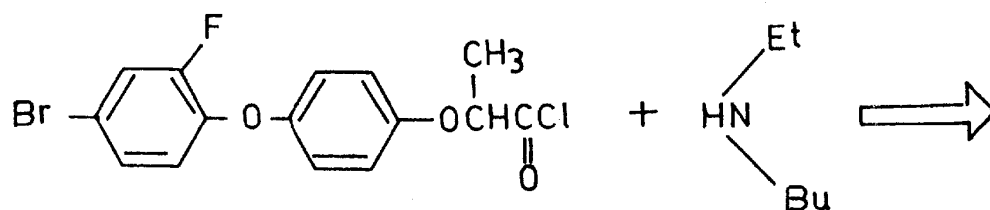
22, reakcióvázlat



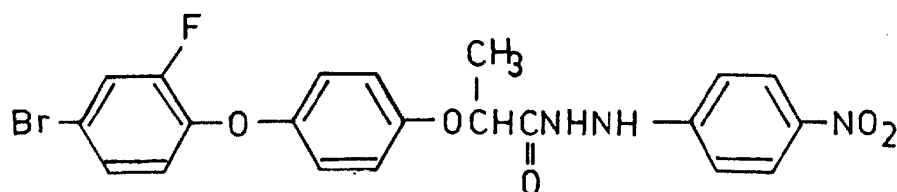
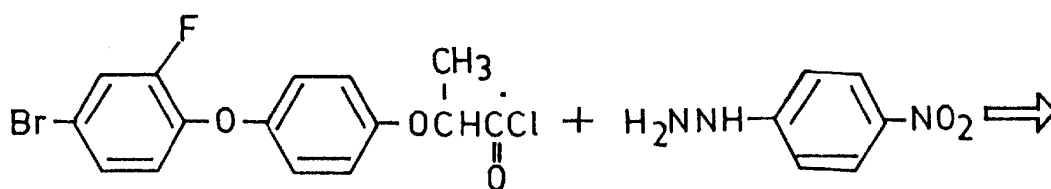
23, reakcióvázlat



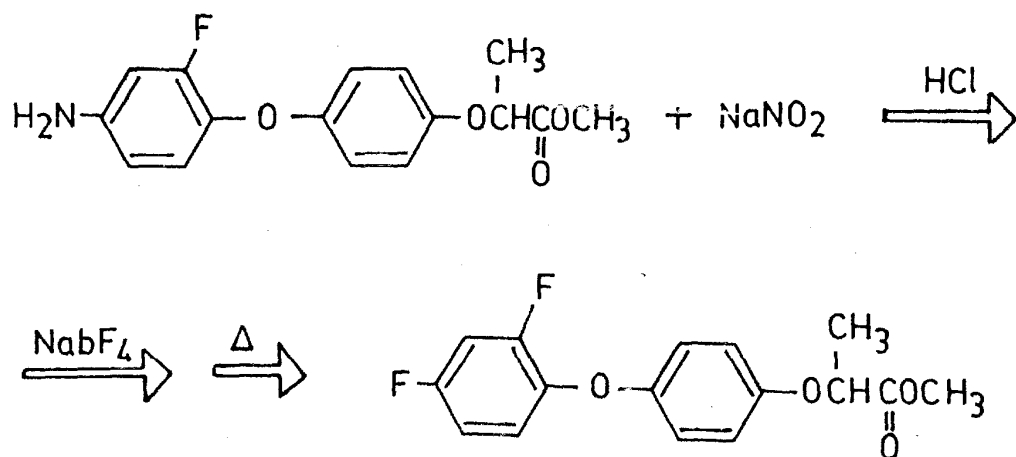
24, reakcióvázlat



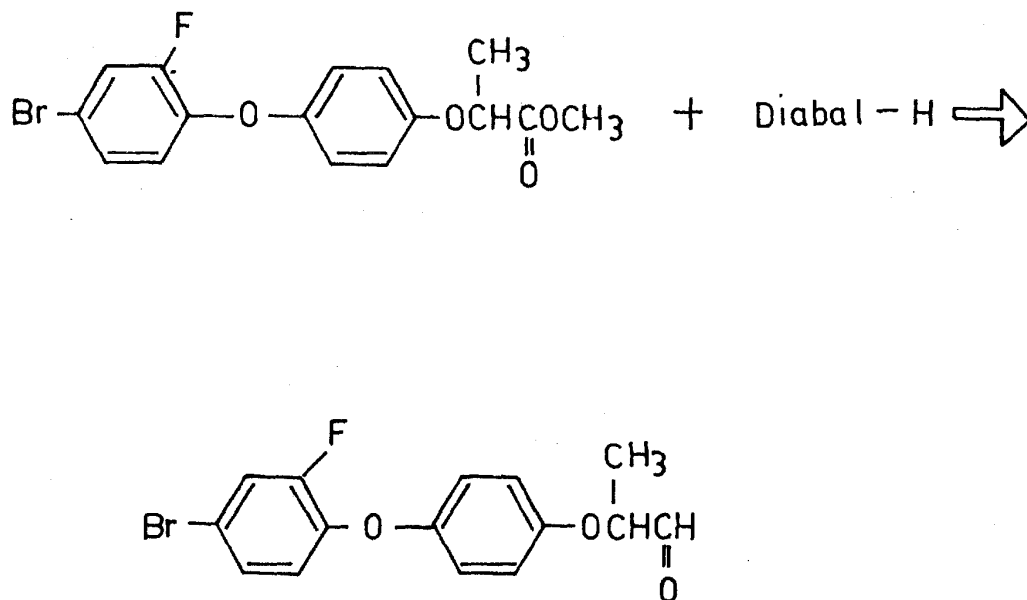
25, reakcióvázlat



26, reakcióvázlat



27, reakcióvázlat



29) reakcióvázlat

